

Том 97, Номер 7

ISSN 0044-4537

Июль 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 7, 2023

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Инициирование искусственной радиоактивности примесных элементов
в свинцовом катоде в условиях тлеющего разряда

С. Ф. Тимашев, И. Б. Савватимова, С. С. Потешин, С. М. Рындя, Н. И. Каргин 915

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$:
эксперимент и термодинамическое моделирование

Е. В. Белова, А. С. Капелюшников, А. Л. Восков 925

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

О влиянии природы растворителя на образование катионов ферроцена
при протонировании ацетил- и 1,1'-диацетилферроцена хлорной кислотой
и их окислении йодом

В. М. Фомин, Н. Н. Шуклина 932

Особенности деструкции окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфирина
под влиянием азотсодержащих органических оснований в диметилсульфоксиде

О. А. Петров, М. С. Макаров 938

Влияние хитозана на электронное состояние и распределение родия
на поверхности цеолитного катализатора по данным ИК-спектроскопии
адсорбированного монооксида углерода

М. И. Шилина, Т. К. Обухова, Т. И. Батова, Н. В. Колесниченко 944

Fe- и Cu-Zn-содержащие катализаторы на основе природных алюмосиликатных
нанотрубок и цеолита H-ZSM-5 в гидрировании углекислого газа

*Е. М. Смирнова, Н. Д. Евдокименко, М. В. Решетина, Н. Р. Демикова,
А. Л. Кустов, С. Ф. Дунаев, В. А. Винокуров, А. П. Глотов* 952

Катализ реакции Абрамова в условиях микроволновой активации

*Р. Р. Давлетшин, А. Н. Седов, Н. В. Давлетшина, К. А. Изшин,
А. П. Федонин, А. Р. Осогосток, Р. А. Черкасов* 960

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость в тройной водно-солевой системе $\text{GdCl}_3-\text{TbCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C

*Н. А. Чарыков, А. А. Гурьева, В. П. Герман, В. А. Кескинов, А. В. Румянцев,
К. Н. Семенов, Н. А. Куленова, М. А. Саденова, Л. В. Шушкевич,
Д. Г. Летенко, М. Ю. Матузенко* 965

Электрохимическое поведение золотого электрода в водном растворе
калиевой соли мостикового 1,2,4,5-тетраоксана

*М. В. Поляков, М. Д. Веденяпина, А. М. Скудин, И. А. Яременко,
П. С. Радулов, В. В. Кузнецов* 972

Фотохимическое окисление гексацианоферратов в водных растворах

Б. А. Цыбикова, А. А. Батоева, М. Р. Сизых, Д. Г. Асеев 980

Электропроводность и процессы ионной ассоциации
в растворах тетраалкиламмониевых ионных жидкостей в ацетонитриле

О. Е. Журавлев, И. И. Лебедев, Г. С. Юлмасов 989

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Аценафто[1,2-*k*]флуорантен: роль трансформации углеродного каркаса для настройки электронных свойств

В. А. Броцман, Н. С. Луконина, А. В. Рыбальченко, М. П. Косая, И. Н. Иоффе, К. А. Лысенко, Л. Н. Сидоров, С. А. Пшеничнюк, Н. Л. Асфандиаров, А. А. Горюнков 996

Анализ структурной перестройки активного слоя мембран УАМ-50 и УАМ-100 в процессе ультрафильтрационного разделения растворов ПАВ

С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, И. В. Хорохорина, М. И. Михайлин, Э. Ю. Яновская, К. К. Полянский 1011

Резонансный захват электронов молекулами урацила, цитозина и их 5-метил- и 5-гидроксиметилпроизводных

М. В. Муфтахов, Р. Ф. Туктаров 1019

Теоретическое описание релятивистских термов атома водорода в магнитном поле: вариационный подход в базисе водородоподобных спиноров

Г. К. Озеров, А. А. Бодунов, Д. С. Безруков 1032

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Механизм формирования наноразмерных оксидов в среде сверхкритического флюида CO₂

Д. В. Голубев, А. С. Сигов, А. И. Колобанов, В. В. Фомичев 1038

Фотокаталитическая активность модифицированного ванадием, цирконием, гафнием диоксида титана

Е. И. Костылева, А. Н. Новиков, Т. А. Ильина, Н. А. Дедов, И. А. Шукина 1045

Кристаллизация магнитных наночастиц оксидов железа при химическом синтезе из растворов солей железа под воздействием ультразвука

А. М. Николаев, А. С. Коваленко, К. В. Фролов, Г. П. Копица, А. Е. Баранчиков, О. А. Шилова 1050

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Кластерный вариационный метод для пространственно распределенных неоднородных систем

Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин 1056

Поверхностное натяжение плоской границы раздела паро-жидкостной системы на двумерной квадратной решетке

Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин 1064

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Равновесие жидкость—пар в системе толуол—метанол—бромид *N*-октилхинолиния

А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин, А. А. Таразанов, С. О. Шорникова, М. А. Феофанова 1073

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ
ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124

ИНИЦИИРОВАНИЕ ИСКУССТВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ
ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СВИНЦОВОМ КАТОДЕ В УСЛОВИЯХ
ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

© 2023 г. С. Ф. Тимашев^а, И. Б. Савватимова^а, С. С. Потешин^а, С. М. Рындя^{а,*}, Н. И. Каргин^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*e-mail: serget@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2022 г.

После доработки 04.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Показана возможность инициирования в Pb-катоде при тлеющем разряде в низкотемпературной дейтерий-содержащей неравновесной плазме ядерно-химических процессов, приводящих к существенному (в разы) уменьшению содержания изотопов одних примесных элементов (конкретно, Zn) и возрастанию других (конкретно, W, Fe, Mn и Al). Такие процессы могут быть поняты при введении представлений о существовании в ядерной материи метастабильных ненуклонных возбуждений “внутренней встряски” (*isu*-состояния), образующихся при иницирующих воздействиях на ядра электронов с высокой (по “химическим” масштабам) кинетической энергией $E_e \sim 3\text{--}5$ эВ.

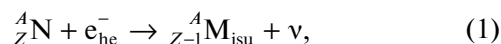
Ключевые слова: ядерно-химические процессы, низкотемпературная дейтерий-содержащая неравновесная плазма, искусственная радиоактивность, метастабильные ненуклонные возбуждения ядерной материи

DOI: 10.31857/S0044453723070282, EDN: SOOTWO

В работе [1] было показано, что при воздействии потоков неравновесной низкотемпературной дейтеро- и протий-содержащей плазмы тлеющего разряда на металлические катоды иницируется искусственная радиоактивность исходно нерадиоактивных изотопов, входящих в состав катодов. В частности, под воздействием в течение 40 часов потоков дейтеро-содержащей плазмы на Pd-катод содержание в нем примесных изотопов Pb и Pt с исходных величин ~ 0.5 ат. % уменьшалось на 2 порядка и более для изотопов Pb, и примерно в три раза — для примесных изотопов Pt. При этом фиксировались относительно небольшие ($\sim 1\text{--}2\%$) изменения массовых долей изотопов указанных примесных элементов. Наиболее показательный пример фиксируемых изменений — образование в Pd-катоде при воздействии дейтерий-содержащей плазмы стабильных изотопов W, содержание которых в исходных образцах Pd-катада было на уровне фона. Согласно данным масс-спектрометрического анализа (использовался прибор ICP MS для изотопного и элементного анализа ELAN DRC-е с установкой лазерной абляции UP-213), вольфрам в Pd-катоде продуцировался в количестве, сопоставимом с количеством убывших изотопов Pb и Pt, если ориентироваться на числа импульсов, соответ-

ствующие изотопам для каждого из указанных элементов — Pb, Pt и W.

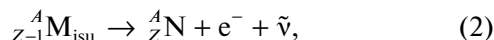
Для понимания полученных результатов были введены новые для ядерной физики представления о возможности существования в ядерной материи ненуклонных метастабильных возбуждений, иницированных взаимодействием с ядрами электронов высоких (по химическим масштабам) энергий $E_e \sim 3\text{--}5$ эВ [2–4]. Полагалось, что если исходное ядро ${}^A_Z\text{N}$ (Z и A — порядковый номер и массовое число ядра N соответственно) не претерпевает К-захват, то взаимодействие электрона указанных энергий с приповерхностной областью ядра приводит к испусканию нейтрино и образованию векторного W^- бозона, при взаимодействии которого с u -кварком одного из протонов ядерной материи образуется d -кварк, но нейтрон при этом в ядерной материи не образуется из-за дефицита массы для такого изотопа. Поэтому нуклонная структура ядра M, образующегося при таком процессе:



локально нарушена, и ядро M оказывается в метастабильном состоянии “внутренней встряски” (“inner shake-up” или *isu*-состояние). Нижний

индекс при записи электрона в левой части (1) указывает (high energy) на активируемый характер этой стадии процесса, а нижний индекс в обозначении ядра в правой части соотношения (1) указывает на его метастабильное состояние.

Последующий релаксационный распад такого ядра (эти ядра определяются как β -ядра):



как и реакция (1), определяется слабыми ядерными взаимодействиями [2–4]. По этой причине общий процесс рассматриваемого инициирования ядра и последующего β -распада ядра в isu-состоянии представляет собой неупругое рассеяние электрона на ядре по каналу слабого взаимодействия с испусканием нейтрино-антинейтринной пары. Энергетический порог такого процесса составляет 0.3 эВ [5]. Именно с последней величиной связаны указанные величины E_e кинетической энергии электронов в неравновесной низкотемпературной плазме, достаточные для реализации рассматриваемых в [1–4] ядерно-химических превращений или низкоэнергетических ядерных реакций (Low Energy Nuclear Reactions, LENR), как такие процессы часто определяют [6–10]. При повышении кинетической энергии электронов выше указанных значений вероятность инициирования рассматриваемых ядерно-химических процессов уменьшается из-за преимущественных потерь энергии электронов в плазме на процессы ионизации атомов и ионов.

Хорошо известно, что для ядерных реакций, иницируемых протонами или α -частицами, требуются кинетические энергии этих частиц, на 6 порядков превышающих энергии E_e электронов в неравновесной низкотемпературной плазме, что связано с необходимостью для преодоления возникающих кулоновских барьеров протонами и α -частицами. Именно введение представлений о существовании нуклонных метастабильных возбуждений в ядерной материи является основой для понимания физической сущности ядерно-химических превращений в условиях протий-или дейтерий-содержащей плазмы тлеющего разряда, когда реализуется более мягкий вариант контролируемого воздействия на состояние ядерной материи и ядерные процессы. Действительно, при взаимодействии высокоэнергетических электронов с протонами ${}^1_1\text{H}$, дейтронами ${}^2_1\text{H}$ или ядрами трития ${}^3_1\text{H}$ образуются, в соответствии с (1), простейшие β -ядра, каковыми являются β -нейтрон ${}^1_{\text{isu}}n$, β -динейтрон ${}^2_{\text{isu}}n$ и β -тритон ${}^3_{\text{isu}}n$, а для таких ядер какие-либо барьеры отсутствуют. Поскольку массы ядер ${}^1_{\text{isu}}n$, ${}^2_{\text{isu}}n$ и ${}^3_{\text{isu}}n$ равны, соответственно, массам атомов протия, дейтерия и трития, то их дефекты масс принимают-

ся равными $\Delta_1 = 7.289$ МэВ, $\Delta_2 = 13.136$ МэВ и $\Delta_3 = 14.950$ МэВ, соответственно. При этом массы ядер ${}^1_{\text{isu}}n$, ${}^2_{\text{isu}}n$ и ${}^3_{\text{isu}}n$ принимаются равными массам соответствующих атомов H-1, H-2 и H-3 (см., например, табл. 2 в [11]). Более того, в соответствии с экспериментальными результатами работы [1], составные “материнские” ядра, образующиеся при слиянии ядер ${}^1_{\text{isu}}n$, ${}^2_{\text{isu}}n$ и ${}^3_{\text{isu}}n$ с рассматриваемыми ядрами-мишенями, тоже оказываются β -ядрами в разбалансированном isu-состоянии с потерей устойчивости. Динамика распада таких ядер высоко специфична. И именно вследствие нарушения нуклонной структуры релаксационная перестройка ядерной материи таких материнских ядер в процессе образования продуктов ядерных превращений сопровождается не путем испускания гамма-квантов, как это имеет место при протон-нейтронной организации ядерной материи, а при определяющей роли слабых ядерных взаимодействиях – путем испускания нейтрино-антинейтринных пар, или UR-СА-процесса Гамова–Шёнберга [12]. Поэтому такие ядерные процессы оказываются безопасными для окружения.

Задача данной работы изначально состояла в уточнении механизма одного из наблюдаемых в работе [1] феноменов – образования изотопов W в Pd-катоде, содержащем примесные элементы Pb и Pt, при воздействии на него дейтерий-содержащих потоков низкотемпературной неравновесной плазмы тлеющего разряда. С этой целью планировалось исследование изменения изотопного состава Pb-катада, прошедшего 44-часовую обработку в условиях тлеющего разряда. Однако при выполнении данного исследования выяснилось, что примесные изотопы Zn, содержащиеся в исходном Pb-катоде, в условиях плазменной обработки также могли активироваться и продуцировать радиоактивные элементы. Естественно, пройти мимо возможности расширить исследование феномена искусственной радиоактивности, инициированной в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы тлеющего разряда, авторы не могли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальная установка тлеющего разряда и параметры низкотемпературной дейтерий-содержащей неравновесной плазмы, формирующейся в рабочем объеме установки, описаны в работе [1]. Температура плазмы по газовому компоненту составляла 6000–8000°С. Методика изотопного и элементного анализа Pb-образцов (использовались свинцовые диски диаметром 20 мм и толщиной 1.5 мм) при использовании ICP масс-спектрометра ELAN DRC-e (Perkin Elmer,

Таблица 1. Числа импульсов и соотношения изотопов Pb после обработки на катоде в дейтериевой плазме

A			204	206	207	208
Природное содержание изотопа, %			1.4	24.1	22.1	52.4
Исходный	29-03-22	%	1.3	24.0	21.4	53.3
	Pb-ini #04	Общее число				
		803453654	23584924	432292619	385557379	962018732
Дейтериевая плазма	29-03-22	%	1.3	24.3	21.4	53.0
	Pb-13 scr #08	Общее число				
		1355566001	17932166	329600532	290510717	717522586
	30-05-22	%	1.3	24.4	21.3	53.0
	Pb-13#14	Общее число				
		809235948	10546891	197815546	172369564	428503947
Плазма Обратная сторона	29-03-22	%	1.2	23.9	21.3	53.6
	Pb13- kr 04-07*	Общее число				
		786118180	9781454	187826988	167275095	421234643
	29-03-22	%	1.3	24.3	21.4	53.0
	Pb_13kr#04	Общее число				
		1133647341	15298586	275052937	242570294	600725524
	30-05-22	%	1.3	24.8	21.7	52.2
	Pb-13_ obr#06	Общее число				
		4845119274	65558278	1201194973	1049916590	2528449433
	22-04-22	%	1.3	24.3	21.4	53.0
	Pb-13_ obr#04	Общее число				
		1572723811	21119691	381637096	336280883	833686141

* Усредненные данные по содержанию изотопов для 4-х областей анализа поверхности.

Канада) с установкой лазерной абляции UP-213 (New Wave Research, США) для получения проб элементного состава при сканировании приповерхностных участков исследуемых исходных, а также прошедших плазменную обработку образцов (обычно выбирались участки $6 \times 1 \text{ мм}^2$) также представлена в работе [1]. В ряде случаев элементный и изотопный состав образцов исследовался с обеих сторон — со стороны воздействия плазмы и с противоположной стороны, прямое воздействие на которую со стороны плазмы исключалось. Размер сфокусированного пятна на образце при абляции составлял $\sim 80 \text{ мкм}$, плотность мощности в импульсе $\sim 1\text{--}3 \times 10^9 \text{ Вт/см}^2$.

Помимо исходного изотопного состава Pb как базового элемента и изменений изотопного состава, инициированных потоками неравновесной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда, исследовались изменения изотопного состава ряда примесных элементов. При этом используется двухрежимный (счетный и аналоговый) детектор с автоматическим выбором режима работы с рабочим линейным диапазоном более 9 порядков. Фактически, на выходе представляются таблицы чисел импульсов в секунду, фиксируемых для каждого из определяемых (по задаваем-

мой программе) “массовых чисел” — отношений m_i/Z_i , где m_i и Z_i — масса и заряд i -го иона. Иногда, при числе импульсов более 10^9 — при “зашкаливании” детектора, плотность мощности в импульсе при абляции приходилось уменьшать (до 35–50%). В качестве основных примесных элементов в исходных образцах Pb фиксировались Fe ($\sim 0.1 \text{ ат. \%}$), а также W, Zn, Al и Mg, содержание каждого из которых составляло порядка $\sim 0.01 \text{ ат. \%}$. При этом каждый проводимый анализ состава Pb-образца основывался на результатах статистической обработки 15 последовательных проб, которые формируются при лазерной абляции.

Поскольку задача данного исследования состояла в инициировании искусственной радиоактивности стабильных изотопов, исходное соотношение которых оказывалось близким природным соотношениям (см. ниже приводимые табл. 1–4), то при каждом проводимом анализе состава Pb-образца не возникало проблем идентификации изотопов и установления изменений долей изотопов как до, так и после обработки в тлеющем разряде. Статистические ошибки для значений фиксируемых изотопных соотношений не превышали 0.5% для базового элемента Pb, а для при-

Таблица 2. Числа импульсов и соотношения изотопов ^{184}W в Pb после обработки на катоде в дейтериевой плазме (полагается, что 0.1% общего числа импульсов приходится на изотоп W-180)

A (99.9%*)			182	183	184	186
Природное содержание изотопа, %			26.5	14.3	30.7	28.4
Исходный*		%	25.9	14.1	30.1	29.8
		Общее число				
		114424	29704	16084	34510	34126
	24-03-22 Pb13-#02	%	25.8	14.2	30.7	29.2
		Общее число				
		586906	151475	83518	180130	171783
	29-03-22 Pb13-#04	%	26.3	14.3	30.3	29.0
		Общее число				
		154520	40610	22157	46934	44819
	29-03-22 Pb13-#08	%	25.9	14.3	30.7	29.0
		Общее число				
		2676060	693681	382682	822045	777652
	29-03-22 Pb13- #05	%	26.0	14.1	30.7	29.1
		Общее число				
		674436	175718	95426	207128	196164
	24-03-22 Pb13- #07	%	25.9	14.2	30.7	29.1
		Общее число				
		112817	29229	16051	34711	32826
	24-03-22 Pb- sc#2	%	25.8	14.1	30.6	29.4
		Общее число				
		879093	151266	83308	179919	171569

* Усредненные данные по содержанию изотопов для шести областей анализа поверхности исходного образца

месных элементов варьировались от долей процента до 1–3%.

При этом, однако, числа импульсов в секунду, фиксируемых для изотопов конкретного элемента, могли заметно (до ~50% и более) отличаться, что связывалось не столько с флуктуациями примесного состава образцов, сколько с сильно нестационарным характером создаваемого тлеющего разряда и проявляющимися вследствие этого локальными различиями в степени неравновесности электронов в плазменных потоках, что частично инициируется неизбежной структурной гетерогенностью Pb-образцов. Это демонстрируется, в частности, на рис. 4б работы [1], где показаны интенсивно светящиеся пятна на катоде, указывающие на локальные изменения режима тлеющего разряда с переходом к локальному “коронному” разряду. Отчасти на регистрируемые числа импульсов могли также влиять возможные различия в режимах лазерной абляции при проводимых анализах из-за неизбежных вариаций в составе используемого аргона.

Однако для нашей цели установления возможности инициирования в Pb-катоде в условиях тлеющего разряда ядерных процессов, приводя-

щих, как следует из приводимых ниже табл. 1–4, к существенному (в разы) уменьшению содержания изотопов одних примесных элементов (конкретно Zn) и возрастанию других (конкретно W, Fe, Mn и Al), такие указанные вариации в фиксируемом локальном содержании изотопов примесных элементов не влияли на базовые заключения об изменениях содержания примесных элементов. Для установления элементного и изотопного состава исходного образца Pb, а также образца, прошедшего плазменную обработку в течение 44 ч, проводилось не менее 5–8 анализов по каждому элементу. В представленных таблицах приведены данные по количеству импульсов, фиксируемых при масс-спектрометрическом анализе для разных изотопов при нескольких анализах в разные дни (для иллюстрации фиксируемых разбросов).

Небольшие комментарии к приводимым таблицам. При получении данных табл. 1 по изотопному составу базового элемента Pb в исходном образце необходимо было понизить на 50% мощность лазерных импульсов при абляции из-за “зашкаливания” детектора при фиксации числа импульсов, соответствующих изотопу Pb-208. В то

Таблица 3. Числа импульсов и соотношения изотопов Zn в Pb после обработки на катоде в дейтериевой плазме

A (100%)			64	66	67	68	70
Природное содержание изотопа, %			48.6	27.9	4.1	18.8	0.6
Исходный	29.03-22	%	48.4	28.1	4.5	18.5	0.5
	Pb ini_#03-04	Общее число					
		261344	126598	73300	11836	48395	1215
Дейтериевая плазма	29.03-22	%	55.5	30.6	4.4	9.4	0.1
	Pb13_kr#04	Общее число					
		14383	7981	4398	640	1350	14
	29.03-22	%	45.3	33.2	4.4	17.0	0.1
	Pb13_scr#03	Общее число					
		19663	8911	6524	875	3343	10
	29.03-22	%	56.7	32.0	4.8	6.5	0.1
	Pb13_kr#05	Общее число					
		8373	4748	2677	403	543	2
	30-05-22	%	52.9	15.8	27.2	3.8	0.3
	Pb-13#14	Общее число					
		13248	7004	2098	3603	506	37
Плазма	24-03-22	%	47.3	27.0	4.4	19.9	1.4
	Pb-13 obr#1	Общее число					
Обратная сторона		45332	21471	12232	1995	9016	628
	24-03-22	%	46.7	28.6	4.2	19.7	0.8
	Pb-13 obr#2	Общее число					
		127632	59609	36416	5376	25188	1043

Таблица 4. Числа импульсов и соотношения примесных изотопов в Pb после обработки на катоде в дейтериевой плазме

Pb	Образцы	Mg-24	Al-27	Mn-55	Fe-56	Fe-57
Исходный образец	Pb-ini	194120*	203644*	13392**	1946536**	24267**
Дейтериевая плазма	29-03-22 Pb13scr#08			81237	9160589	221336
	30-05-22 Pb-13 #13	18027	753785	92995	13941725	349821
	30-05-22 Pb-13 #14	10152	776675		12256521	300689
	24-03-22 Pb13_#01			487535	55524676	1295004
	30-05-22 Pb-13_#06	47763	789379		16606463	411169
Плазма Обратная сторона	24-03-22 Pb13 obr#01			377113	49520637	1119953

* Усредненные данные по исходному содержанию изотопов на трех участках поверхности 5-6-7: Pb-ini, 22-04-22_#5-6-7.

** Данные по участку поверхности: Исх край 24.03_Pb-ini.

же время такой проблемы не возникло при получении данных по изотопному составу Pb с “обратной” стороны образца, подвергнутого плазменной обработке, что нашло отражение в существенной (в 2.7 раза) разнице фиксируемого общего числа чисел импульсов изотопов. Естественно было связывать данное различие с большей дефектностью поверхности Pb-образца, подвергаемой плазменной обработке.

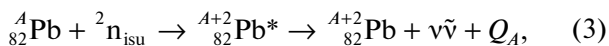
Другой аспект работы связан с обнаружением понижения на порядок и более содержания при-

меси Zn, исходно существовавшей в образцах Pb на уровне ~0.01% примеси (табл. 3). В связи с этим возникает естественный вопрос: какие при уменьшении содержания Zn продуцируются новые элементы (конкретные изотопы), возрастающее содержание которых в образцах Pb после плазменной обработки может стать необходимым аргументом для понимания наблюдаемого феномена. Разработанные в [1] представления о природе инициирования процессов искусственной радиоактивности в условиях дейтерий-содержа-

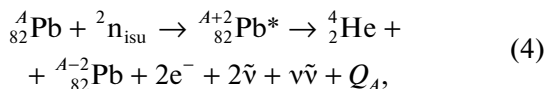
щей низкотемпературной неравновесной плазмы позволили установить возможные совокупности таких изотопов, ориентируясь на данные масс-спектрометрического анализа. Соответствующие данные, как будет видно из последующего, представлены в табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рамках представлений, развитых в [1], при взаимодействии нейтральных ядер ${}^2n_{\text{isu}}$ с ядрами Pb и ядрами примесных элементов происходит слияние ядерной материи этих ядер с формированием составного ядра с нарушенной нуклонной структурой (isu-состояние) в возбужденном состоянии. Общая энергия возникшего ядра перераспределяется по его объему посредством векторных бозонов, инициируя образование нуклонной структуры дочерних ядер и испускание части энергии в виде $\nu\bar{\nu}$ пар в соответствии с законами сохранения энергии и импульса. Естественно, что основные взаимодействия ядер ${}^2n_{\text{isu}}$ происходят с изотопами Pb. Это, прежде всего, процессы взаимных превращений стабильных изотопов (звездочка указывает на возбуждение образующегося составного ядра):



где $A = 204$ и 206 , а величины энергосвободных при образовании изотопов с массовыми числами $A = 204$ и 206 равны, соответственно, $Q_A = 11.81$ и 11.10 МэВ, а также:

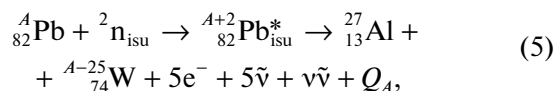


где $A = 206$ и 208 , а величины энергосвободных при образовании изотопов с массовыми числами $A = 204$ и 206 равны, соответственно, $Q_A = 11.93$ и 12.75 МэВ.

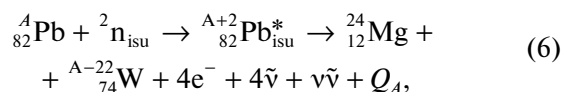
При взаимодействии ядер ${}^2n_{\text{isu}}$ с изотопами Pb могут продуцироваться и новые элементы. Прежде всего, это изотопы W, рождение которых было обнаружено в работе [1], где образование изотопов W связывалось с инициируемым распадом примесных изотопов Pb и Pt. Поскольку в условиях воздействия потоков низкотемпературной дейтерий-содержащей неравновесной плазмы на Pb-катод образования изотопов Pt не зафиксировано, естественно было представить ядерно-химический процесс непосредственного образования изотопов W при инициировании изотопов Pb. При этом следует обратить внимание (см. табл. 2) на фиксируемую неоднородность содержания изотопов W, образующихся в образце Pb как катоде после длительной обработки в условиях тлеющего разряда. Наряду с зонами анализа

приповерхностной области образца (участки “29-03_Pb13_kr#05”, “24-03_Pb13_kr_sc2”, “12-05_Pb13#11”), на которых содержание изотопов W превосходит исходное (до плазменной обработки) содержание таких изотопов от 6 до 28 раз, имеются участки (“24-03_Pb13_kr_#07”, “12-05_Pb13kr#04”), на которых содержание изотопов W практически не изменилось после обработки в плазме. Как отмечалось выше, такую неоднородность по образцу естественно связывать с формирующейся при плазменной обработке структурной гетерогенностью образца, в частности, в области границы образца с молибденовым держателем, экранирующим часть Pb-образца. На последнее указывает формирование локальных областей интенсивного “коронного” разряда на границах зоны разряда. Необходимо также указать, что образование изотопов W было зафиксировано на отдельных небольших участках поверхности с “обратной” стороны образца, причем, в относительно больших количествах (“12-05_Pb13_obr#01”). Как будет показано ниже, последний феномен оказывается крайне важным для понимания природы исследуемого в данной работе механизма ядерных превращений, инициируемых в условиях низкотемпературной дейтерий-содержащей неравновесной плазмы тлеющего разряда.

Ориентируясь на данные, представленные в табл. 4, согласно которым в Pb-катоде после обработки в дейтерий-содержащей плазме тлеющего разряда возрастает содержание изотопа Al-27 и уменьшается содержание Mg-24, полагаем, что образование изотопов W-182 и W-183 в условиях воздействия на Pb-катод плазменных потоков может происходить в соответствии с процессом:

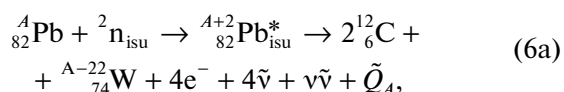


где $A = 207$ и 208 , так что $Q_{207} = 56.11$ МэВ и $Q_{208} = 54.93$ МэВ. Но как можно понять образование изотопов W-184 и W-186, если при проведении эксперимента содержание изотопа магния-24 падало, что указывало на нереализуемость процесса:



где $A = 204$, 206 и 208 , так что $Q_{204} = 50.19$ МэВ, $Q_{206} = 48.97$ МэВ и $Q_{208} = 47.82$ МэВ.

Поэтому в качестве возможного варианта образования изотопов W-182, W-184 и W-186 могут рассматриваться процессы:



где $A = 204, 206$ и 208 , так что $\tilde{Q}_{204} = 36.26$ МэВ, $\tilde{Q}_{206} = 35.04$ МэВ и $\tilde{Q}_{208} = 33.88$ МэВ.

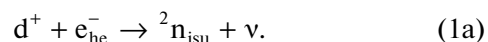
Возможен и иной вариант гипотетических процессов с образования изотопов W-184 и W-186. В связи с введением [1] в рассмотрение нейтроноподобных $^1n_{isu}$, $^2n_{isu}$ и $^3n_{isu}$ частиц, позволяющих понять физические причины инициирования низкоэнергетических ядерно-химических процессов, следует обратить внимание на обсуждаемую в литературе возможность образования в ядерных процессах ассоциатов нейтронов [13]. В качестве примера приведем относительно недавние экспериментальные данные [14] о проявлении ядерно-химической активности ядерно-стабильных мультинейтронов $^x n$ с $x \geq 6$, которые были обнаружены среди продуктов деления ядер $^{238}_{92}\text{U}$, облучаемых α -частицами с энергией 62 МэВ. Детектирование мультинейтронов осуществлялось по характерным γ -квантам, излучаемым ядрами при фиксируемой экспериментально цепочке β -распадов: $^{28}\text{Mg} \rightarrow ^{28}\text{Al} \rightarrow ^{28}\text{Si}$. Материнское ядро ^{28}Mg с периодом полураспада 20.915 ч в этой цепочке могло образоваться при взаимодействии мультинейтронов с ядрами специально помещаемого в рабочую камеру с $^{238}_{92}\text{U}$ моноизотопа ^{27}Al : $^{27}\text{Al} + ^x n \rightarrow ^{28}\text{Mg} + (x-2)n + p$. В γ -спектрах облученного продуктами деления $^{238}_{92}\text{U}$ образца ^{27}Al наблюдались линии с энергиями квантов 1342 и 1779 кэВ, сопровождающих β -распад ядер ^{28}Mg и ^{28}Al , соответственно. Спад активности в пределах точности измерений совпадал с периодом полураспада ^{28}Mg , $T_{1/2} \sim 21$ ч, что свидетельствовало об обнаружении ядерно-стабильных мультинейтронов $^x n$ с $x \geq 6$.

Аналогичные результаты, демонстрирующие возможность передачи ядру-мишени одновременно до 12 нуклонов, были получены в работах [15, 16], в которых в условиях диффузионного переноса дейтерия из газовой фазы (1 атм) в вакуумную камеру через многослойную тонкую пленку Pd/CaO/Pd одновременно с диффузией D в атомарной форме осуществлялся диффузионный перенос (в течение 1 недели при 343 К) тяжелых атомов, если на поверхность этой пленки со стороны газовой фазы D₂ наносился один из тяжелых изотопов: Sr-88, Cs-133, Ba-137, Ba-138, W-182 и W-184. После завершения эксперимента на поверхности системы со стороны вакуума были зафиксированы, в соответствии с указанным выше набором изотопов, изотопы Mo-96, Pr-141, Sm-149, Sm-150, Pt-190 и Os-188. Хотя механизм происходящих превращений в указанных работах не обсуждался, сам факт одновременной передачи исходным

изотопам от 8 до 12 нуклонов при диффузионном переносе через указанную тонкую пленку открывает определенные возможности для поиска возможных механизмов такой множественной передачи нуклонов.

Несомненно, важным фактором для понимания такого феномена являются особенности структуры формируемой системы. На Pd пластинку толщиной 0.1 мм наносилось при распылении потоком ионов аргона последовательно пять бислоев CaO (2 нм)-Pd (18 нм), на которые потом наносился слой Pd толщиной 40 нм. Именно на этот слой, обращенный к газовой фазе D₂, наносились в разных экспериментах указанные выше изотопы.

Как указывалось в работах [15, 16], выбор CaO в наносимых бислоях определялся относительно низкой величиной работы выхода (1.60–1.86 эВ) электрона из оксида кальция, тогда как соответствующая величина для Pd составляет около 5 эВ. Это означает, что при создании условий сильного неравновесия по электронной подсистеме в области межфазной границы CaO/Pd могут инжектироваться (выходить в Pd-фазу) “горячие” электроны с кинетической энергией $E_e \sim 3$ эВ. Согласно [1–4], именно при взаимодействии электронов таких энергий с диффундирующими дейтронами d⁺, могут эффективно образовываться нейтральные ядра $^2n_{isu}$:

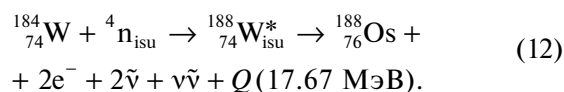
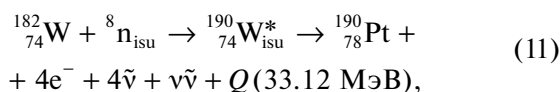
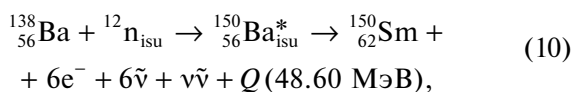
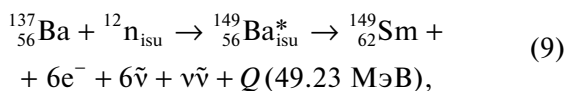
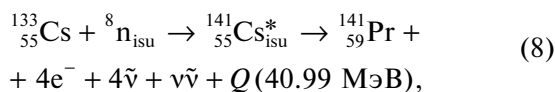
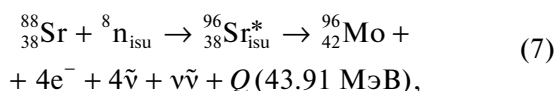


Очевидно, что инициирование таких процессов на межфазных границах CaO/Pd в рассматриваемой системе Pd/CaO/Pd возможно лишь при достаточно интенсивном диффузионном переносе ионов d⁺, когда может достигаться указанное сильное неравновесие по электронной подсистеме и перенос электронов в режиме инжекции через указанные межфазные границы. Именно при таких условиях можно ожидать, что в диффузионном переносе через многослойную тонкую пленку Pd/CaO/Pd участвуют не ионы d⁺, сопровождаемые электронами, как обычно полагается [15, 16], а нейтральные ядра $^2n_{isu}$.

Более того, результаты работ [15, 16] дают основания полагать, что при таком диффузионном переносе ядра $^2n_{isu}$ могут формировать более крупные ассоциаты $^x n_{isu}$ с $x \geq 4$, и именно такие ассоциаты могут взаимодействовать с ядрами диффундирующих тяжелых изотопов. Как было показано в [1], введение в рассмотрение ассоциатов $^x n_{isu}$ ($x = 1, 2$ и 3) нейтроноподобных частиц $^1n_{isu}$, масса которых на 0.78 МэВ/c² меньше массы нейтронов n, заставляет более внимательно проанализировать феномен образования нейтронов

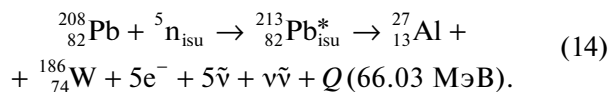
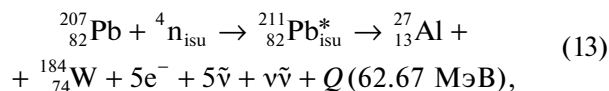
в разнообразных процессах, начиная с работ группы Арцимовича [17, 18] начала 50-х годов прошлого века по детектированию нейтронов при образовании пинча в дейтерий-содержащей низкотемпературной плазме. Обращалось внимание на работу Климова с сотр. [19], в которой при создании пульсирующих разрядов в вихревом плазменном реакторе регистрировались частицы, хотя и определяемые в названии статьи [19] как нейтроны, но все же отличающиеся от них и представляемые авторами этой статьи как “нейтроноподобные”. В работе [1] приводились аргументы, показывающие, что в экспериментах группы Климова [19] могли фиксироваться именно частицы $^1n_{isu}$.

Обсуждаемая в [1] возможность существования ассоциатов $^x n_{isu}$ ($x = 1, 2$ и 3) не исключала возможности формирования и более крупных ассоциатов. Если в условиях экспериментов [14] при выявлении ассоциатов нейтральных частиц в продуктах деления ядер $^{238}_{92}\text{U}$, облучаемых α -частицами с энергией 62 МэВ, степень неравновесности образующихся продуктов могла быть достаточно высока, и ассоциаты $^x n$ нейтронов могли формироваться, то в экспериментах [15, 16] такую вероятность практически следует исключить. Поэтому будем полагать, что процессы одновременной передачи изотопам указанных тяжелых элементов от 8 до 12 нуклонов реализуются при формировании в системе Pd/CaO/Pd именно ассоциатов $^A n_{isu}$ и слиянии в квазиравновесных условиях таких ассоциатов с диффундирующими тяжелыми частицами. В условиях [15, 16] могли, в частности, реализоваться процессы (при расчете энерговыделений не учтены энергии связей субъединиц в ассоциатах $^A n_{isu}$, величины которых могут быть порядка 1 МэВ):



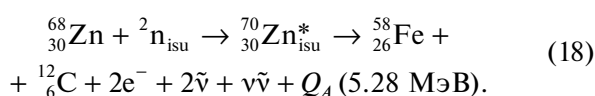
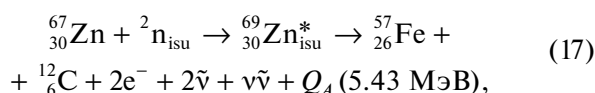
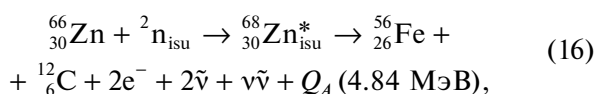
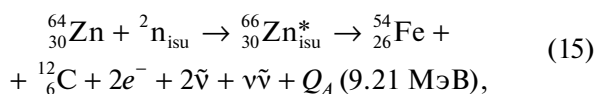
Здесь полагается, что величины Δ_A дефектов масс ядер $^4 n_{isu}$, $^8 n_{isu}$ и $^{12} n_{isu}$ равны 22.239, 43.036 и 59.800 МэВ соответственно. При этом для оценок принимается, что масса ядра $^4 n_{isu}$ равна сумме масс ядер $^3 n_{isu}$ и $^1 n_{isu}$. Если же $^4 n_{isu}$ представить как связанную ядерными силами пару ядер $^2 n_{isu}$, то энергия связи такой пары окажется равной 3.69 МэВ. В этих представлениях ядро $^2 n_{isu}$ можно рассматривать как связанную пару ядер $^1 n_{isu}$ с энергией связи 1.44 МэВ. Априори принимается также, что ядра $^8 n_{isu}$ рассматриваются здесь как слабо связанные две субъединицы $^3 n_{isu}$ и $^2 n_{isu}$, а $^{12} n_{isu}$ — как слабо связанные три субъединицы $^3 n_{isu}$. Величины энерговыделений в реакциях (7)–(12), полученные как оценочные, дают основания рассматривать предлагаемые механизмы ядерных процессов с одновременной передачей нескольких нуклонов (аналог r -процессов в астрофизике) как возможные.

Вернемся к обсуждению вопроса о возможных процессах, которые определили проявление изотопов W-184 и W-186 в Pb-катоде после его обработки в условиях воздействия потоков низкотемпературной дейтерий-содержащей неравновесной плазмы. Естественно полагать, что ассоциаты $^A n_{isu}$, для которых $A \geq 3$, могли формироваться и в рассматриваемых условиях дейтерий-содержащей неравновесной плазмы тлеющего разряда, заведомо более интенсивных, нежели в работах [15, 16], и изотопы W-184 и W-186 могли образовываться при слиянии таких ассоциатов $^A n_{isu}$ с изотопами Pb-207 и Pb-208:



В связи с данными, представленными в табл. 4, возникает вопрос, в каких ядерно-химических процессах, инициируемых в Pb-катоде при воздействии на катод потоков неравновесной дейтерий-содержащей плазмы, могут рождаться изотопы Fe-56 и Fe-57, а также Mn-55. Достаточно определено можно связывать образование части указанных изотопов с инициированными распадами изотопов Zn, которые, как следует из представленной табл. 3, фиксируются в исходном об-

разце Pb-катода и содержание которых в исследуемом образце катода значительно уменьшается после 44 часовой обработки катода в условиях тлеющего разряда. Совокупность соответствующих ядерно-химических процессов можно представить следующим образом:



Достаточно большое содержание образовавшихся в Pb-катоде изотопов Fe-56 и Fe-57, а также Mn-55 указывает на то, что изотопы Zn не являются единственным источником образования указанных изотопов в Pb-катоде. С этой точки зрения интерес могут представлять ядра с массовыми числами 116, 117, 118, 119, 120, 122 и 124, регистрируемые в исходном образце Pb-катода. При этом доля этих изотопов падает после обработки катода потоками дейтерий-содержащей плазмы. Скорее всего, в данном случае речь идет о примеси Sn в Pb-катоде. Однако, как следует из значений регистрируемых экспериментально соотношений изотопов указанных масс в исходном Pb-катоде, помимо Sn в Pb-катоде могут присутствовать примеси Cd-118, Te-120, Te-122, Te-124 и Xe-124. В связи с возникновением при этом ряда неопределенностей в выборе возможных механизмов ядерно-химических превращений, для установления всех вариантов продуцирования изотопов Fe-56, Fe-57 и Mn-55 в Pb-катоде после плазменной обработки требуются дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Основной результат данного исследования — представление дополнительной косвенной информации о существовании в ядерной материи метастабильных ненуклонных возбуждений “внутренней встряски” (*isu*-состояния), образующихся при иницирующих воздействиях на ядра электронов с высокой (по “химическим” масштабам) кинетической энергией $E_e \sim 3\text{--}5$ эВ. При слиянии простейших из таких ядер, в рассматриваемом случае — нейтральных ядер ${}^A_0\text{n}_{\text{isu}}$ с ядрами, имеющими обычную нуклонную структуру, фор-

мирующееся составное ядро оказывается в разбалансированном *isu*-состоянии и теряет устойчивость [2]. Именно это обстоятельство определяет последующую необычную (для ядерной физики) высоко специфическую динамику распада составного ядра, как это следует из работы [1] и результатов данной работы. Сам факт иницирования и реализации рассматриваемых ядерно-химических процессов по всему объему Pb-катода в данной работе указывает на то, что не только нейтральные ядра ${}^2_0\text{n}_{\text{isu}}$ с относительно длительными временами жизни (~ 10 мин [1–4]), но и ядра ${}^A_0\text{n}_{\text{isu}}$, для которых $A \geq 3$, диффузионным образом могут проникать на всю глубину Pb-катода (1.5 мм) и инициировать рассматриваемые процессы.

Поднимаемые вопросы лишь подчеркивают необходимость дальнейших усилий по прямому экспериментальному обнаружению метастабильных нейтральных ядер ${}^A_0\text{n}_{\text{isu}}$, на что указывалось в работе [1]. Это тем более важно, что понимание природы ядерно-химических процессов открывает новые возможности в решении ряда практических вопросов, включая переработку радиоактивных отходов [20], создание новых источников энергии. При решении последних вопросов следует иметь в виду, что именно вследствие нарушения нуклонной структуры релаксационная перестройка ядерной материи формируемых составных материнских ядер в процессе образования продуктов ядерных превращений сопровождается не процессами испускания гамма-квантов, как это имеет место при протон-нейтронной организации ядерной материи, а происходит при определяющей роли слабых ядерных взаимодействиях — с испусканием нейтрино-антинейтринных пар, при URCA-процессе Гамова—Шёнберга [12]. Поэтому такие ядерные процессы оказываются безопасными для окружения. Очевидно, что при реализации таких процессов возникают проблемы аккумуляции выделяющейся энергии, и поэтому в большей степени необходимо ориентироваться на поиск путей прямого извлечения электрической энергии, учитывая процессы разделения зарядов в иницируемой совокупности ядерно-химических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимашев С.Ф., Савватимова И.Б., Потешин С.С. и др. // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2022. Т. 53. Вып. 1. С. 110. <https://doi.org/10.1134/S1063779622010051>
2. Тимашев С.Ф., Симакин А.В., Шафеев Г.А. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 11. С. 1805.
3. Timashev S. // Phys. Science Intern. J. 15 (2): 1–25, 2017; Article no. PSIJ.34889 ISSN: 2348-0130: <http://www.sciencedomain.org/issue/2727>.

4. *Тимашев С.Ф.* // РЭНСИТ. 2017. Т. 9. № 1. С. 37. [http://rensit.ru/vypuski/article/200/9\(1\)37-51.pdf](http://rensit.ru/vypuski/article/200/9(1)37-51.pdf).
5. *Thomas S.A., Abdalla F.D., Lahav O.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. № 3. P. 031301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.031301>
6. *Barmina E.V., Sukhov I.A., Lepekhin N.M. et al.* // Quantum Electronics. 2013. V. 43. P. 591. <https://doi.org/10.1070/QE2013v043n06ABEH014879>
7. *Андреев С.Н., Шафеев Г.А.* // РЭНСИТ. 2017. Т. 9. № 1. С. 65. [http://rensit.ru/vypuski/article/200/9\(1\)65-73.pdf](http://rensit.ru/vypuski/article/200/9(1)65-73.pdf).
8. *Simakin A.V., Shafeev G.A.* // Physics of Wave Phenomena. 2008. V. 16. № 4. P. 268. <https://doi.org/10.3103/S1541308X08040031>
9. *Karabut A.B., Kuchero Y.R., Savvatimova I.B.* // Phys. Letters A. 1992. V. 170. P. 265.
10. *Savvatimova I.B.* // J. Condensed Matter Nuclear Sci. 2012. V. 6. P. 181. www.iscmns.org/CMNS/JCMNS-Vol6.pdf.
11. *Сафаров З.Х.* Физика атомного ядра и элементарных частиц. Казань: РИЦ "Школа", 2008. 280 с.
12. *Lattimer J.M., Pethick C.J., Prakash M., Haensel P.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2701.
13. *Detraz C.* // Phys. Lett. B. 1977. V. 66. P. 333.
14. *Новацкий В.Г., Сакута С.Б., Степанов Д.Н.* // Письма в ЖЭТФ. Т. 98. Вып. 11. С. 747. <https://doi.org/10.7868/S0370274X13230033>
15. *Iwamura Y., Sakano M., Itoh T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. P. 4642.
16. *Iwamura Y., Tsuruga S., Itoh T.* Deuterium Permeation Induced Transmutation Experiments using Nano-Structured Pd/CaO/Pd Multilayer Thin Film // 2014 CF/LANR(Cold Fusion / Lattice Assisted Nuclear Reactions). Colloquium at MIT, March. 21–23, 2014, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA.
17. *Арцимович Л.А., Доброхотов Е.И., Лукьянов С.Ю. и др.* // Атомная энергия. 1956. Т. 3. С. 84.
18. *Курчатов И.В.* // Успехи физ. наук. 1956. Т. 59. Вып. 4. С. 603.
19. *Klimov A.I., Belov N.K., Tolkunov B.N.* // J. of Physics: Conference Series. 2020. V. 1698. P. 012034.
20. *Тимашев С.Ф.* // Журнал физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 883. <https://doi.org/10.1134/S0036024418060183>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ H_2O – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. Е. В. Белова^{а,*}, А. С. Капелюшников^б, А. Л. Восков^а

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

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

*e-mail: catrine2@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Методом точки росы и статическим методом давления пара в системе H_2O – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ получены активности воды в температурном диапазоне 288.15–323.15 К. Рассчитаны параметры термодинамической модели Питцера–Симонсона–Клегга, адекватно описывающие свойства жидкой фазы в температурном диапазоне 198.15–323.15 К и содержанием кислоты до 80 мас. %. Определены параметры стабильности для двух твердых фаз, $\text{HMS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HMS}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HMS} = \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$).

Ключевые слова: метансульфоновая кислота, модель Питцера–Симонсона–Клегга, статический метод давления пара, метод точки росы, фазовая диаграмма

DOI: 10.31857/S0044453723070038, **EDN:** SJXSBT

ВВЕДЕНИЕ

Метансульфоновая кислота ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, далее обозначена также как HMS) и ее водные растворы участвуют в круговороте серы в природе и могут длительное время присутствовать в атмосфере в виде аэрозолей [1]. Недавно появились публикации [2, 3], в которых сообщается о том, что $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ и кристаллогидраты ее солей обнаружили в качестве минеральных включений в антарктических льдах. Эту кислоту активно применяют при приготовлении бытовых моющих средств [4]. В работах последних лет $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ предлагают использовать в качестве альтернативы сильным неорганическим кислотам в процессах гальванопластики [5], выщелачивания руд [6] и твердых бытовых отходов [7] благодаря возможности ее разложения некоторыми видами бактерий. Биоразлагаемость метансульфоновой кислоты позволяет отнести данный реактив к классу реактивов “зеленой” химии, т.е. к экологически безопасным химическим продуктам, что и обуславливает повышенный интерес к водным растворам $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Анализ литературных данных показал, что сведения о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесия в системе H_2O – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ фрагментарны и нуждаются в согласовании. Ликвидус этой системы во всей области составов изучен только в одной работе 1929 г. [8] с помощью аппа-

рата Бекмана. Термодинамические свойства растворов исследованы несколько лучше. В работе Gregor et al. [9] приведены среднеионные коэффициенты активности $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при 298.15 К, полученные при интегрировании результатов изопиестических измерений с помощью уравнения Гиббса–Дюгема. Первичные результаты измерений в этой работе отсутствуют, значения осмотического коэффициента ϕ были приведены только в последующей работе Covington et al. [10] в графическом виде с ссылкой, что это данные “private communication”. В работе Clegg & Brimblecombe [1] на основании значений давления насыщенного пара над индивидуальной кислотой и ее концентрированными растворами удалось оценить константу равновесия ($T = 298.15$ К) между метансульфоновой кислотой в парообразном состоянии и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, диссоциированной на ионы в растворе. Оценить корректность рекомендуемых значений трудно, так как авторы [1] не приводят параметры термодинамической модели, использованной для расчета активности воды, полученной по данным Covington et al. [10].

Таким образом, результаты определения термодинамических свойств водных растворов представлены в литературе только для одной температуры – 298.15 К, а равновесия кристалл–жидкая фаза изучены только в одной работе, что недостаточно для построения термодинамической моде-

ли водного раствора метансульфоновой кислоты, обладающей хорошими прогнозирующими возможностями в широком диапазоне температур и составов.

Учитывая, что для построения термодинамических моделей многокомпонентных систем необходимо иметь надежные модели составляющих бинарных подсистем, а система вода—метансульфоновая кислота является базовой для моделирования всех остальных систем, содержащих ее соли, в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

- 1) расширение набора данных о свойствах растворов в более широком температурном интервале,
- 2) построение термодинамической модели жидкой фазы системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Для определения активности воды в растворах метансульфоновой кислоты выбраны статический метод измерения давления пара и метод точки росы. Имеющиеся экспериментальные данные использованы для оценки параметров модели Питцера—Симонсона—Клегга (ПСК) [11], широко используемой в настоящее время для описания концентрированных смесей в системах вода—электролит. По результатам проведенных исследований предложена модель, адекватно описывающая термодинамические свойства растворов и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в температурном и концентрационном диапазонах, актуальных для практического применения в технологических процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе использовали $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (CAS 75-75-2) производства Alfa Aesar с массовой долей 98.0 мас. % (содержание металлов, хлора, азота менее 0.1% по паспорту реактива, основная примесь — вода). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду с проводимостью ниже 4.5 мкСм/см при 25°C.

Определение содержания $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в водных растворах проводили методом кислотно-основного титрования раствором NaOH с концентрацией, предварительно установленной по стандартному раствору 0.1000 М HCl, на автотитраторе с потенциометрической индикацией.

Статический метод давления насыщенного пара использовали для определения активности воды при 288.15, 298.15 и 308.15 К. Измерения проводили на установке, описанной ранее в [12], стандартная погрешность температуры в эксперименте составляла 0.01 К, относительная стандартная погрешность измерения давления — 0.5%.

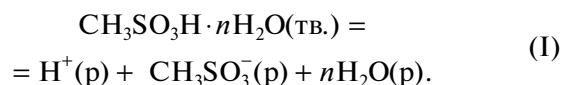
Метод точки росы использовали для определения активности воды в температурном диапазоне 298.15–323.15 К. Измерения проводили на прибо-

ре Aqualab 4TE (Decagon), приборная погрешность определения a_w составляет 0.003, стандартная погрешность измерения температуры равна 0.2 К. При расчете активности воды необходимо знать давление ее насыщенного пара при двух температурах — T и T_M . Первая температура измеряется пирометром и соответствует температуре термостатируемого раствора; значение T_M измеряется с помощью термопары и отвечает температуре зеркала при возникновении на нем конденсата. Активность воды a_w определяется, исходя из табулированных значений давления насыщенного пара чистой воды $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ при T и T_M :

$$a_w = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_M)/p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T). \quad (1)$$

Термодинамические модели фаз. Для описания термодинамических свойств жидкости и последующего расчета фазовых равновесий была выбрана модель Питцера—Симонсона—Клегга [11]. Ее параметризация проводилась с помощью программного обеспечения на языке MATLAB, созданного Малютиним и др. [13]. Его работа основана на нелинейном взвешенном методе наименьших квадратов.

Равновесие жидкость—твердое для кристаллогидратов, содержащих n молекул воды, можно представить в виде следующей реакции:



В настоящей работе константы равновесия таких реакций (произведения растворимости) рассматривали в качестве параметров стабильности, аналогично системам с 3d-металлами в [12]:

$$K_{SP, \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} a_{\text{CH}_3\text{SO}_3^-} a_{\text{H}_2\text{O}}^n, \quad (2)$$

Для аппроксимации температурной зависимости параметров модели ПСК (B_{ca}^0 , $W_{1,ca}$, $U_{1,ca}$, $V_{1,ca}$) использовали следующее выражение:

$$P = P_0 + P_1 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + P_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \quad (3)$$

где $T_0 = 298.15$ К, а P_0 является одним из параметров B_{ca}^0 , $W_{1,ca}$, $U_{1,ca}$ или $V_{1,ca}$ при 298.15 К, P — значение соответствующего параметра при температуре T (К), а P_1 и P_2 — это коэффициенты, определяющие его температурную зависимость. Параметры α_{ca}^0 и α_{ca}^1 имели фиксированные значения 13 и 2 соответственно. Параметр B_{ca}^1 принимался равным нулю.

Таблица 1. Активность воды в растворах системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, определенная статическим методом

№	$\omega_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}}^{\text{a}}$, мас. %	m , моль/кг	$p(\text{H}_2\text{O})^{\text{b}}$, кПа			$a(\text{H}_2\text{O})$		
			288.15	298.15	308.15	288.15	298.15	308.15
			K^{c}					
1	68.82	22.97	—	0.527	1.000	—	0.166	0.178
2	59.44	15.25	0.540	1.017	1.866	0.316	0.321	0.332
3	49.97	10.39	0.830	1.564	2.806	0.487	0.494	0.499
4	40.32	7.03	1.118	2.094	3.745	0.656	0.661	0.666

 Примечание. $^{\text{a}} u_{\text{r}}(\omega_{\text{HMS}}) = 0.01$; $^{\text{b}} u_{\text{r}}(p) = 0.005$; $^{\text{c}} u(T) = 0.01 \text{ K}$.

Для описания температурной зависимости параметров стабильности использовали следующую формулу:

$$\ln K_{\text{SP,CH}_3\text{SO}_3\text{H-H}_2\text{O}} = A + \frac{B}{T}. \quad (4)$$

Для всех параметров (модели ПСК для жидкой фазы и параметров стабильности для твердой фазы) были определены доверительные интервалы для доверительной вероятности 95% с помощью встроенной в среду MATLAB функции `nlparci`. Ее работа основана на расчете приближенной ковариационной матрицы коэффициентов модели с использованием соответствующей матрицы Якоби, а также статистических весов для экспериментальных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

Результаты измерения активности воды статическим методом и методом точки росы приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Полученные в ходе оптимизации параметры модели ПСК и коэффициенты температурной зависимости параметров стабильности для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ представлены в табл. 3 и 4 соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая, что давление насыщенного пара чистой метансульфоновой кислоты вблизи комнатной температуры на несколько порядков ниже давления насыщенного пара чистой воды, для ряда задач можно пренебречь переходом $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в газообразную фазу [1]. По этой причине для определения давления насыщенного пара воды над раствором вода—кислота в работе был использован статический метод. С его помощью измеряли общее давление в системе, которое приравнивали парциальному давлению воды, пренебрегая вкладом парциального давления метансульфоновой кислоты. Однако доступная нам аппаратная реализация этого метода позволяет регистриро-

Таблица 2. Активность воды в растворах системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, определенная методом точки росы в интервале 298.2–323.3 К при $P = 100 \text{ кПа}^{\text{a}}$

№	$\omega_{\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}}^{\text{b}}$, мас. %	m , моль/кг	T^{c} , К	a_{w}^{d}
1	40.32	7.03	323.2	0.671
2	40.32	7.03	318.1	0.670
3	40.32	7.03	313.1	0.668
4	40.32	7.03	308.1	0.666
5	40.32	7.03	298.2	0.659
6	49.97	10.39	323.2	0.510
7	49.97	10.39	318.2	0.506
8	49.97	10.39	313.2	0.498
9	49.97	10.39	308.1	0.495
10	49.97	10.39	303.1	0.493
11	49.97	10.39	298.2	0.487
12	59.44	15.25	323.3	0.350
13	59.44	15.25	318.0	0.341
14	59.44	15.25	313.0	0.340
15	59.44	15.25	308.0	0.330
16	59.44	15.25	298.2	0.320

 Примечание. $^{\text{a}} u(P) = 0.7 \text{ кПа}$; $^{\text{b}} u_{\text{r}}(\omega_{\text{HMS}}) = 0.01$; $^{\text{c}} u(T) = 0.2 \text{ K}$; $^{\text{d}} u(a_{\text{w}}) = 0.003$.

Таблица 3. Параметры модели ПСК для растворов системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

B_{ca}^0	$(20.2749 \pm 17) + (1.1043 \pm 0.6) \times 10^6 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)$
$W_{1,\text{ca}}$	$(-5.73857 \pm 0.17) + (-15.9991 \pm 5) \ln \left(\frac{T}{298.15} \right)$
$U_{1,\text{ca}}$	$(0.58255 \pm 0.5) + (-54.2391 \pm 14) \ln \left(\frac{T}{298.15} \right)$
$V_{1,\text{ca}}$	$(-2.07722 \pm 0.6) + (82.5133 \pm 25) \ln \left(\frac{T}{298.15} \right)$

Таблица 4. Параметры стабильности твердых фаз

Вещество	<i>A</i>	<i>B</i>	Источник
CH ₃ SO ₃ H·3H ₂ O	(−32.9521 ± 20)	(9.4926 ± 6) × 10 ³	Наст. работа
CH ₃ SO ₃ H·H ₂ O	(−32.1997 ± 19)	(1.0388 ± 0.6) × 10 ⁴	Наст. работа
H ₂ O (лед)	2.6460	−722.7568	[14]

вать давление насыщенного пара воды только в диапазоне 288.15–308.15 К. При более низких температурах погрешность определения давления слишком велика для получения достоверных данных, а при более высоких температурах возможна конденсация растворителя в датчике. Для расширения температурного диапазона измерений и независимой проверки корректности получаемых значений $p(\text{H}_2\text{O})$ был использован метод точки росы. Хотя термостат прибора не позволяет производить измерения ниже комнатной температуры, проведенная ранее поверка по стандартным растворам показала, что верхняя граница температурного диапазона для этого метода 323 К.

Для сопоставления результатов, полученных двумя методами, а также для того, чтобы в ходе расчета целевой функции при оптимизации отклонения определяемых величин имели равный порядок, давление насыщенного пара, полученное статическим методом, пересчитывали в активность воды, используя параметры уравнения Антуана, опубликованные в справочнике [15]:

$$a_w = p_{\text{H}_2\text{O},\text{sol}}^{\text{sat}}(T)/p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T), \quad (5)$$

где a_w — активность воды при температуре T , а $p_{\text{H}_2\text{O},\text{sol}}^{\text{sat}}(T)$ и $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)$ — измеренное давление насыщенного пара над раствором и давление насыщенного пара чистой воды.

Результаты Covington et al. [10] были получены изопиестическим методом и представлены в виде осмотических коэффициентов. Для сопоставления результатов этой работы с нашими результатами, а также для использования этих данных при минимизации целевой функции, они также были переведены в активности.

На рис. 1 представлены активности воды при 298.15 К, полученные в работе Covington et al. [10] изопиестическим методом, а также статическим методом и методом точки росы в настоящей работе, в сопоставлении с результатом расчета. Как видно из рис. 1, экспериментальные результаты настоящей работы согласуются с литературными данными при 298.15 К в пределах экспериментальной погрешности. Для других температур значения активности воды получены нами впервые.

Одной из задач настоящей работы было построение термодинамической модели жидкой фазы системы вода—метансульфоновая кислота. В качестве верхней концентрационной гра-

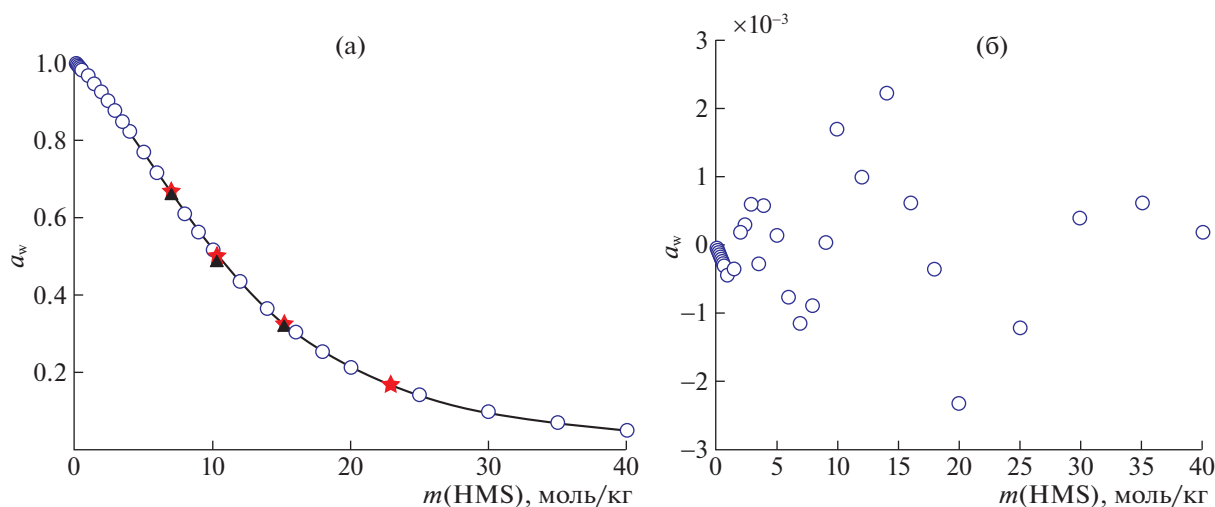


Рис. 1. Активность воды в системе вода—метансульфоновая кислота при 298.15 К(а). Символами $\circ$ отмечены данные из работы [10], полученные изопиестическим методом, $\blacktriangle$ — данные наст. работы, полученные методом точки росы, символами $\star$ — отмечены данные наст. работы, полученные статическим методом, линия — результаты расчета; отклонения расчетных значений от экспериментальных данных из работы [10] (б).

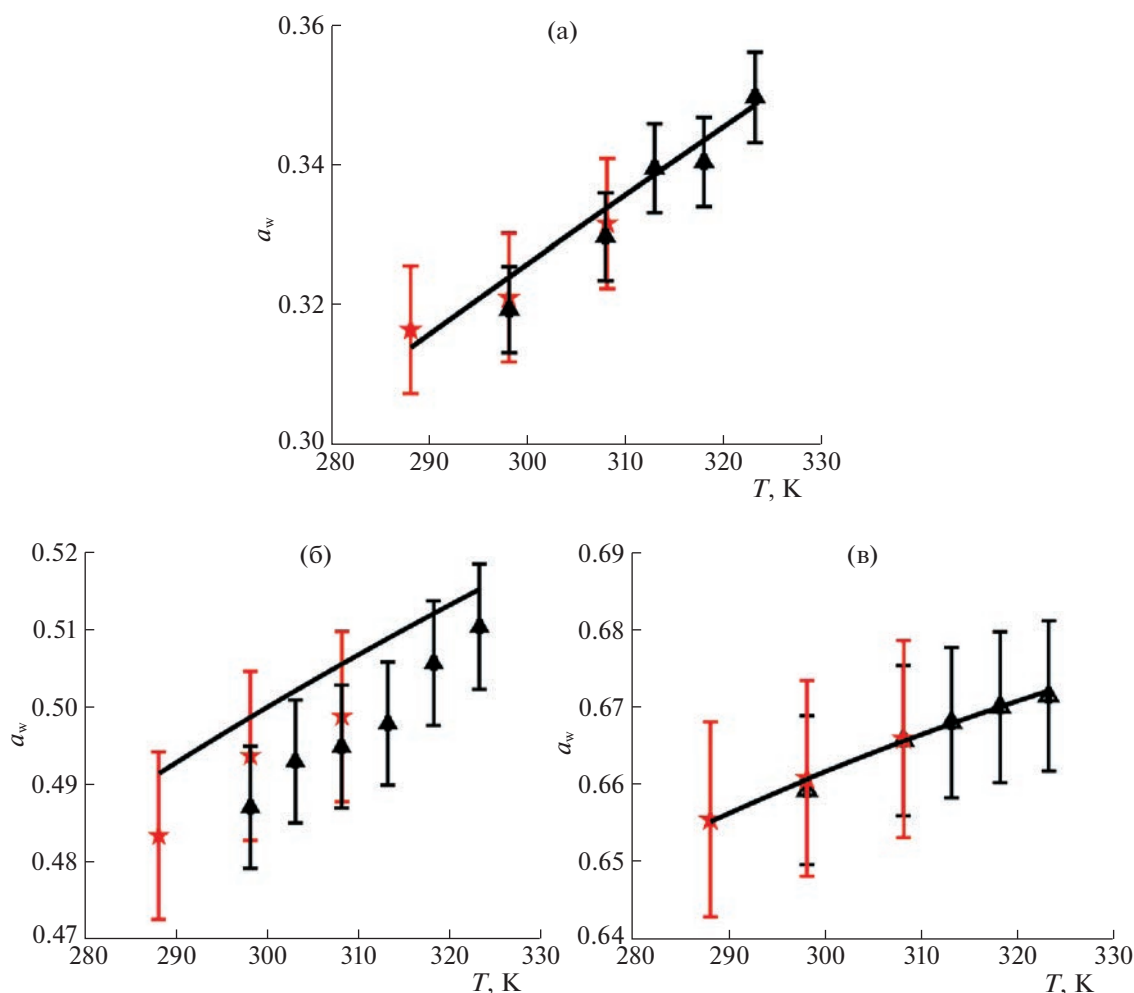


Рис. 2. Активность воды в системе вода–метансульфоновая кислота для составов 59.44 мас. % (15.25 моль/кг), 49.97 мас. % (10.39 моль/кг), 40.32 мас. % (7.03 моль/кг) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в зависимости от температуры. Символами $\star$ отмечены данные, полученные статическим методом, символами $\blacktriangle$ – методом точки росы (настоящая работа), черная линия – результаты расчета по модели ПСК; $m = 15.25$ (а), 10.39 (б), 7.03 моль/кг (в).

ницы модельного описания был выбран состав $x = 0.54$, что соответствует $c = 15$ моль/л или $m = 65.6$ моль/кг. Такой выбор обусловлен двумя причинами: во-первых, практический интерес представляют не очень концентрированные растворы кислоты, во-вторых, при больших концентрациях в растворе начинают преобладать молекулярные формы, что заметно усложняет модель. Существование недиссоциированных форм было обнаружено сначала методом рамановской спектроскопии в работе Clarke & Woodward [16], а затем подтверждено в работах Covington et al. [17, 18]. Авторы этих работ расширили изучаемый концентрационный диапазон и использовали в качестве независимого метода исследования структуры раствора ядерный магнитный резонанс ^1H ЯМР. Этим же методом Teflah et al. [19] получили уточняющие данные и оценили значение концен-

трационной константы диссоциации метансульфоновой кислоты.

Для указанного выше концентрационного диапазона все данные адекватно описываются моделью ПСК, параметризованной в настоящей работе. На рис. 2 показано изменение активности воды с температурой (экспериментальные данные и расчет). Как видно из рис. 2, для системы вода–метансульфоновая кислота активность воды заметно изменяется с температурой, поэтому нельзя утверждать, что в пределах погрешности даже в температурном диапазоне 288.15–308.15 K a_w остается постоянной. Такая явно выраженная температурная зависимость отличает данную систему от ранее изученных систем вода–метансульфонат $3d$ -металла [12].

На рис. 3 представлен фрагмент фазовой диаграммы системы вода–метансульфоновая кислота. Экспериментальные данные были получены

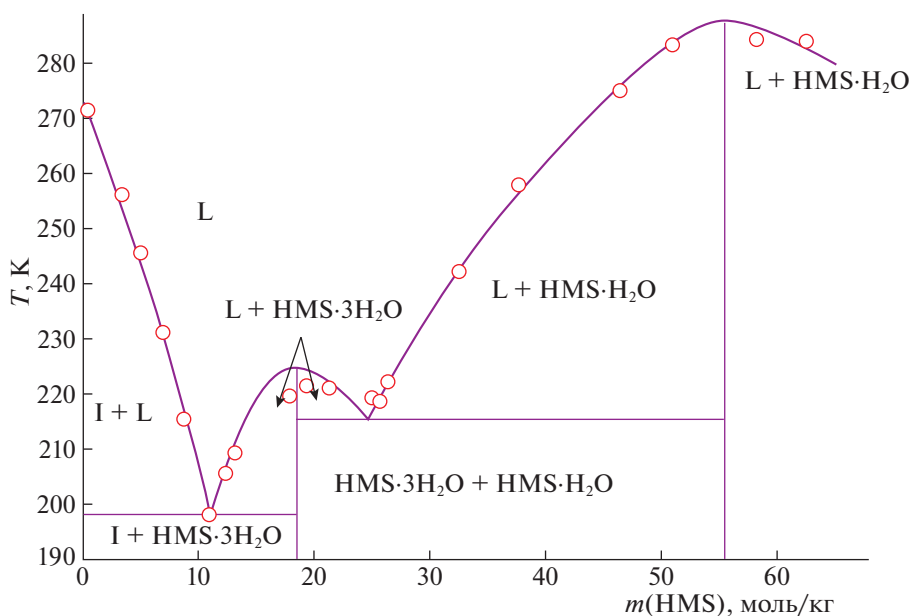


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы системы вода–метансульфоновая кислота. Символами отмечены экспериментальные данные работы [10], сплошной линией – результаты расчета (настоящая работа). Обозначения фаз: L – жидкость, I – лед, $\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – кристаллогидрат состава $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HMS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – кристаллогидрат состава $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Berthoud [8], а расчет проведен в настоящей работе с помощью параметров модели ПСК и параметров стабильности, указанных в табл. 3 и 4. В табл. 5 указаны особые точки в данной системе.

Как видно из рис. 3, равновесия жидкость–твердое адекватно описываются в этой системе в концентрационном диапазоне до 40 моль/кг (80 масс. %, при более высокой концентрации зависимость растворимости гидрата $\text{HMS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ описывается полуколичественно). Как отмечалось выше, это связано с необходимостью учета про-

цессов ассоциации в высококонцентрированных растворах.

Для средних концентраций при температурах ниже 225 К в области устойчивости $\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ расчетный ликвидус оказывается выше на несколько градусов, чем экспериментальные данные. Однако, Berthoud в работе [8] отмечает, что и сама метансульфоновая кислота, и ее смеси с водой достаточно вязкие, в связи с чем до перехода в равновесное состояние смеси сильно переохлаждаются. По этой причине вполне вероятно, что тепла, выделяющегося при кристаллизации гидратов может оказаться недостаточно для догрева системы до температуры равновесной кристаллизации, и полученные значения температур кристаллизации окажутся значительно заниженными.

Как видно из табл. 5, расчетная эвтектическая точка $\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – лед практически совпадает с результатами работы [8], расчетная эвтектическая точка $\text{HMS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отличается на 3.5 К и приблизительно на 3% по концентрации от результата Berthoud [8]. Такой результат может быть связан и с тем, что Berthoud [8] не определял состав твердых фаз, по всей видимости, отмечая эвтектическую точку по минимуму температуры замерзания в зависимости от состава.

ВЫВОДЫ

Параметризация модели Питцера–Симонсона–Клегга для растворов метансульфоновой кис-

Таблица 5. Особые точки в системе H_2O – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

Тип	T, К	Фазы в равновесии	Источник
Е	198.3	$\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, лед, жидкость ($m = 11.0$ моль/кг)	Наст. работа
	198.2	$\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, лед, жидкость ($m = 10.9$ моль/кг)	[8]
Е	215.2	$\text{HMS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, жидкость ($m = 24.7$ моль/кг)	Наст. работа
	218.7	$\text{HMS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, жидкость ($m = 25.5$ моль/кг)	[8]
М	224.6	$\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, жидкость ($m = 18.3$ моль/кг)	Наст. работа
М	287.5	$\text{HMS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, жидкость ($m = 55.4$ моль/кг)	Наст. работа

Обозначения: Е – эвтектика, М – конгруэнтное плавление.

лоты, реализованная в настоящей работе, позволяет описывать термодинамические свойства и рассчитывать фазовые равновесия в температурном диапазоне 198.15–323.15 К при содержании кислоты вплоть до 80 мас. %. Полученные параметры бинарных взаимодействий могут в дальнейшем использоваться при расчете равновесий в системах большей размерности, компонентами которой являются вода и метансульфоновая кислота.

Определенные в настоящей работе параметры стабильности $\text{HMS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ могут быть полезны при расчете равновесий жидкость–твердое в многокомпонентных системах на основе растворов метансульфоновой кислоты. Этот кристаллогидрат, в отличие от $\text{HMS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, существует в более широком температурном диапазоне (215.15–283.15 К), и может выпадать в ряде технологических процессов, проводимых при температурах ниже комнатной.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 21-73-00039.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clegg S.L., Brimblecombe P. // Environ. Technol. 1985. Т. 6. С. 269.
2. Pasteur E.C., Mulvaney R. // J. Geophys. Res. Atmos. 2000. Т. 105. С. 11525.
3. Güner F.E.G., Sakurai T., Hondoh T. // Eur. J. Mineral. 2013. Т. 25. С. 79.
4. Choczaj B.G., Bartelme M.J., Lentsch S.E. и др. Limescale and soap scum removing composition containing methane sulfonic acid: a.c. US8722609B2. 2014.
5. Bengoa L.N., Pary P., Conconi M.S. и др. // Electrochim. Acta. 2017. Т. 256. С. 211.
6. Ahn J., Wu J., Lee J. // Hydrometallurgy. 2019. Т. 187. С. 54.
7. Wang B., Lin X.Y., Tang Y. и др. // J. Power Sources. 2019. Т. 436. С. 226828.
8. Berthoud A. // Helv. Chim. Acta. 1929. Т. 12. С. 859.
9. Gregor H.P., Rothenberg M., Fine N. // J. Phys. Chem. 1963. Т. 67. С. 1110.
10. Covington A.K., Robinson R.A., Thompson R. // J. Chem. Eng. Data. 1973. Т. 18. С. 422.
11. Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P. // J. Phys. Chem. 1992. Т. 96. С. 9470.
12. Белова Е.В., Финкельштейн Д.И., Максимов А.И., Успенская И.А. // ЖФХ. 2019. Т. 93. С. 163.
13. Малютин А.С., Коваленко Н.А., Успенская И.А. // ЖНХ. 2020. Т. 65. С. 781
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1 (2) // Под. ред. Глушко В.П., Гурвича Л.В. М.: Наука, 1978. С. 45–46.
15. Dykyj J., Svoboda J., Wilhoit R.C. и др. Inorganic Compounds, in Organic Compounds, C1 to C57. Part 1, Vapor Pressure of Chemicals. Vapor Pressure and Antoine Constants for Oxygen Containing Organic Compounds, Landolt–Börnstein – Group IV Physical Chemistry, 20B. New York: Springer, 2000. С. 14.
16. Clarke J.H.R., Woodward L.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1966. Т. 62. С. 2226.
17. Covington A.K., Lilley T.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1967. Т. 63. С. 1749.
18. Covington A.K., Thompson R. // J. Solution Chem. 1974. Т. 3. С. 603.
19. Telfah A., Majer G., Kreuer K.D. и др. // Solid State Ion. 2010. Т. 181. С. 461.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.424.2

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ
КАТИОНОВ ФЕРРОЦЕНИЯ ПРИ ПРОТОНИРОВАНИИ АЦЕТИЛ-
И 1,1'-ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ
И ИХ ОКИСЛЕНИИ ЙОДОМ

© 2023 г. В. М. Фомин^{а,*}, Н. Н. Шуклина^а

^аНижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, Россия

*e-mail: niuh325@bk.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 27.01.2023 г.

Установлено, что скорость образования катиона ферроцения в реакционной смеси ацетилферроцен (1,1'-диацетилферроцен) + I_2 + $HClO_4$ в результате протонирования металлокомплексов (МК) и их окисления йодом в диоксане и ацетонитриле протекает по разным механизмам и описывается разными кинетическими уравнениями, полученными при анализе схем процессов. Наблюдаемое отличие обусловлено разной ролью процессов протонирования металлокомплексов и их окисления йодом в указанных растворителях.

Ключевые слова: ацетилферроцен, 1,1'-диацетилферроцен, кислота, йод, протонирование, карбока-
тион, редокс-изомерия, катион ферроцения, окисление

DOI: 10.31857/S0044453723070105, EDN: SKONUH

Известно, что протонирование производных ферроцена с различными функциональными группами сильными кислотами (НХ) приводит к образованию соответствующих катионов ферроцения в результате редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов, являющихся первичными продуктами протонирования указанных металлокомплексов (МК) [1–3].

Выход карбокатионов при протонировании МК и их способность к редокс-изомерии, а, следовательно, и скорость накопления катионов ферроцения, зависят от природы МК и НХ, соотношения их начальных концентраций и сольватирующей способности растворителя. В диоксане и ацетонитриле выход карбокатионов существенно выше, чем в таких растворителях как этанол, диоксан — H_2O , ДМФА, ДМСО, но только в диоксане образование катиона ферроцения является доминирующим процессом [4, 5].

На примере ферроценилметанола $FcCH_2OH$ показано, что при наличии в реакционной смеси окислителя, например, *n*-хинона [6], процессы протонирования и окисления МК оказывают взаимное влияние на скорость протекания каждого из них, причем степень и характер этого влияния зависят как от природы окислителя, так и соотношения начальных концентраций $FcCH_2OH$ -кислота.

Поскольку *n*-хинон проявляет свои окислительные свойства лишь в комбинации с сильной кислотой, процесс образования катиона ферроцения в системе МК + *n*-хинон + НХ в результате протонирования МК и его окисления разделить и исследовать по отдельности невозможно. Это же касается ряда других окислителей, например кислорода и гидропероксидов. Такая возможность появляется если использовать окислитель (Ох), например, йод, который способен вступать в реакцию с МК как в отсутствие кислоты, так и в ее присутствии, что ранее было показано на примере ферроцена [7], причем кислота катализирует его окисление, в то время как в комбинации с *n*-хиноном она входит в состав продукта восстановления окислителя. Из этого следует, что меняя природу растворителя, можно влиять на скорость образования катиона ферроцения как при протонировании МК, так и при его окислении йодом в системе МК + I_2 + НХ, и исследовать конкуренцию и взаимное влияние этих процессов, что и явилось целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны ацетилферроцен $FcCOCH_3$ (соединение I) и 1,1'-диацетилферроцена $Fc(COCH_3)_2$ (II), кото-

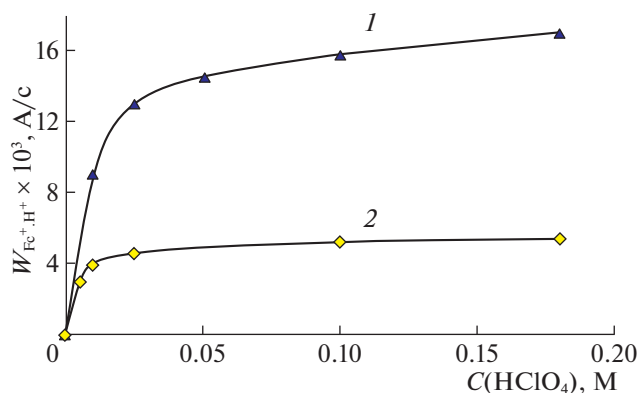


Рис. 1. Влияние концентрации HClO_4 на скорость образования катиона ферроцена при протонировании соединений I (1), II (2) в диоксане; $C_{\text{МК}}^0 = 0.003 \text{ M}$.

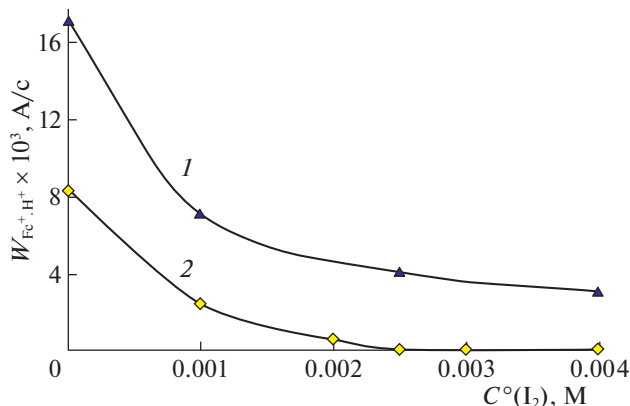


Рис. 2. Влияние добавок I_2 на скорость образования катиона ферроцена в диоксане при протонировании соединений I (1), II (2); $C_{\text{МК}}^0 = 0.003 \text{ M}$, $C_{\text{НХ}}^0 = 0.1 \text{ M}$.

рые отличаются своей реакционной способностью, как в отношении реакции редокс-изомерии соответствующих карбокатионов [2], так и в их реакции с йодом.

Электронные спектры поглощения реакционных смесей снимали в области 400–800 нм в атмосфере аргона на спектрометре Shimadzu UV-1700 с использованием кварцевых кювет 10 мм. Работу проводили в спектральном режиме, который предполагал сканирование по длине волны с последующей обработкой спектра.

Для проведения опытов готовились концентрированные растворы реагентов в сосудах, заполненных аргоном, после чего раствор металлокомплекса переносился в кювету и разбавлялся тем же растворителем до нужной концентрации. Далее снимался фоновый спектр. После этого в кювету вводился капилляр, через который раствор продувался аргоном в течение трех минут. Не прерывая барботаж, в кювету вводилось необходимое количество либо раствора йода, либо смеси I_2 с HClO_4 , капилляр вынимался, кювета изолировалась от воздуха, и этот момент времени принимался за начало реакции. Время появления максимума на полосе поглощения катиона ферроцена принималось за время реакции (8–10 с). После этого с интервалом в 15–20 с снимались следующие спектры раствора в течение двух–трех минут. По полученным спектрам строились кинетические кривые в координатах $A(\text{abs}) - t(\text{с})$, из которых рассчитывались начальные скорости реакции для конкретных концентраций реагентов.

Использованные растворители имели квалификацию “ос.ч.” и “ч.д.а.” и дополнительной очистке не подвергались. Ферроцен использовался в виде продажного препарата после его допол-

нительной очистки путем двукратной возгонки в вакууме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты кинетических исследований свидетельствуют о том, что в диоксане в системе I (II) + НХ основным каналом образования катиона ферроцена является протонирование МК, скорость которого $W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}$ стремится к предельному значению с ростом концентрации HClO_4 (рис. 1). Йод в отсутствие кислоты не способен окислять указанные соединения в этом растворителе и его добавки в реагирующую систему или не должны влиять на скорость образования катиона ферроцена, или должны увеличивать ее за счет катализируемого кислотой окисления МК йодом, как это наблюдается при окислении ферроцена (III) [7]. В действительности наблюдается ингибирование этого процесса (рис. 2), скорость которого в случае соединения II падает практически до нуля с ростом концентрации I_2 . Полученный результат можно объяснить дезактивацией образующихся при протонировании МК карбокатионов за счет образования достаточно устойчивых комплексов [карбокатион· I_2] с молекулой I_2 , как основанием Льюиса, способность которых к редокс-изомерии заметно ниже, чем карбокатионов в свободном виде, или вообще равна нулю, как в случае соединения II.

При более высоких концентрациях НХ и II, по сравнению с приведенными на рис. 2 значениями, и $C_{\text{I}_2}^0 = 0.004 \text{ M}$, образования катиона ферроцена в реакционной смеси так же не наблюдается.

В ацетонитриле йод способен окислять только соединение I. Введение кислоты в реакционную

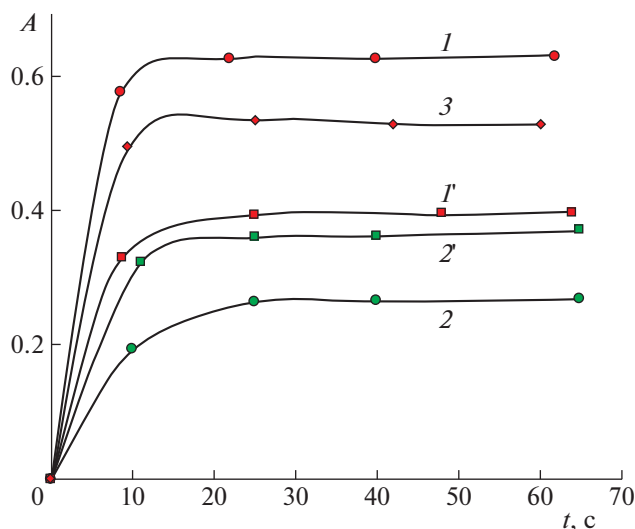


Рис. 3. Кинетические кривые накопления катиона ферроцена при окислении I (1, I', 3) и III (2, 2') йодом в ацетонитриле; 1, 2 — без добавок НХ; I', 2' — с добавками НХ, 3 — в смешанном растворителе ацетонитрил–вода (9 : 1); $C_{\text{МК}}^0 = 0.003 \text{ M}$, $C_{\text{I}_2}^0 = 0.004 \text{ M}$, $C_{\text{НХ}}^0 = 0.1 \text{ M}$.

смесь, содержащую I и I₂, приводит к снижению скорости образования катиона ферроцена в отличие от реакции окисления ферроцена йодом в этом растворителе, которая ускоряется в присутствии кислоты (рис. 3). Обращает на себя внимание, что скорость окисления йодом ферроцена в ацетонитриле меньше, чем скорость окисления ацетилферроцена несмотря на то, что последний содержит достаточно сильный электронно-акцепторный заместитель. Причину такого “несоответствия” можно объяснить, если обратиться к механизму окисления ферроцена йодом [7]. Предполагается, что на первичной стадии процесса происходит образование координационно-го комплекса $\text{Cp}_2\text{Fe}\cdot\text{I}_2$ типа КПЗ за счет взаимодействия высших занятых орбиталей МК (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), локализованных на атоме железа [8], с вакантной разрыхляющей σ^* -орбиталью молекулы окислителя. В соединении I появляется возможность координации молекулы йода не только с атомом металла, но и как основания Льюиса, за счет неподеленных пар электронов, с электрофильным атомом углерода заместителя, что приводит к увеличению его окислительной способности и, как следствие этого, скорости реакции.

Снижение скорости окисления соединения I йодом в ацетонитриле добавками кислоты $W_{\text{Fc}^+\cdot\text{Ox}}$ вместо ее ожидаемого увеличения, скорее всего, обусловлено уменьшением текущей концентрации МК за счет его протонирования. Образующийся при этом карбокатион не склонен к ре-

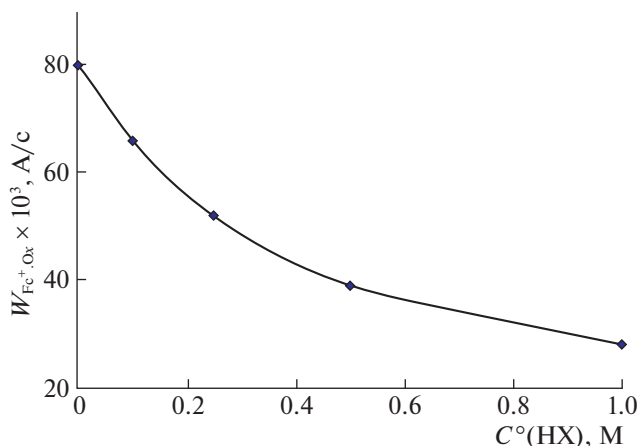
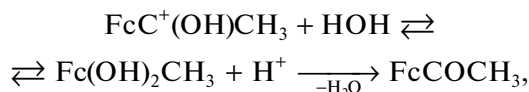


Рис. 4. Влияние концентрации HClO_4 на скорость образования катиона ферроцена при окислении соединения I йодом в ацетонитриле; $C_{\text{МК}}^0 = 0.003 \text{ M}$, $C_{\text{I}_2}^0 = 0.004 \text{ M}$.

докс-изомерии в апротонных высокополярных растворителях вследствие неспецифической и специфической сольватации [2] (рис. 4).

Веским доводом в пользу этого предположения является ускорение реакции при разбавлении ацетонитрила водой (рис. 3), способствующий регенерации соединения I за счет ее реакции с карбокатионом,



что приводит к увеличению текущей концентрации металлокомплекса.

Таким образом, кинетическая кривая накопления катиона ферроцена I' в присутствии НХ на рис. 3 отражает влияние двух кинетических эффектов — положительного (за счет предполагаемого увеличения скорости реакции МК с I₂) и отрицательного (за счет снижения текущей концентрации МК при его протонировании) на скорость взаимодействия I с йодом.

Приблизительно оценить уменьшение текущей концентрации МК при их протонировании можно, если предположить, что каталитические эффекты кислоты при окислении ферроцена и соединения I в идентичных условиях приблизительно одинаковы. Для ферроцена, по данным приведенным на рис. 3 (кривые 2, 2'), $W_{\text{Fc}^+\cdot\text{Ox}} = W_{\text{Fc}^+\cdot\text{Ox}} \times 1.45$. Тогда, для соединения I (кривая I), предполагаемое расчетное значение $W_{\text{Fc}^+\cdot\text{Ox}} = 80 \times 10^{-3} \times 1.45 = 116 \times 10^{-3} \text{ A/c}$. По данным эксперимента (кривая I') $W_{\text{Fc}^+\cdot\text{Ox}} = 46 \times 10^{-3} \text{ A/сек}$, что ~ в 2.5 раза ниже, чем расчетное значение. Это свидетельствует о том, что текущая

концентрация I во столько же раз меньше, чем начальная, вследствие его протонирования, подтверждая тем самым предположение о причине снижения скорости окисления I йодом в присутствии НХ.

Исходя из изложенного, на примере соединения I рассмотрим схемы вероятных процессов, протекающих в реагирующей системе МК + I₂ + НХ в диоксане (схема 1) и в ацетонитриле (схема 2), отражающие влияние растворителя на них.

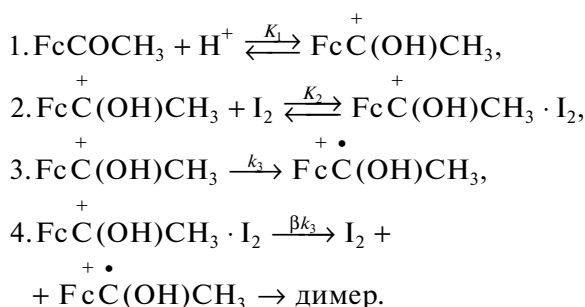


Схема 1. Процессы, протекающие в реагирующей системе МК + I₂ + НХ в диоксане.

Тогда в соответствии со схемой, скорость образования катиона ферроцена $W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}$ в реагирующей системе $\text{FcCOCH}_3 + \text{HХ} + \text{I}_2$ будет равна

$$\begin{aligned} W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+} &= (1-x)k_3 \left[\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \right] + \\ &+ x\beta k_3 \left[\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{I}_2 \right] = \\ &= (1-x)k_3 K_1 [\text{FcCOCH}_3][\text{H}^+] + \\ &+ x\beta k_3 K_1 K_2 [\text{FcCOCH}_3][\text{H}^+][\text{I}_2], \end{aligned} \quad (1)$$

где x — доля карбокатионов, связанных в комплексе с I₂; $(1-x)$ — доля свободных карбокатионов, способных к редокс-изомерии; β — коэффициент, учитывающий способность связанного карбокатиона к редокс-изомерии; $0 \leq \beta < 1$.

При $[\text{H}^+]_0 \gg [\text{I}_2]_0 > [\text{FcCOCH}_3]_0$ текущую концентрацию МК найдем из баланса по его концентрации

$$\begin{aligned} [\text{FcCOCH}_3]_0 &= [\text{FcCOCH}_3] + \\ &+ (1-x) \left[\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \right] + \\ &+ x \left[\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot \text{I}_2 \right] = \\ &= [\text{FcCOCH}_3](1 + (1-x)K_1[\text{H}^+]_0 + \\ &+ xK_1 K_2[\text{H}^+]_0[\text{I}_2]_0). \end{aligned} \quad (2)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} [\text{FcCOCH}_3] &= \\ &= \frac{[\text{FcCOCH}_3]_0}{1 + (1-x)K_1[\text{H}^+]_0 + xK_1 K_2[\text{H}^+]_0[\text{I}_2]_0}. \end{aligned} \quad (3)$$

Поскольку речь идет о начальной скорости процесса, принимаем, что при $t \rightarrow 0$, $[\text{I}_2] \rightarrow [\text{I}_2]_0$.

Тогда

$$W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+} = \frac{(1-x)k_3 K_1 [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{H}^+]_0 + x\beta k_3 K_1 K_2 [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{H}^+]_0 [\text{I}_2]_0}{1 + (1-x)K_1[\text{H}^+]_0 + xK_1 K_2[\text{H}^+]_0[\text{I}_2]_0}. \quad (4)$$

При $[\text{I}_2]_0 = 0$, $x = 0$, получаем известное уравнение [1], описывающее скорость редокс-изомерии свободного карбокатиона $W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}^1$,

$$W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}^1 = \frac{k_3 K_1 [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{H}^+]_0}{1 + K_1[\text{H}^+]_0}, \quad (5)$$

которая заведомо выше, чем $W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}$, что полностью соответствует полученным экспериментальным данным (рис. 2).

При $[\text{H}^+] \rightarrow \infty$, $W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}^1$ стремится к предельному значению при протонировании I,

$$W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}^1 = W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}^1_{\text{max}} = k_3 [\text{FcCOCH}_3]_0 \quad (6)$$

подтверждая тем самым данные на рис. 1. При увеличении концентрации I₂, что соответствует стремлению x к единице, уравнение (4) трансформируется в уравнение

$$W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}^2 = \beta k_3 [\text{FcCOCH}_3]. \quad (7)$$

Совершенно очевидно, что при $\beta < 1$, $W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}^2 < W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}^1$. Для соединения II $\beta = 0$, $W_{\text{Fc}^+, \text{H}^+}^2 = 0$, что соответствует результатам кинетических исследований, приведенных на рис. 2.

Отметим, что из монокарбокатионов, образующихся при протонировании соединений I и II, карбокатион $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3(\text{COCH}_3)$ является менее активным по своей способности к редокс-изомерии вследствие сильного электронно-ак-

цепторного влияния второй ацетильной группы. На этом основании можно предположить, что, будучи координированным с I_2 , он может фактически полностью потерять свою способность к редокс-изомерии, что и наблюдается на опыте (рис. 2). Не исключено, что молекула I_2 дезактивирует две молекулы карбокатиона, в пользу чего говорит тот факт, что ингибирование процесса его редокс-изомерии наблюдается при сравнительно низких концентрациях йода. Если же при протонировании II образуется дикарбокатион [9], то его способность к редокс-изомерии, скорее всего, близка к нулю.

Замена диоксана на ацетонитрил приводит к изменению механизма происходящих в той же самой реагирующей системе процессов:

1. $\text{FcCOCH}_3 + I_2 \xrightleftharpoons{K_1} \text{FcCOCH}_3 \cdot I_2 (KK_1)$,
2. $\text{FcCOCH}_3 \cdot I_2 + H^+ \xrightleftharpoons{K_2} \text{FcCOCH}_3 \cdot I_2 \cdot H^+ (KK_2)$,
3. $\text{FcCOCH}_3 \cdot I_2 \xrightarrow{k_3} \text{FcCOCH}_3^+ + I^- + I^\bullet$,
4. $\text{FcCOCH}_3 \cdot I_2 \cdot H^+ \xrightarrow{k_4} \text{FcCOCH}_3^+ + I^- + H^+ + I^\bullet$,
5. $\text{FcCOCH}_3 + I^\bullet \xrightarrow{k_5} \text{FcCOCH}_3^+ + I^-$,
6. $\text{FcCOCH}_3 + H^+ \xrightleftharpoons{K_6} \text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3$,
7. $\text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 + I_2 \xrightleftharpoons{K_7} \text{FcC}^+(\text{OH})\text{CH}_3 \cdot I_2$,
8. $I^- + I_2 \xrightleftharpoons{K_8} I_3^-$.

Схема 2. Процессы, протекающие в реагирующей системе $\text{МК} + I_2 + \text{НХ}$ в ацетонитриле.

Принимается, что схема окисления I в ацетонитриле в целом аналогична схеме окисления ферроцена в этаноле и ацетонитриле, включающей образование трийодида ферроцена при избытке концентрации I_2 по сравнению с МК [7]. Йодистоводородная кислота, как и хлорная, в ацетонитриле диссоциирована нацело [10]. Стадии (2) и (4) учитывают каталитический эффект кислоты, установленный при окислении ферроцена йодом в этаноле [7] и в ацетонитриле (рис. 3).

В соответствии со схемой, скорость образования катиона ферроцена $W_{\text{Fc}^+.\text{Ox}}$ может быть представлена уравнением

$$\begin{aligned} W_{\text{Fc}^+.\text{Ox}} &= k_3(1-x)[KK_1] + k_4(1-x)[KK_2] + \\ &+ k_5(1-x)[\text{FcCOCH}_3][I^\bullet] = \\ &= k_3 K_1 (1-x)[\text{FcCOCH}_3][I_2] + \\ &+ k_4 K_1 K_2 (1-x)[\text{FcCOCH}_3][I_2][H^+] + \\ &+ k_5(1-x)[\text{FcCOCH}_3][I^\bullet], \end{aligned} \quad (8)$$

здесь $(1-x)$ — доля координационных комплексов, в которые входит непротонированный ацетилферроцен, x — доля производных МК, включающая его протонированную форму.

В реакцию с йодом будет вступать не подвергшийся протонированию МК, текущую концентрацию которого найдем из выражения баланса по его концентрации, в условиях, когда $[H^+]_0 \gg [I_2]_0 > [\text{FcCOCH}_3]_0$:

$$\begin{aligned} [\text{FcCOCH}_3]_0 &= [\text{FcCOCH}_3] + (1-x) \times \\ &\times (K_1[\text{FcCOCH}_3][I_2] + \\ &+ K_1 K_2 [\text{FcCOCH}_3][I_2][H^+]) + \\ &+ x(K_6[\text{FcCOCH}_3][H^+] + \\ &+ K_6 K_7 [\text{FcCOCH}_3][I_2][H^+]). \end{aligned} \quad (9)$$

$$[\text{FcCOCH}_3] = \frac{[\text{FcCOCH}_3]_0}{1 + (1-x)(K_1[I_2]_0 + K_1 K_2 [I_2]_0 [H^+]_0) + x(K_6[H^+]_0 + K_6 K_7 [I_2]_0 [H^+]_0)}. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, принимая во внимание наличие второго слагаемого после единицы в знаменателе уравнения, что текущая концентрация металлокомплекса существенно ниже начальной за счет его протонирования, которое характеризуется априори высокими значениями констант равновесия K_6 и K_7 . Отметим, что связывание I_2 карбокатионом должно

приводить к снижению текущей концентрации и окислителя в реакционной смеси. Это подтверждает высказанное выше предположение о причине ингибирующего влияния кислоты на скорость окисления МК йодом. С учетом выражения (10) для текущей концентрации I, уравнение для скорости реакции $W_{\text{Fc}^+.\text{Ox}}$ будет иметь вид:

$$W_{\text{Fc}^+\cdot\text{Ox}} = \frac{2k_3 K_1 (1-x) [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{I}_2]_0 + 2k_4 K_1 K_2 (1-x) [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0}{1 + (1-x)(K_1 [\text{I}_2]_0 + K_1 K_2 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0) + x(K_6 [\text{H}^+]_0 + K_6 K_7 [\text{I}_2]_0 [\text{H}^+]_0)}. \quad (11)$$

Коэффициент “2” в числителе уравнения (11) появляется в результате учета выражения для скорости окисления МК атомом йода при нахождении его концентрации, которая считается стационарной.

При $[\text{H}^+]_0 = 0$, $x = 0$ и уравнение (11) преобразуется в уравнение

$$W_{\text{Fc}^+\cdot\text{Ox}}^1 = \frac{2k_3 K_1 [\text{FcCOCH}_3]_0 [\text{I}_2]_0}{1 + K_1 [\text{I}_2]_0}, \quad (12)$$

которое аналогично уравнению для скорости окисления ферроцена йодом в идентичных условиях.

При $[\text{H}^+] \rightarrow \infty$, $x \rightarrow 1$, $W_{\text{Fc}^+\cdot\text{Ox}}^2 \rightarrow 0$, что полностью соответствует экспериментальным данным об ингибирующем влиянии добавок кислоты на скорость окисления I йодом в ацетонитриле, которое тем выше, чем больше концентрация кислоты в реакционной смеси. Полученный результат однозначно свидетельствует в пользу предположения о причинах ингибирующего влияния кислоты на скорость окисления соединения I в указанном растворителе.

В заключение отметим, что результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что, варьируя природу растворителя можно регулировать скорость процессов протекающих в системе $\text{МК} + \text{Ox} + \text{HX}$ независимо от природы МК, которая будет сказываться лишь на конкретных значениях $W_{\text{Fc}^+\cdot\text{H}^+}$ и $W_{\text{Fc}^+\cdot\text{Ox}}$. Природа Ox определяет возможность отдельного исследования процессов протонирования МК и их окисления.

Ацетилферроцен и 1,1'-диацетилферроцен были предоставлены ООО “СИНОР”, за что авторы выражают свою благодарность его научному руководителю Татарникову А.Н.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В.М., Шуклина Н.Н., Климова М.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1–7. <https://doi.org/10.31857/S0044453720090071>
2. Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 896. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20060091>
3. Фомин В.М., Шуклина Н.Н. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0044453722050119>
4. Фомин В.М., Зайцева К.С., Шарова М.Н. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 815. <https://doi.org/10.1134/S1070363216050169>
5. Фомин В.М., Кочеткова Е.С., Ключевский К.В. // Там же. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 805. <https://doi.org/10.1134/S1070363218050183>
6. Фомин В.М., Шуклина Н.Н. // Там же. 2021. Т. 91. № 7. С. 1078. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2107012X>
7. Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010095>
8. Несмеянов А.Н., Кочетков К.А. Методы элементо-органической химии. Железоорганические соединения. М.: Наука, 1983, с. 544
9. Несмеянов А.Н., Шульпин Г.Б., Рыбинская М.И. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1975. С. 2824.
10. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 61.

ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ
ОКТА(4-*трет*-БУТИЛФЕНИЛ)ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА
ПОД ВЛИЯНИЕМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ© 2023 г. О. А. Петров^{а,*}, М. С. Макаров^а^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 20.01.2023 г.

Принята к публикации 23.01.2023 г.

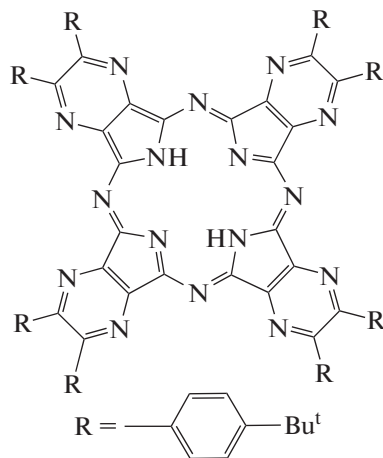
Исследовано состояние окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в диметилсульфоксиде. Обнаружено, что кислотно-основное взаимодействие молекул-партнеров приводит к образованию устойчивого во времени комплекса с переносом протонов. Показано, что введение добавок морфолина, пиперидина, *n*-бутиламина и диэтиламина в диметилсульфоксид приводит к деструкции этого комплекса в отличие от добавок пиридина, 2-метилпиридина, *трет*-бутиламина и три-*n*-бутиламина. Рассмотрено влияние протоноакцепторной способности и пространственного строения основания на процесс распада тетрапиразинопорфиразинового макроцикла.

Ключевые слова: окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразин, диметилсульфоксид, циклическое и ациклическое азотсодержащее основание, комплекс с переносом протонов, кинетика, деструкция

DOI: 10.31857/S004445372307021X, EDN: SMADUJ

Порфиразины с аннелированными пиразиновыми кольцами ($H_2PA(Pyz)_4$) — предмет все более пристального внимания исследователей в связи с возрастающими перспективами их использования в качестве жидкокристаллических и каталитических материалов, компонентов цветных и оптических фильтров, оптических материалов для записи информации и др. [1]. Более или менее жесткие ограничения на практическое применение $H_2PA(Pyz)_4$ оказывает их устойчивость в различных условиях среды. Расширить спектр полезных свойств этого класса соединений возможно благодаря выявлению факторов, влияющих на стабильность $H_2PA(Pyz)_4$ в органических протоноакцепторных средах. К настоящему времени установлены закономерности распада для некоторых β -замещенных порфиразинов и фталоцианинов (тетрабензопорфиразинов). Количественные данные о деструкции для тетрапиразинопорфиразинов весьма немногочисленны [2]. При этом вопрос о влиянии основности и полярности среды, а также молекулярной структуры $H_2PA(Pyz)_4$ и основания на процесс распада ароматического макрогетероцикла далек от полной ясности.

В связи с этим в данной работе исследовано состояние окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина ($H_2Pa(Pyz)_4R_8$) в диметилсульфоксиде, а также системе диметилсульфоксид (DMSO) — пиридин (Py), 2-метилпиридин (Me-Py), морфолин (Morph), пиперидин (Pip), *n*-бутиламин, *трет*-бутиламин, диэтиламин и три-*n*-бутиламин (Bu_3N)

 $(H_2Pa(Pyz)_4R_8)$.

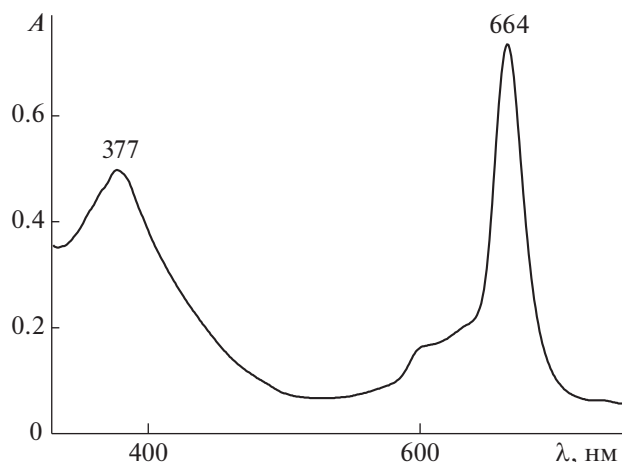


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$ в диметилсульфоксиде при 298 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта (4-*трет*-бутил)тетрапиразинопорфиразин синтезировали по методике [3]. Диметилсульфоксид и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических исследований в термостатируемую кювету спектрофотометра “SHIMADZU-UV-1800” помещали свежеприготовленный раствор $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$ в DMSO с постоянной концентрацией и добавляли переменные количества азотсодержащих оснований. Скорость деструкции комплекса с переносом протонов $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны $\lambda = 664$ нм. Текущую концентрацию комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ определяли по формуле:

$$C = C^0(A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty), \quad (1)$$

где A_0 , A_τ и A_∞ — оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞); C^0 и C — начальная и текущая концентрации комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$. Все изменения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости деструкции $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ рассчитывали по формуле:

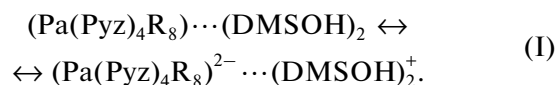
$$k_n = (1/\tau) \lg(C^0/C). \quad (2)$$

Точность кинетических параметров (k_n и E_a) оценивали с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95% по методу Стьюдента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно установлено, что в инертном малополярном бензоле электронный спектр поглощения (ЭСП) $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$ содержит в видимой области две расщепленные Q_x - и Q_y -составляющие Q -полосы с $\lambda_1 = 674$ и $\lambda_{II} = 646$ нм соответственно [2], что указывает на D_{2h} -симметрию π -хромофора молекулы. При замене бензола на слабоосновный диметилсульфоксид в ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$ регистрируется нерасщепленная Q -полоса с $\lambda = 664$ нм, характерная для D_{4h} -симметрии тетрапиразинопорфиразинового макроцикла и, не претерпевающая изменений, B -полоса с $\lambda = 377$ нм (рис. 1). Повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} свидетельствует о том, что $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$ в присутствии диметилсульфоксида проявляет свойства двухосновной NH -кислоты и образует устойчивый во времени комплекс с переносом протонов — $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$. На это указывает характер его ЭСП, который остается без изменений в течение ~ 90 ч при 323 К в DMSO.

В комплексе $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ протоны NH -групп, связанные с атомом кислорода молекул диметилсульфоксида и внутрициклическими атомами азота макроцикла через водородные связи, располагаются над и под плоскостью макроцикла, что обеспечивает благоприятное пространственное расположение молекул DMSO [4]. При этом восемь фенильных колец с *трет*-бутильными группами, судя по данным [5], не лежат в плоскости тетрапиразинопорфиразинового макроцикла и не участвуют с ним в π, π -сопряжении. Из-за пространственного экранирования молекулами DMSO четырех внутрициклических атомов азота подобные комплексы с переносом протонов труднее вступают в реакции образования комплексов с солями металлов в отличие от молекулярных форм порфиразинов [4]. В комплексе $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ перенос протонов от кислоты к основанию, приводящий к образованию разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией, представляется маловероятным [6, 7]. Кислотно-основное равновесие ограничивается либо стадией образования H -комплекса — $(\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8) \cdots (\text{DMSOH})_2$, либо ионного комплекса, представляющего собой H -связанную ионную пару — $(\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8)^{2-} \cdots (\text{DMSOH})_2^+$ [2, 4]. Учитывая выраженную протонодонорную NH -активность $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$ по сравнению с β -замещенными порфиразидами и фталоцианинами [8] следует ожидать смещение кислотно-основного равновесия (I) в сторону образования более полярной структуры:



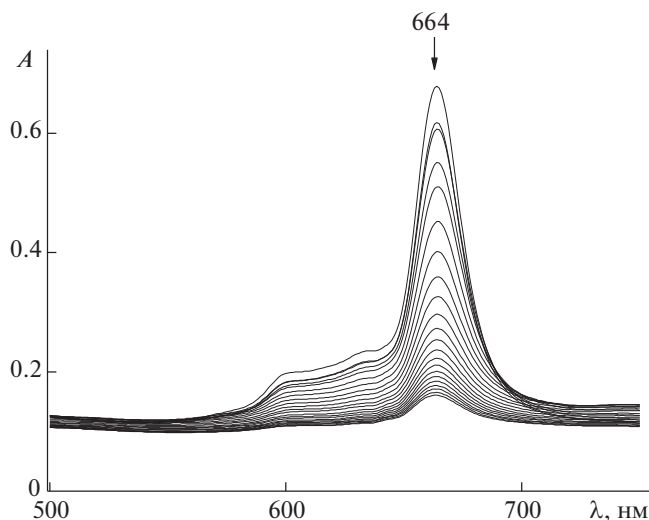


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе морфолин-DMSO в течение 10 мин при $C_{\text{Morph}}^0 = 8.61$ моль/л, $T = 323$ К.

Дальнейшие исследования показали, что если в диметилсульфоксид вводить достаточно слабое основание (пиридин, 2-метилпиридин), то комплекс $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ сохраняет ЭСП с $\lambda = 664$ нм в течение ~ 300 мин при $T = 323$ К в интервале концентраций $C_{\text{Py}}^0 = C_{\text{MePy}}^0 = 0.31 - 9.93$ моль/л. При введении в диметилсульфоксид добавок более сильных оснований (морфолина, пиперидина) в ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности нерасщепленной Q-полосы независимо от природы основания (рис. 2). Одновременно с этим исчезает В-полоса (рис. 1), характеризующая наличие пиррольных фрагментов в макроцикле, и наблюдается обесцвечивание раствора. Аналогичное изменение ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ происходит в присутствии *n*-бутиламина и диэтиламина (рис. 3).

В интервале $C_{\text{Morph}}^0 = 0.71 - 8.61$ и $C_{\text{Pip}}^0 = 0.12 - 2.02$ моль/л в DMSO-реакция деструкции:



описывается суммарным уравнением второго порядка — первого по комплексу с переносом протонов (рис. 4) и первого по основанию (в пределах экспериментальной ошибки опыта) (рис. 5):

$$-dC_1/d\tau = kC_1C_B, \quad (3)$$

$$k = k_n/C_B, \quad (4)$$

где k_n и k — наблюдаемая константа скорости деструкции и константа скорости деструкции вто-

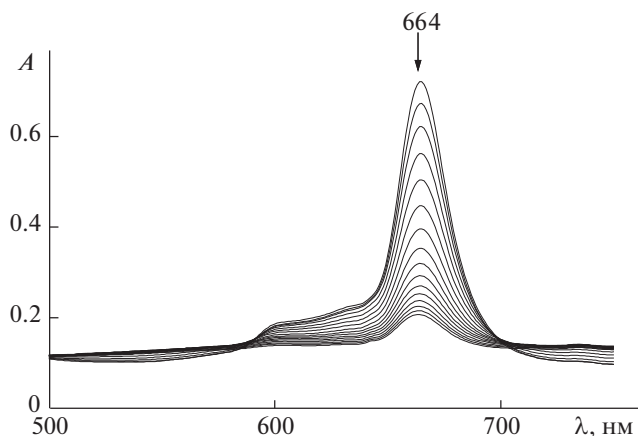


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе *n*-бутиламин-DMSO в течение 15 мин при $C_{\text{BuNH}_2}^0 = 0.51$ моль/л, $T = 323$ К [3].

рого порядка соответственно; В — Morph, Pip; C_1 — концентрация $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$. При замене циклических оснований (морфолина, пиперидина) на ациклические (*n*-бутиламин, диэтиламин) кинетическое уравнение (4) не претерпевает изменений.

Распад комплекса с переносом протонов с последующим разрушением макроцикла является следствием протекания конкурентной реакции за протон:

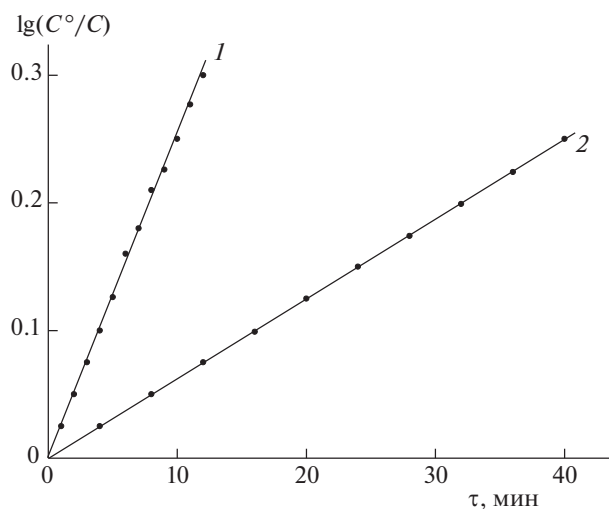
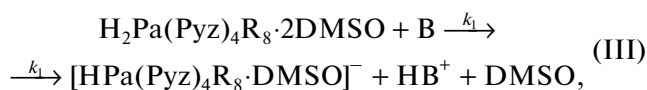


Рис. 4. Зависимости $\lg(C^0/C)$ от времени деструкции комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ в присутствии Morph (1), Pip (2) в DMSO при 303 К и $C_{\text{Morph}} = 5.74$ и $C_{\text{Pip}} = 0.50$ моль/л.

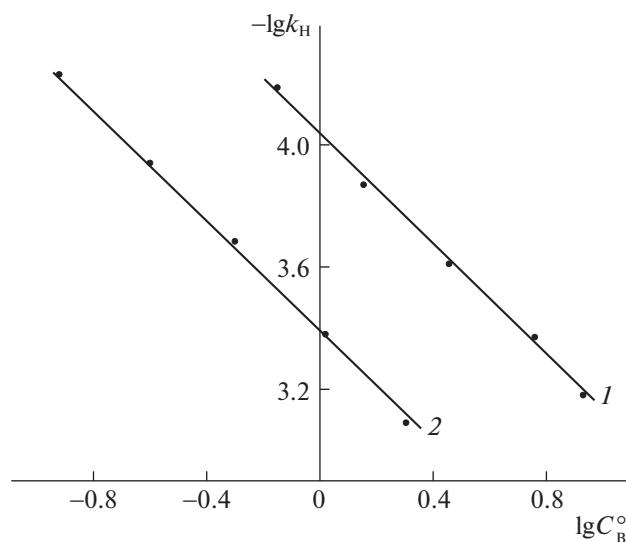
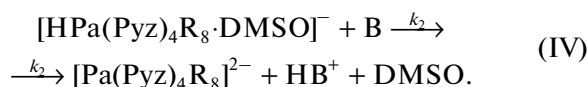


Рис. 5. Зависимости $\lg k_H$ от $\lg C_B$ деструкции комплекса $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2DMSO$ в присутствии Morph (1), Pip (2) в DMSO при 303 (1) и 313 К (2).



Благодаря более выраженной протоноакцепторной способности молекулы основания на стадиях (III) и (IV) вступают во взаимодействие с выведенными из плоскости макроцикла атомами водорода $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2DMSO$ и вытесняют молекулы диметилсульфоксида. При этом высокая основность и ионизирующая способность среды благоприятствует диссоциации комплекса с переносом протонов с образованием дианионной формы — $[Pa(Pyz)_4R_8]^{2-}$, относящейся к D_{4h} -симметрии, как и комплекса с переносом протонов $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2DMSO$. Отсутствие компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле приводит к самопроизвольному распаду дианионной формы окта(4-*мет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции. Изменение ЭСП $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2DMSO$ в присутствии значительного избытка основания происходит без спектральной регистрации промежуточного комплекса — $[H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot DMSO]^-$ (рис. 2). Этот факт дает основание полагать, что $k_1 < k_2$.

Делокализованная π -связь по внутреннему 16-ти членному контуру (C_8N_8), а также ее расширение в результате аннелирования четырех электронодефицитных пиразиновых колец [1] способствует пространственному экранированию атомами и π -электронами протонов NH-групп в $H_2Pa(Pyz)_4R_8$. Наряду с этим, алкильные группы в

диметилсульфоксиде, по-видимому, создают дополнительные пространственные затруднения при сближении молекул-партнеров. В результате этого процесс деструкции $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2DMSO$ характеризуется низкими значениями констант скорости и достаточно высокими значениями энергии активации (таблица 1).

Анализ кинетических данных (таблица 1) показывает, что среди циклических оснований максимальная скорость распада $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2DMSO$ наблюдается в присутствии пиперидина ($pK_a^{298} = 11.23$ [9]), который является достаточно сильным акцептором протона и имеет пространственно доступный атом азота в составе молекулы, находящейся в “кресловидный” конформации [10]. Введение в пиперидиновый цикл гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина [11], однако приводит к понижению pK_a^{298} на ~2.7 единицы. В результате этого при переходе от пиперидина к морфолину ($pK_a^{298} = 8.50$ [9]) значение k^{298} уменьшается в ~2 раза. При этом E_a процесса не претерпевает существенных изменений (таблица 1). Уменьшение pK_a^{298} оснований в ряду Pip $\rightarrow$ Morph $\rightarrow$ MePy $\rightarrow$ Py приводит к дальнейшему росту устойчивости комплекса $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2DMSO$. В системе DMSO—Py (MePy) он не подвергается деструкции, поскольку низкая протоноакцепторная способность пиридина ($pK_a^{298} = 5.23$ [9]) и 2-метилпиридина ($pK_a^{298} = 5.97$ [9]) не позволяет им конкурировать с молекулой DMSO за протон (III, IV).

Достаточно сильное влияние на кинетические параметры деструкции $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2DMSO$ оказывает пространственное строение азотсодержащего основания. Объемные алкильные заместители, связанные с атомом азота в амине, затрудняют благоприятный контакт взаимодействующих молекул, согласно (III, IV). Так, замена *n*-бутиламина ($pK_a^{298} = 10.60$ [9]) на близкий по протоноакцепторной способности диэтиламин ($pK_a^{298} = 10.84$ [9]) приводит к уменьшению скорости деструкции, судя по величинам k^{298} (таблица 1), более чем в 60 раз на фоне роста E_a процесса. Комплекс $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2DMSO$ под влиянием три-*n*-бутиламина ($pK_a^{298} = 10.97$ [9]) не подвергается деструкции. На это указывает характер ЭСП окта(4-*мет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в системе DMSO—Bu₃N. Уменьшение интенсивности Q-полосы с $\lambda = 664$ нм не наблюдается в течение ~58 ч при 333 К. Аналогичное влияние оказывает разветвление углеводородной цепи в молекуле основания. В диметилсульфоксиде с добавками *мет*-бутиламина

Таблица 1. Кинетические параметры реакции деструкции $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе азотсодержащее основание – DMSO, $([\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}]_0 = 1.05 \times 10^{-5} \text{ моль/л})$

C_{B}^0 , моль/л	T , К	$k_{\text{H}} \times 10^4$, с ⁻¹	$k \times 10^4$, л/(моль с)	E_{a} , кДж/моль	C_{B}^0 , моль/л	T , К	$k_{\text{H}} \times 10^4$, с ⁻¹	$k \times 10^4$, л/(моль с)	E_{a} , кДж/моль
Морфолин					Пиперидин				
0.71	298	0.43 ± 0.02	0.60 ± 0.02	62 ± 5	0.25	298	0.37 ± 0.01	1.40 ± 0.05	58 ± 4
	303	0.65 ± 0.02	0.92 ± 0.03			303	0.56 ± 0.02	2.10 ± 0.08	
	313	1.40 ± 0.05	1.95 ± 0.07			313	1.15 ± 0.04	4.25 ± 0.16	
	323	3.00 ± 0.10	4.20 ± 0.15			323	2.35 ± 0.08	8.70 ± 0.32	
1.43	298	0.90 ± 0.03	0.65 ± 0.02	60 ± 4	0.50	298	0.70 ± 0.03	1.35 ± 0.05	59 ± 4
	303	1.35 ± 0.05	0.95 ± 0.04			303	1.04 ± 0.04	2.00 ± 0.07	
	313	2.80 ± 0.11	2.00 ± 0.08			313	2.07 ± 0.08	4.00 ± 0.15	
	323	5.90 ± 0.24	4.20 ± 0.17			323	4.40 ± 0.17	8.45 ± 0.32	
2.86	298	1.60 ± 0.06	0.60 ± 0.02	59 ± 4	1.05	298	1.40 ± 0.05	1.43 ± 0.05	58 ± 4
	303	2.45 ± 0.08	0.90 ± 0.03			303	2.07 ± 0.08	2.10 ± 0.08	
	313	5.15 ± 0.19	1.90 ± 0.07			313	4.15 ± 0.16	4.20 ± 0.16	
	323	10.57 ± 0.40	3.90 ± 0.15			323	8.57 ± 0.34	8.60 ± 0.32	
5.74	298	2.80 ± 0.10	0.53 ± 0.02	61 ± 5	2.02	298	2.70 ± 0.10	1.40 ± 0.05	58 ± 4
	303	4.20 ± 0.16	0.80 ± 0.03			303	4.00 ± 0.16	2.05 ± 0.08	
	313	8.95 ± 0.35	1.70 ± 0.07			313	8.00 ± 0.30	4.10 ± 0.15	
	323	18.95 ± 0.75	3.60 ± 0.14			323	16.60 ± 0.67	8.50 ± 0.30	
8.61	298	4.30 ± 0.17	0.56 ± 0.02	63 ± 5	<i>n</i> -Бутиламин [2]				
	303	6.57 ± 0.25	0.85 ± 0.03		1.01	298	2.05 ± 0.08	2.00 ± 0.08	46 ± 4
	313	14.70 ± 0.52	1.90 ± 0.07			303	2.77 ± 0.14	2.75 ± 0.12	
	323	30.90 ± 1.07	4.00 ± 0.15			313	4.90 ± 0.21	4.85 ± 0.21	
Пиперидин				323		8.60 ± 0.36	8.50 ± 0.35		
0.12	298	0.19 ± 0.01	1.45 ± 0.06	58 ± 4	Диэтиламин [2]				
	303	0.28 ± 0.01	2.15 ± 0.07		1.20	298	0.03 ± 0.001	0.03 ± 0.001	70 ± 5
	313	0.58 ± 0.02	4.35 ± 0.17			303	0.05 ± 0.002	0.04 ± 0.001	
	323	1.16 ± 0.04	8.75 ± 0.32			313	0.13 ± 0.005	0.11 ± 0.004	
				323		0.28 ± 0.01	0.23 ± 0.009		

Примечание. Значения k_{H} при 298 К для морфолина, пиперидина, *n*-бутиламина и диэтиламина рассчитаны по уравнению Аррениуса.

($\text{p}K_{\text{a}}^{298} = 10.68$ [9]) комплекс $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ обладает аналогичной устойчивостью, как и в DMSO, поскольку объемная *трет*-бутильная группа создает существенные пространственные помехи в ходе протекания конкурентной реакции за протон, согласно (III, IV).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать предварительный вывод о том, что несмотря на высокую NH-кислотность $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8$, по сравнению с другими структурны-

ми аналогами, ключевую роль в деструкции комплекса с переносом протонов $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Pyz})_4\text{R}_8 \cdot 2\text{DMSO}$ играет как протоноакцепторная способность азотсодержащего основания, так и пространственное экранирование атома азота в амине, что препятствует протеканию реакций (III и IV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 361. № 4. P. 1.

2. Петров О.А., Шиловская М.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1189.
3. Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 760.
4. Петров О.А., Аганичева К.А., Гамов Г.А., Киселев А.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1379.
5. Donzello M.P., Ou Z., Monacelli F. et al. // Inorg Chem. 2004. V 43. № 26. P. 8626.
6. Молекулярные взаимодействия / Под. ред. Г. Раттайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
7. Zundell G. Hydrogen Bonds with large Proton Polarizability and Transfer Processes in Electrochemistry and Biology / Ed. by I. Prigogin, S.F. Rice. N. Y.: Wiley and Sons. Inc. 2000. 217 p.
8. Stuzhin P.A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 813.
9. The Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by W.M. Haynes. Boca Raton, London, N. Y.: Taylor and Francis, 2013. 2668 p.
10. Anet F.A.L., Yavari I. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2794.
11. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. // Accounts. Chem. Res. 1975. V. 8. № 9. P. 300.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 661.183.6;661.726;661.897;544.478-03;544.478.02;544.47;546.46;547.313;543.427.2;543.421/.424

ВЛИЯНИЕ ХИТОЗАНА НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ
И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТНОГО
КАТАЛИЗАТОРА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
АДСОРБИРОВАННОГО МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2023 г. М. И. Шилина^b, Т. К. Обухова^a, Т. И. Батова^{a,*}, Н. В. Колесниченко^a

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

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

*e-mail: batova.ti@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 09.11.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода и рентгеновской абсорбционной спектроскопии исследованы цеолитные катализаторы конверсии диметилового эфира в низшие олефины с одноатомным распределением родия. Для одноатомного распределения активного компонента на поверхности носителя цеолит предварительно обрабатывали ультразвуком, а в качестве среды для диспергирования родия на стадии пропитки использовали полимер (гидрохлорид хитозана). Для сравнения исследован образец, приготовленный методом традиционной пропитки цеолита водным раствором хлорида родия. Показано, что независимо от способа нанесения с участием полимера или без него родий в структуре цеолита, обработанного ультразвуком, находится в виде изолированных металлических центров. Использование хитозана при синтезе способствует более дисперсному распределению родия на внешней поверхности цеолита и большей окислительной способности катализатора.

Ключевые слова: цеолитные катализаторы, модифицирование родием, ИК-спектроскопия адсорбированного СО

DOI: 10.31857/S0044453723070269, **EDN:** SMGLNH

В настоящее время большой интерес представляет процесс получения низших олефинов из СО и Н₂ через промежуточный синтез диметилового эфира (ДМЭ) с его последующей переработкой в олефины [1–3].

Среднепористые цеолиты типа ZSM-5, модифицированные различными металлами [4] широко используются как катализаторы в данном процессе. В качестве промоторов используются элементы с основными (Са, Mg, La) или с амфотерными свойствами (Zr, Zn, Ti), а также благородные металлы (Rh).

Большое внимание исследователей привлекают гетерогенные катализаторы с высокодисперсным распределением активного компонента, что позволяет значительно повысить активность катализатора. В этой связи усиленно разрабатывается и успешно исследуется принципиально новый класс гетерогенных катализаторов с одноатомным распределением активного металлического центра [5–9]. Основной особенностью данных систем является резкое

возрастание каталитической активности при низкой концентрации активного компонента. Особенно это актуально при использовании атомов драгоценных металлов в гетерогенных катализаторах.

Для получения высокодисперсного распределения активного компонента на поверхности носителя часто используются полимеры в качестве подложки и стабилизатора [10–15]. Ранее нами показано, что нанесение родия на цеолит, предварительно обработанный ультразвуком (УЗО), в независимости от того, наносится ли он с полимером или без полимера, приводит к одноатомному распределению родия на поверхности цеолита, что значительно повышает выход уксусной кислоты в окислительной конверсии метана [16]. Однако при исследовании этих цеолитных катализаторов в синтезе низших олефинов, в случае использования полимера для диспергирования родия наблюдалось падение активности катализатора [17]. Скорее всего, это связано с электронным состоянием родия, которое иначе проявляется в различных реакциях.

Одноцентровое распределение активного компонента на поверхности гетерогенной подложки, и в частности цеолита, доказано различными методами, включая электронную микроскопию высокого пространственного разрешения и спектральные методы [18]. Среди них ИК-спектроскопия адсорбированного СО является одним из наиболее информативных инструментов анализа. Частоты валентных колебаний и количество полос в спектре СО, адсорбированного на гетерогенном катализаторе позволяют выявить наличие изолированных металлических центров и/или частиц металлов с соседними металлическими центрами. О присутствии последних можно судить по наличию мостиковых полос колебаний СО, проявляющихся в низкочастотной области спектра (ниже 2000 см^{-1}) [18–22]. Электронное состояние родия и его распределение на поверхности цеолитного катализатора может меняться в зависимости от метода введения металла (пропитка или ионный обмен), а также структуры, силикатного модуля цеолита и распределения атомов алюминия в его решетке [18, 20, 23]. Недавно мы показали, что в катализаторах Rh/ZSM-5, приготовленных с использованием хитозана, пространственное расположение атомов родия отличается от аналогичных образцов, полученных традиционной пропиткой водным раствором RhCl_3 [16]. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при использовании полимерной матрицы различной природы родий находится преимущественно на поверхности цеолитного носителя, в то время как традиционная пропитка приводит к локализации родия внутри микропористых каналов и/или “полостей” пересечений каналов. Однако влияние полимера на электронное состояние активного компонента остается не выясненным.

В данной работе приведены результаты исследования методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода и рентгеновской абсорбционной спектроскопии цеолитных катализаторов, модифицированных родием с использованием полимерной матрицы и без нее, с целью определения влияния полимера на электронное состояние и распределение родия на поверхности цеолитного катализатора конверсии ДМЭ в олефины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы синтеза низших олефинов из ДМЭ готовили на основе цеолита типа ZSM-5 (отечественный аналог с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32.6$, производство ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”) в аммонийной форме. Водородную форму цеолита

(HZSM-5) получали прокаливанием порошка цеолита $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ в течение 4 ч при температуре 500°C на воздухе.

Предварительную ультразвуковую обработку цеолита HZSM-5 проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H с частотой 80 кГц и мощностью 130 Вт в течение 1 ч (HZSM-5 (УЗО), далее HZ).

Родий наносили на катализатор HZ методом безостаточной пропитки из водного раствора $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rh/HZ) или из предварительно подготовленной суспензии из растворенного в воде гидрохлорида хитозана и водного раствора $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rh(X)/HZ) (рис. 1). Для приготовления композита использовали гидрохлорид хитозана (производство “Биопрогресс”, г. Москва) с молекулярной массой 10^4 Да. Содержание Rh в составе готового катализатора – 0.15 мас. %.

Физико-химические методы исследования

Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (РФС)

Элементный анализ выполняли на усовершенствованном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'x Sequential XFR (“Thermo Fisher Scientific”, Швейцария).

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS)

Спектры EXAFS/XANES образцов (навеска ~100 мг для порошкообразных образцов) были сняты на экспериментальной станции “Структурное материаловедение” (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения [24, 25]. XAS-спектры на К-крае Rh регистрировали в режиме флуоресценции при помощи полупроводникового детектора Amptek X123 (энергетическое разрешение ~100 эВ). Для сканирования по энергии использовали однокристалльный монохроматор Si(220) с вырезом (“бабочка”), энергетическое разрешение ~1 эВ. Интенсивность монохроматического пучка, падающего на образец, измеряли ионизационной камерой, заполненной чистым аргоном. Первичную обработку XAS-спектров выполняли с помощью программного пакета IFEFFIT [26, 27]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали в диапазоне $k = 2\text{--}12\text{ \AA}^{-1}$ с весовым коэффициентом k^3 .

Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода (ИКДОО СО)

Исследования образцов методом ИКДОО проводились на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 в диапазоне $6000\text{--}900\text{ см}^{-1}$, снабженном приставкой диффузного отражения. Спектры диффузного отражения образцов с величиной

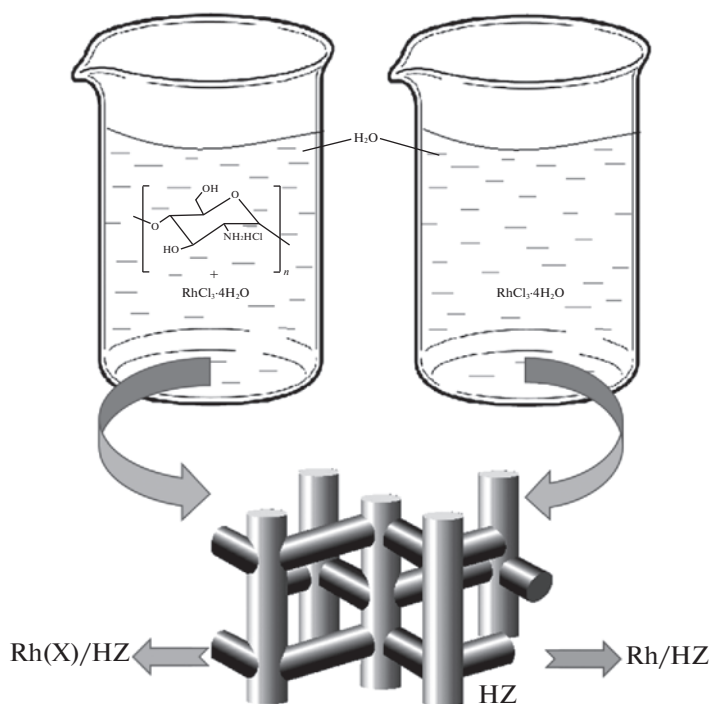


Рис. 1. Схема приготовления катализаторов Rh/HZ и Rh(X)/HZ.

гранул 0.4–0.8 мм снимали в кварцевых кюветах, через оптическое окошко из фторида кальция при комнатной температуре. Разрешение 4 см^{-1} , накопление 256 сканов.

Для снятия ИК-спектров ДО образцы нагревали в кварцевой части реактора-кюветы в вакууме сначала при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, затем температуру поднимали до 400°C и грели при ней в течение 100 минут. Сразу после откачки и охлаждения образец пересыпали в отросток, снабженный оптическим окошком, и снимали спектры. Адсорбцию оксида углерода на образцы осуществляли при комнатной температуре и давлениях $p(\text{CO})$ от 2 до 10 Торр, а также после вакуумирования до остаточного давления 0.05 Торр.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам рентгено-флуоресцентного анализа промышленный цеолит, на основе которого готовили родийсодержащие цеолитные катализаторы, содержит примесные катионы Na, Mg, Ca и Fe в количестве 0.1–0.24 мас. %. Элементный состав образцов приведен в таблице 1. Содержание родия составляет около 0.15 мас. %.

Родийсодержащие цеолитные катализаторы, приготовленные с/без использования гидрохлорида хитозана для диспергирования родия на поверхности обработанного ультразвуком цеолита были исследованы с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Анализ данных

спектроскопии на К-крае Rh показывает, что форма спектров в области XANES идентична для двух родийсодержащих образцов, такая форма характерна для XANES-спектров родия, входящего в структуру цеолита [19, 28, 29] и соответствует разупорядоченному кислородному окружению (рис. 2а). На кривой EXAFS наблюдаются характерный для кислородной координации максимум при $R \sim 1.5\text{ \AA}$, что указывает на то, что Rh присутствует в основном в виде изолированных атомов (рис. 2б) [16, 30].

Чтобы подтвердить одноатомность родиевых центров и выявить различия в состоянии родия на поверхности цеолита в зависимости от способа его введения, образцы были исследованы с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного CO. На рис. 3 (а–в) показаны ИК ДО-спектры адсорбированного CO на исходном цеолите HZ и ро-

Таблица 1. Количественный элементный анализ исходного цеолита и родийсодержащих катализаторов, приготовленных на его основе

Образцы	Содержание элемента, %						
	Si	Al	Na	Mg	Ca	Fe	Rh
HZSM-5	43.79	2.93	0.09	0.10	0.11	0.14	—
HZ	43.79	2.93	0.09	0.10	0.11	0.14	—
Rh/HZ	43.36	3.01	0.20	0.06	0.19	0.24	0.15
Rh(X)/HZ	43.60	2.92	0.12	0.10	0.13	0.17	0.16

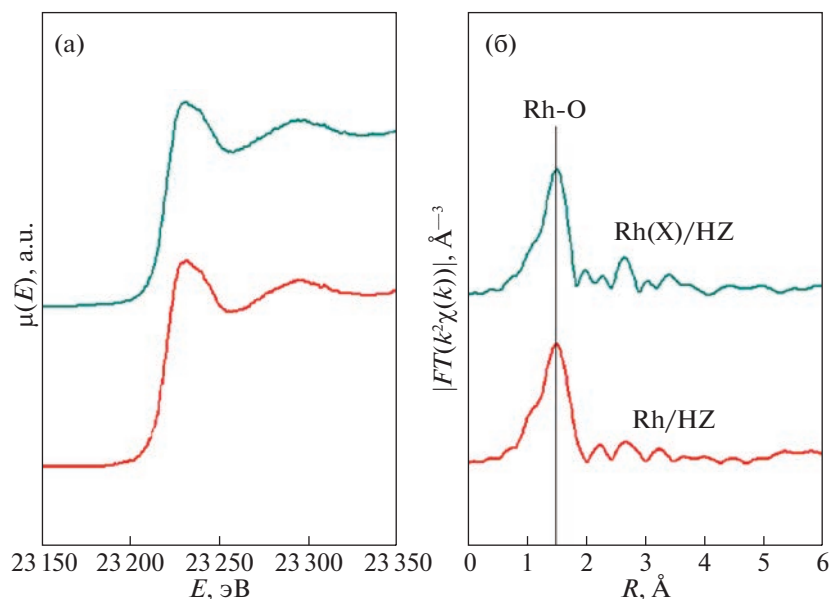


Рис. 2. XANES(a) и EXAFS(б) спектры на К-крае Rh родиевых цеолитных катализаторов, приготовленных с и без использования хитозана.

дийсодержащих образцах Rh(X)/HZ и Rh/HZ, полученных в присутствии хитозана и без него, соответственно.

Следует отметить, что наличие примесных катионов в исходном промышленном цеолите потребовало предварительного исследования ИК-спектров исходного носителя, снятых при разных давлениях монооксида углерода (рис. 3а). Анализ спектров родийсодержащих образцов проводили с учетом возможного взаимодействия CO со всеми адсорбционными центрами поверхности, включая и примесные катионы.

На спектрах всех изученных образцов видны интенсивные полосы поглощения при 2211, 2194 и 2157 см^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям CO, адсорбированного на льюисовских Al^{3+} центрах цеолита HZ, а также примесных катионов Mg (2212 см^{-1}), Na (2175 см^{-1}), Fe, Ca (2192–2188 см^{-1}) или их оксокомплексов $(\text{M}_x\text{O}_y)^{2+}$ [31–34]. При увеличении равновесного давления CO от 3 до 10 торр интенсивность этих полос меняется по-разному. Для наглядности на рис. 3 пунктиром показаны разностные спектры, найденные путем вычитания спектров, записанных при давлениях 3 Торр из спектров, полученных при 10 Торр.

Как видно из рис. 3а, в спектрах немодифицированного HZ при увеличении давления CO наблюдается лишь небольшое увеличение интенсивностей полос, что указывает на насыщение сильных льюисовских кислотных центров уже при 3 Торр. Появление на разностных спектрах небольших полос поглощения при 2189, 2173, 2153

см^{-1} связано, по-видимому, с проявлением более слабых кислотных центров, в том числе и примесных катионов. Наличие бренstedовских кислотных центров проявляется в спектрах адсорбированного CO, как правило, при более высоких давлениях CO [34, 35].

В спектрах родийсодержащих образцов (рис. 3б, в) наряду с рассмотренными выше полосами поглощения CO на исходном носителе, появляются новые полосы в низкочастотной области спектра, относящиеся к адсорбции CO на катионах родия. Так же сохраняются, но оказываются менее интенсивными полосы поглощения CO, адсорбированного на примесных катионах; при этом изменение их интенсивностей с повышением давления CO зависит от способа введения родия на поверхность HZ. Из рис. 3б видно, что в спектрах Rh(X)/HZ интенсивности полос 2211, 2194 и 2157 см^{-1} не только не растут с ростом давления CO, но, напротив, уменьшаются. Одновременно в спектрах появляется и растет полоса поглощения в области 2250 см^{-1} (не показана на рис. 3), относящаяся к адсорбированному CO_2 [34], что указывает на протекающие в присутствии родия процессы окисления–восстановления с участием CO и атомов кислорода поверхности цеолита. В результате на разностных спектрах родийсодержащих образцов (спектры 4, рис. 3б, в) наблюдаются полосы в области отрицательного поглощения. Их появление связано, по-видимому, с уменьшением давления CO над поверхностью образцов в связи с его окислением до CO_2 в присутствии родия. Кроме того, нельзя исключить и изменение концентрации поверхностных

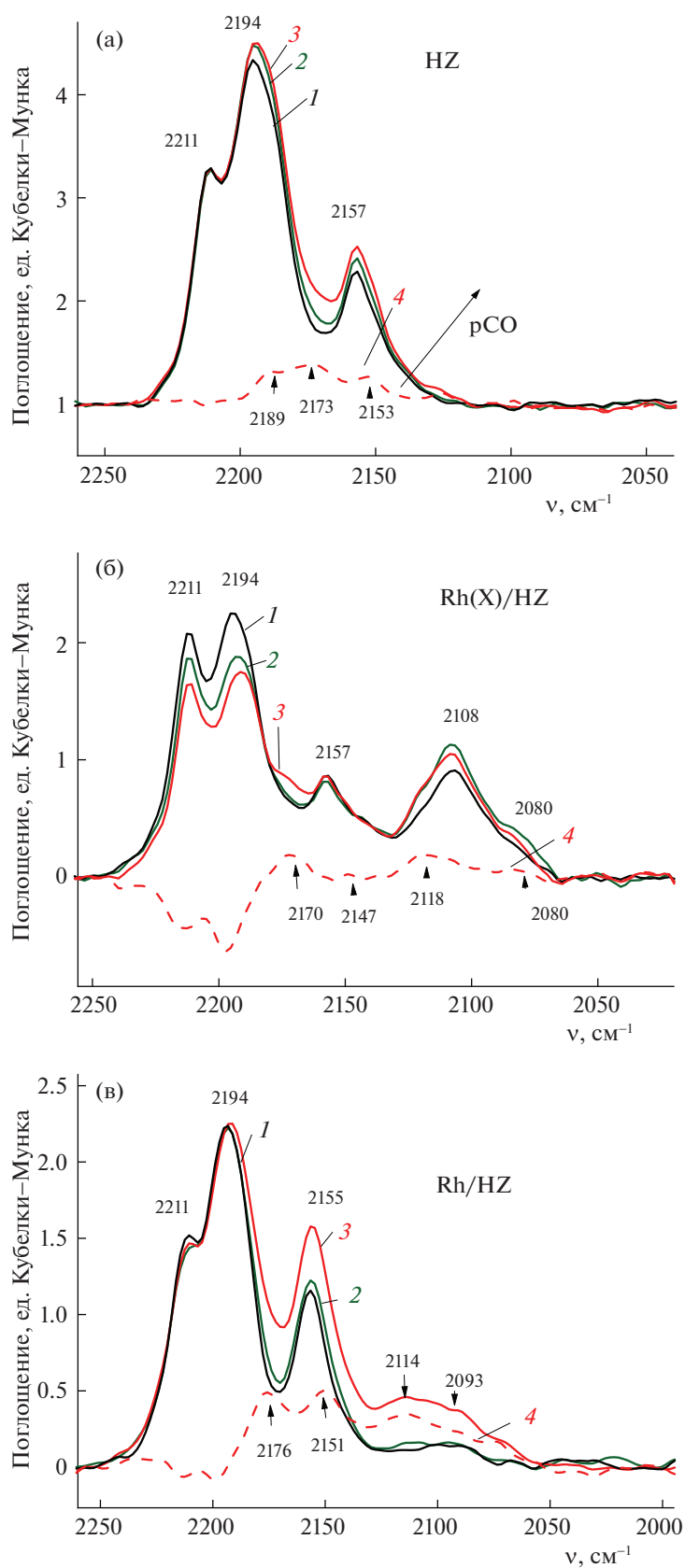


Рис. 3. ИК-спектры ДО адсорбированного СО на немодифицированном HZ (а) и на родийсодержащих образцах Rh(X)/HZ (б) и Rh/HZ (в) при равновесных давлениях 3 (1), 5 (2) и 10 (3) торр и разностные спектры, полученные вычитанием спектров, снятых при давлениях 10 и 3 Торр (4 – пунктир).

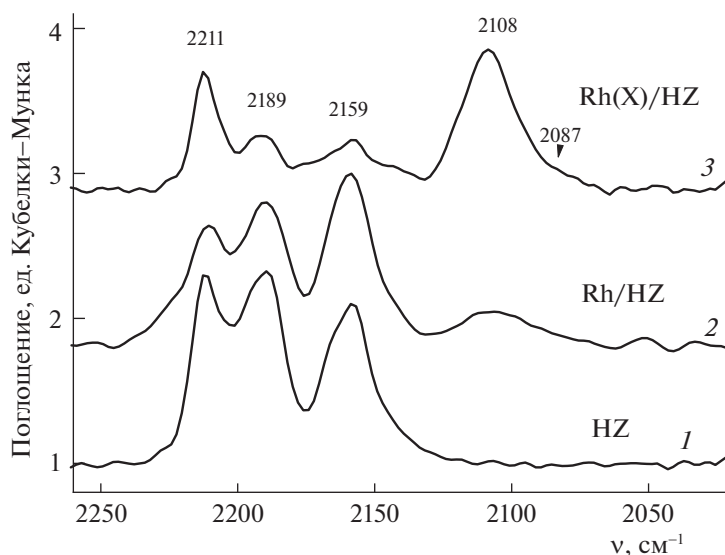


Рис. 4. ИК-спектры ДО адсорбированного СО на немодифицированном HZ (1) и на родийсодержащих образцах Rh/HZ (2) и Rh(X)/HZ (3), снятых после вакуумирования адсорбированного СО до остаточного давления 0.05 Торр.

адсорбционных центров за счет частичного восстановления оксокомплексов примесных металлов. При сравнении разностных спектров двух Rh-модифицированных образцов можно отметить, что на образце Rh/HZ процессы окисления—восстановления идут в меньшей степени по сравнению с Rh(X)/HZ, поскольку абсолютные значения интенсивностей полос отрицательного поглощения в области 2190–2200 см^{-1} оказываются меньше в спектре катализатора, полученного в отсутствие хитозана.

Как видно из рис. 3б и в, электронное состояние родия на поверхности Rh(X)/HZ и Rh/HZ не одинаково. В спектрах образца, полученного в присутствии хитозана (рис. 3б), уже при малых давлениях СО (3 Торр) обнаруживается широкая полоса поглощения с максимумом при 2108 см^{-1} и плечом при 2080 см^{-1} . С увеличением $p(\text{CO})$ до 5 Торр (кривая 2) интенсивность полосы немного возрастает, а при дальнейшем повышении $p(\text{CO})$ напротив, снижается. На разностном спектре рис. 3б, кривая 4 хорошо видно, что повышение давления СО способствует формированию бикарбониллов $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$, с полосами поглощения при 2118 и 2080 см^{-1} , относящимися к симметричному и антисимметричному колебаниям СО [20, 36, 37]. Напротив, вакуумирование образца до остаточного давления 0.05 торр способствует стабилизации монокарбониллов родия с полосой поглощения при 2108 см^{-1} .

В отличие от Rh(X)/HZ на образце, полученном без хитозана Rh/HZ (рис. 3в), полосы поглощения в области 2108 см^{-1} , относящиеся к карбонилам Rh^+ [20, 36, 37], практически не проявля-

ются при давлениях менее 5 Торр. Увеличение $p(\text{CO})$ до 10 Торр (рис. 3в, кривая 3) приводит к появлению в спектре Rh/HZ широкой полосы при ~2114 см^{-1} , которую также можно отнести к суперпозиции полос би- и монокарбониллов Rh^+ . После вакуумирования до остаточного давления 0.05 Торр (рис. 4, кривая 2) в спектре Rh/HZ остается полоса при 2108 см^{-1} , интенсивность которой значительно выше, чем при начальной адсорбции СО при давлениях менее 5 торр (рис. 3в). По всей видимости, Rh в этом образце изначально был в степени окисления более чем 1+, а затем после адсорбции СО при 10 Торр частично восстановился и стал заметен в ИК ДО-спектре в виде карбониллов Rh^+ .

Идентификация в исследуемых образцах родия в более высокой степени окисления (>1) осложняется присутствием на поверхности HZ примесных катионов, полосы поглощения адсорбированного СО на которых лежат в той же области спектра, что и предположительно на окисленных формах Rh (+2, +3). По данным [36], бикарбонилы Rh^{n+} проявляются при 2176 и 2142 см^{-1} . Тем не менее, представленные на рис. 3 (а–в) зависимости вида спектров родийсодержащих образцов от равновесного давления СО позволяют выявить присутствие родия в более высоких, чем 1+ степенях окисления.

Сравнение рис. 3а и в показывает, что несмотря на то, что при увеличении давления СО интенсивности полос колебаний СО на примесных катионах уменьшаются в области 2190–2200 см^{-1} , интенсивность полосы при 2156 см^{-1} , напротив, увеличивается. Кроме того, ее интенсивность превышает интенсивность аналогичной полосы в

спектре исходного носителя даже на вакуумированных образцах (рис. 4, кривые 2 и 1).

Точнее выделить вклад примесных катионов в наблюдаемые спектры и выявить полосы колебаний СО, относящиеся к присутствию родия в образцах, оказалось возможным на основе более детального анализа разностных спектров родий-цеолитов, приведенных на рис. 3, кривые 4. Из рис. 3в, кривая 4, видно, что при увеличении давления СО в спектрах Rh/HZ растут полосы поглощения при 2176 и 2151 см^{-1} , относящиеся, по всей видимости, к бикарбонилам Rh^{n+} , где $n > 1$ [36]. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах Rh(X)/HZ (рис. 3б, спектр 4), однако здесь доля родия, находящегося исходно в виде окисленных катионов Rh^{n+} меньше, чем в образце, полученном без хитозана. Основная часть родия в Rh(X)/HZ присутствует в виде Rh^{1+} , что видно и на рис. 4, где интенсивность полосы карбониллов Rh^+ при 2108 см^{-1} много выше, чем в спектрах Rh/HZ.

Таким образом, по данным ИКСДО адсорбированного СО электронное состояние Rh в образцах Rh/HZ и Rh(X)/HZ различно. В случае традиционной пропитки цеолита водным раствором RhCl_3 родий находится в состоянии Rh^{n+} , но при введении монооксида углерода происходит его частичное восстановление до Rh^{1+} . В случае использования хитозана в качестве среды для диспергирования Rh регистрируется в восстановленных формах Rh^{1+} уже при очень низких давлениях СО, что свидетельствует, по меньшей мере, о более легкой способности к восстановлению металла в Rh(X)/HZ. Происходит ли изменение электронного состояния исходного Rh^{3+} уже в процессе синтеза катализатора или только при анализе методом ИКСДО однозначно судить нельзя. По данным РФЭС на поверхности родиевых цеолитных катализаторов, полученных с использованием полимеров, но содержащих большее количество металла (0.5 мас. %), родий находится преимущественно в окисленном состоянии [16].

Следует отметить, что в обоих полученных образцах родий присутствует на поверхности цеолита в виде изолированных катионов. В ИК-спектрах исследованных систем не зарегистрировано полос поглощения, которые могли бы относиться к СО, адсорбированному на наночастицах родия и проявляющихся обычно в более низкочастотной области спектра [21, 22].

Высокая доля восстановленных форм родия, наблюдаемая в образце Rh(X)/HZ уже при низких давлениях СО, свидетельствует о более дисперсном распределении активного компонента на поверхности цеолита. Введение родия совместно с хитозаном способствует, по-видимому, преимущественному распределению его на внешней по-

верхности цеолита, меньшему проникновению в каналы и более подверженному восстановлению в присутствии СО. В то же время, в отсутствие полимера катионы родия более глубоко проникают в каналы цеолита, занимая ион-обменные позиции, где они более крепко связаны с атомами кислорода решетки и менее подвержены восстановлению монооксидом углерода. В результате при малых давлениях СО в спектрах образцов Rh/HZ наблюдаются преимущественно окисленные формы Rh^{n+} ($n = 2, 3$), восстановление которых в Rh^{1+} происходит только при относительно высоких (более 10 торр) давлениях СО. Приведенные результаты согласуются с данными РФЭС, полученными ранее [16], где даже 0.5 мас. % металла в образце Rh/ZSM-5, приготовленного без участия полимера, не удается зарегистрировать в спектрах РФЭ в отличие от образцов, полученных в присутствии хитозана.

На основании полученных результатов рентгеновской абсорбционной спектроскопии и ИК-спектроскопии адсорбированного СО можно заключить, что независимо от способа нанесения родий находится в структуре цеолита, обработанного ультразвуком, в виде изолированных металлических центров. Использование хитозана при синтезе способствует более дисперсному распределению родия на внешней поверхности цеолита и большей окислительной способности катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M. et al. // *Pet. Chem.* 2019. V. 59. № 3. P. 247. <https://doi.org/10.1134/S0965544119030101>
2. Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Snatenkova Yu.M. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 2. P. 191. [Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М. // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 2. С. 191. <https://doi.org/10.1070/RCR4900>. <https://doi.org/10.1070/RCR4900>
3. Khadzhev S.N., Ezhova N.N., Yashina O.V. // *Pet. Chem.* 2017. V. 57. № 7. P. 553. [Хаджиев С.Н., Ежова Н.Н., Яшина О.В. // *Нефтехимия.* 2017. Т. 2. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S241421581701004X> <https://doi.org/10.1134/S0965544117070040>
4. Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Batova T.I. // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. № 4. P. 459. [Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Батова Т.И. // *Нефтехимия.* 2020. Т. 2. № 1. С. 74. https://doi.org/10.53392/27130304_2020_2_1_74 <https://doi.org/10.1134/S0965544120040064>
5. Samantaray M.K., D'Elia V., Pump E. et al. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. P. 734. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00238>

6. Ding Sh., Hülsey M.J., Pérez-Ramírez J., Yan N. // *Joule*. 2019. V. 3. P. 2897.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.015>
7. Bai S., Liu F., Huang B. et al. // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 954.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14742-x>
8. Zhang T., Chen Z., Walsh A.G. et al. // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. № 44. P. 2002910.
<https://doi.org/10.1002/adma.202002910>
9. Ji Sh., Chen Y., Wang X. et al. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 21. P. 11900.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00818>
10. Budiman A.W., Nam J.S., Park J.H. et al. // *Catal. Surv. Asia*. 2016. V. 20. P. 173.
<https://doi.org/10.1007/s10563-016-9215-9>
11. Ren Z., Lyu Y., Song X. et al. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1904976.
<https://doi.org/10.1002/adma.201904976>
12. Ren Z., Lyu Y., Feng S. et al. // *Mol. Catal.* 2017. V. 442. P. 83.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.007>
13. Park K., Lim S., Baik J.H. et al. // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 2894.
<https://doi.org/10.1039/C8CY00294K>
14. Saikia P.K., Sarmah P.P., Borah B.J. et al. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 412. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.11.015>
15. Qi J., Finzel J., Robatjazi H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 33. P. 14178.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c05026>
16. Kolesnichenko N.V., Batova T.I., Stashenko A.N. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2022. V. 344. P. 112239.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112239>
17. Batova T.I., Obukhova T.K., Stashenko A.N. et al. // *Pet. Chem.* 2022. V. 62. P. 425.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122020165>
18. Babucci M., Guntida A., Gates B.C. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 21. P. 11956.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00864>
19. Ogino I., Gates B.C. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 18. P. 8405.
<https://doi.org/10.1021/jp100673y>
20. Osuga R., Saikhantsetseg B., Yasuda S. et al. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 5913.
<https://doi.org/10.1039/D0CC02284E>
21. Asokan C., Thang H.V., Pacchioni G., Christopher P. // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. P. 1597.
<https://doi.org/10.1039/D0CY00146E>
22. Matsubu J.C., Yang V.N., Christopher P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 3076.
<https://doi.org/10.1021/ja5128133>
23. Hou Y., Ogasawara S., Fukuoka A., Kobayashi H. // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 6132.
<https://doi.org/10.1039/C7CY02183F>
24. Chernyshov A., Veligzhanin A., Zubavichus Y. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*. 2009. V. 603. P. 95.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
25. Trofimova N., Veligzhanin A., Murzin V. et al. // *Russ. Nanotechnol.* 2013. V. 8. P. 396.
<https://doi.org/10.1134/S1995078013030191>
26. Ravel B., Newville M. // *J. Synchrotron. Rad.* 2005. V. 12. P. 537.
<https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>
27. Newville M. // *J. Synchrotron. Rad.* 2001. V. 8. 322.
<https://doi.org/10.1107/S0909049500016964>
28. Sun Q., Wang N., Zhang T. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. № 51. P. 18570.
<https://doi.org/10.1002/anie.201912367>
29. Liang A.J., Gates B.C. // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 18039.
<https://doi.org/10.1021/jp805917g>
30. Kolesnichenko N.V., Snatenkova Y.M., Batova T.I. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2022. V. 330. P. 111581.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111581>
31. Bulanek R., Voleska I., Ivanova E. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 25. P. 11066.
<https://doi.org/10.1021/jp901575p>
32. Voleská I., Nachtigall P., Ivanova E. et al. // *Catal. Today*. 2015. V. 243. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.029>
33. Arean C.O., Nachtigallova D., Nachtigall P. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. No. 12. P. 1421.
<https://doi.org/10.1039/b615535a>
34. Davydov A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. England: John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003. p.668.
35. Shilina M.I., Udalova O.V., Nevskaya S.M. // *Kinet. Catal.* 2013. V. 54. P. 691. [Шилина М.И., Удалова О.В., Невская С.М. // *Кинетика и катализ*. 2013. T. 54. № 6. С. 731.
<https://doi.org/10.7868/S0453881113060117>
<https://doi.org/10.1134/S0023158413060116>
36. Ivanova E., Mihaylov M., Thibault-Starzyk F. et al. // *J. Catal.* 2005. V. 236. P. 168–171.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.017>
37. Hadjiivanov K., Ivanova E., Dimitrov L., Knözinger H. // *J. Molec. Struct.* 2003. V. 661–662. P. 459.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.09.007>

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 54.057,544.47

**Fe- и Cu-Zn-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК И ЦЕОЛИТА H-ZSM-5
В ГИДРИРОВАНИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА**

© 2023 г. Е. М. Смирнова^{a,*}, Н. Д. Евдокименко^b, М. В. Решетина^a, Н. Р. Демихова^a,
А. Л. Кустов^b, С. Ф. Дунаев^b, В. А. Винокуров^a, А. П. Глотов^{a,b}

^aРоссийский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991 Москва, Россия

*e-mail: smirnova.em94@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 16.12.2022 г.

Принята к публикации 20.12.2022 г.

Синтезированы Fe- и Cu-Zn-содержащие катализаторы гидрирования углекислого газа на основе природных алюмосиликатных нанотрубок и цеолита H-ZSM-5. Исследованы их текстурные и кислотные свойства методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, термопрограммируемым восстановлением водорода и элементным анализом. Изучено влияние температур реакции на конверсию CO₂ и распределение продуктов. Катализаторы на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита продемонстрировали селективность в образовании метанола и углеводов C₂–C₄ 88% и 16% соответственно.

Ключевые слова: галлуазит, метанол, углекислый газ, олефины, H-ZSM-5, Fe, Cu-Zn

DOI: 10.31857/S0044453723070270, **EDN:** SMHNKL

При сжигании ископаемого топлива: угля, нефти и природного газа наблюдается рост выбросов в атмосферу углекислого газа. Увеличение количества CO₂ в атмосфере приводит к росту глобального потепления и изменению климата из-за “парникового эффекта”. Данная ситуация побудила международные организации разработать стратегии, направленные на смягчение последствий изменения климата. Возможны три стратегии по снижению количества CO₂: уменьшение количества получаемого CO₂, улавливание CO₂ и его переработка [1, 2]. Первая стратегия требует повышения энергоэффективности и перехода от ископаемых видов топлива к менее углеродоемким источникам энергии, например, к возобновляемым [1]. Хранение CO₂ включает разработку новых технологий улавливания и секвестрации [3, 4]. Третья стратегия предполагает использование углекислого газа в качестве сырья с целью получения ценных продуктов с добавленной стоимостью [5].

Продукты гидрирования CO₂, такие как метанол и углеводороды являются сырьем для получения многих востребованных нефтехимических продуктов. Метанол может быть использован для получения низших олефинов и компонентов бен-

зинов. Производство углеводов путем гидрирования углекислого газа является комбинированным синтезом Фишера–Тропша, в котором на первой стадии CO₂ превращается в СО по реакции обратного водяного газа и далее превращается в олефины, парафины и ароматические углеводороды. В зависимости от катализаторов, а именно носителя, связующего, активного металла, промотора и условий реакций, CO₂ можно использовать для получения СО [6–10], CH₄ [11, 12], метанола [13, 15], диметилового эфира (ДМЭ) [13], легких углеводородов различного строения [16], низших олефинов [17], компонентов моторных топлив [13].

В большинстве работ по гидрированию углекислого газа до метанола исследуют катализаторы на основе меди, однако применение одной меди неэффективно из-за низкой селективности по метанолу. Для увеличения селективности по метанолу и термической стабильности катализатора чаще используются катализаторы на основе CuO-ZnO. Промотирование цинком способствует стабилизации активных центров Cu [13]. Процесс конверсии углекислого газа в метанол проводят обычно при давлении 5–10 МПа в диапазоне температур 250–300°C [13, 18]. Основным

недостатком таких систем является низкая конверсия углекислого газа.

Для получения низших олефинов $C_2=C_4$ и компонентов моторных топлив путем гидрирования углекислого газа в качестве носителей катализаторов используют цеолиты и силикоалюмофосфаты типа ZSM-5, SAPO-34, SAPO-5 [17–24]. ZSM-5 используют для получения низших олефинов и жидких углеводородов благодаря своей трехмерной структуре и сильным кислотным центрам. SAPO-34 с топологической структурой типа CHA активно изучается в качестве компонента носителя катализатора гидрирования углекислого газа, где основными продуктами реакции являются низшие олефины [24, 25]. Для синтеза компонентов моторных топлив из углекислого газа чаще всего используются железосодержащие катализаторы на основе цеолита типа ZSM-5, промотированные щелочным металлом [26]. Так, например, катализатор Na-Fe₃O₄/HZSM-5 обеспечивает протекание обратной реакции водяного газа на активных центрах Fe₃O₄, синтез α -олефинов на активных центрах Fe₅C₂ и олигомеризацию на кислотных центрах цеолита. Селективность по компонентам бензиновой фракции среди продуктов реакции достигает 78% при конверсии CO₂ – 22% (температура 320°C, давление 3.0 МПа, мольное соотношение H₂/CO₂ = 1) [27]. Однако при использовании структурированных цеолитсодержащих материалов типа ZSM-5 и SAPO-34 возникают диффузионные ограничения вследствие стерических ограничений, что и приводит к быстрой дезактивации катализатора. Решением данной проблемы может стать применение в качестве компонента катализаторов переработки углекислого газа микро-мезопористых материалов. Перспективным представляется использование природных мезопористых структурированных алюмосиликатов, в частности, галлуазита. Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) представляют собой природный алюмосиликатный минерал с молекулярной формулой Al₂Si₂O₅(OH)₄·nH₂O (n = 0, 2). ГНТ обладают многослойной трубчатой структурой с длиной трубок 0.5–2.0 мкм, внутренним диаметром 10–30 нм и внешним диаметром 50–100 нм. Внутренняя (–Al–OH–) и внешняя (–O–Si–O) его поверхности разноименно заряжены, проявляют различные химические свойства, что открывает новые возможности для контролируемой модификации нанотрубок [28–32].

Ранее нами было показано, что катализатор H-ZSM-5-ГНТ с соотношением H-ZSM-5 : ГНТ = 3 : 1, проявляет высокую активность и стабильность в превращении диметилового эфира в олефины и углеводороды C₅–C₈ (11 и 32% соответственно при конверсии ДМЭ 80%), что мо-

жет быть связано с формированием микро-мезопористой структуры за счет введения галлуазита [29]. Данный катализатор также продемонстрировал высокую селективность по вышеуказанным продуктам при конверсии метанола 30% и 25% соответственно, конверсия метанола равна 78%, при температуре 460°C, ОСПС 1 ч^{–1}, давлении 0.1 МПа [31].

Целью данной работы является синтез Fe- и Cu-Zn-содержащих катализаторов, на основе микро-мезопористого носителя, содержащего цеолит ZSM-5 и алюмосиликатные нанотрубки галлуазита, для реакции гидрирования углекислого газа с получением ценных продуктов с добавленной стоимостью, а именно, углеводородов C₂–C₄ и метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез H-ZSM-5/ГНТ

Реагенты. H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 37) (Zeolyst, Великобритания), галлуазит (Sigma–Aldrich), азотная кислота (65%, ЭКОС-1), полиэтиленгликоль (Mr 3000, Fluka Analytical).

Методика синтеза. Носитель H-ZSM-5/ГНТ готовили по ранее описанной методике [29, 31]. Для его приготовления механически перемешивали цеолит H-ZSM-5 и галлуазит, затем добавляли в полученную смесь пептизирующий раствор (1М водный раствор азотной кислоты, содержащий 2.5 мас. % полиэтиленгликоля). Расчетное содержание галлуазита на сухую массу образца составило 33 мас. %. После смешения компонентов массу экструдировали через фильеру диаметром 1 мм, сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем при 60, 80, 110 и 140°C по 2 ч и прокаливали при 550°C в течение 3 ч. Далее носитель измельчали и отбирали фракцию 0.2–0.5 мм.

Приготовление железосодержащего катализатора на основе H-ZSM-5/ГНТ

Нанесение железа осуществляли в одну стадию методом пропитки по влагоемкости. В качестве источника железа использовали Fe(NO₃)₃·9H₂O. Количество соли рассчитывали исходя из того, чтобы содержание железа в катализаторе составляло 5 мас. %. Пропиточный раствор готовили путем растворения соли Fe(NO₃)₃·9H₂O в этиловом спирте, после чего раствор добавляли к носителю и перемешивали в течение 1 часа и выдерживали в закрытой парафиновой чашке Петри в течение 24 ч при комнатной температуре, затем сушили при 100°C 24 ч и прокаливали при 500°C в течение 4 ч в токе воздуха.

Приготовление биметаллического Cu-Zn катализатора на основе H-ZSM-5/ГНТ

Нанесение меди и цинка осуществляли в одну стадию методом пропитки по влагоемкости. В качестве источника меди и цинка использовали $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Количество соли рассчитывали исходя из того, чтобы содержание меди в катализаторе составило 3 мас. %, и столько цинка, чтобы молярное соотношение $\text{Cu} : \text{Zn} = 2 : 1$ (~1.5% мас. Zn). Пропиточный раствор готовили путем смешения двух солей ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), растворенных в этиловом спирте, затем его добавляли к носителю и далее перемешивали в течение 1 ч. Оставили на ночь при комнатной температуре, сушили ступенчатым нагревом: 1 ч при 65°C, 2 ч при 85°C, 2 ч при 120°C и 3 ч при 160°C. Прокаливали при 450°C в течение 4 ч в токе воздуха.

Физико-химические исследования

Удельную площадь поверхности, объем и диаметр пор определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, которую проводили на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics, США). Объем и площадь поверхности микропор рассчитывали по методу t-plot.

Термопрограммируемое восстановление катализаторов водородом проводили на приборе Micromeritics AutoChem 2950 HP. Предварительно образец выдерживали в токе водорода 7% H_2 + Ar, с расходом 20 мл/мин до стабилизации базовой линии, затем температуру повышали со скоростью нагрева 10°C/мин до 700°C с регистрацией сигнала детектором по теплопроводности.

Количественное содержание металлов в катализаторе определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Thermo Fisher Scientific ARL Quant'X) в вакууме. Обработку результатов производили с помощью нестандартного метода UniQuant.

Структуру и морфологию поверхности полученных образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100 с кратностью увеличения 50–1 500 000 раз и разрешением изображения 0.19 нм при 200 кВ. Для подготовки образцов к микроскопии дисперсию исследуемого материала в этаноле объемом 0.1 мл наносили на медную сетку с формварофой подложкой и сушили при комнатной температуре.

Каталитические эксперименты

Катализатор Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ исследовали в реакции гидрирования CO_2 при давлении 5 МПа и диапазоне температур от 210 до 320°C на установке, оснащенной реактором проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В экс-

перименте использовали фракцию катализатора 0.25–0.5 мм. Загрузка катализатора составляла 150 мг. Катализатор смешивали с кварцем той же фракции, что и катализатор, доводя до объема 1.4 мл. Соотношение потоков $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ составило 3 : 1. Суммарный объемный расход исходных газов ($\text{H}_2 + \text{CO}_2$) составлял 80 мл/мин. Перед проведением реакции катализатор прокаливали в токе водорода со скоростью 50 мл/мин при температуре 450°C в течение 4 ч.

Исследование активности катализатора Fe/H-ZSM-5/ГНТ в реакции гидрирования углекислого газа проводили при давлении 2 МПа и диапазоне температур от 230°C–360°C на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В эксперименте использовали фракцию катализатора 0.25–0.5 мм. Навеску образца 150 мг смешивали с 300 мг кварцевого песка и загружали в реактор. Перед проведением реакции катализатор выдерживали в токе водорода 50 мл/мин при температуре 500°C в течение 8 ч. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры, увеличивали давление до 2 МПа, устанавливали подачу реакционной смеси 18 мл/мин (объемное соотношение потоков $\text{H}_2 : \text{CO}_2$ составило 2 : 1).

On line-анализ продуктов реакций осуществляли с помощью газового хроматографа Хромат-эк-Кристалл 5000, снабженного детекторами по теплопроводности для определения газов CO_2 , CO, H_2 и пламенно-ионизационным детектором для определения углеводов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции азота носителя H-ZSM-5/ГНТ и катализаторов Fe/H-ZSM-5/ГНТ, Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ представлены на рис. 1. Все образцы обладают микро-мезопористой структурой, поскольку на изотермах адсорбции азота имеется как участок резкого роста адсорбции при малых относительных давлениях, характерный для микропористых материалов, так и петля гистерезиса в области относительных давлений 0.4–1.0, характерная для мезопор. Удельная площадь поверхности и объем пор уменьшаются при нанесении металлов. Согласно данным элементного анализа, фактическое содержание металлов близко к расчетным значениям (табл. 1).

На рис. 2 представлены ТПВ- H_2 профили для катализаторов Fe/H-ZSM-5/ГНТ, Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ. На профиле восстановления железосодержащего катализатора наблюдаются пики, соответствующие восстановлению железа, которые можно разделить на три: первый пик при 375°C соответствует восстановлению Fe_2O_3 до смешанного оксида Fe_3O_4 , при 503°C Fe_3O_4 в FeO, при 645°C – восстановлению $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ [33]. На

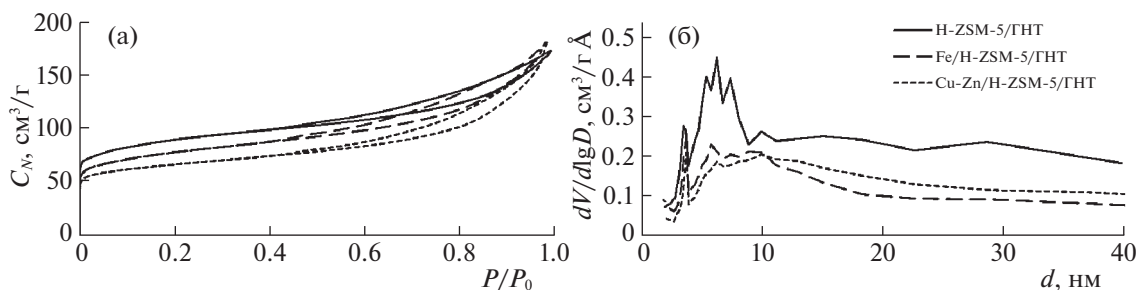


Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и диаграммы распределения пор по размерам для образцов: H-ZSM-5/ГHT, Fe/H-ZSM-5/ГHT, Cu-Zn/H-ZSM-5/ГHT (б); C_N — количество адсорбированного азота, P/P_0 — относительное давление, d — диаметр пор.

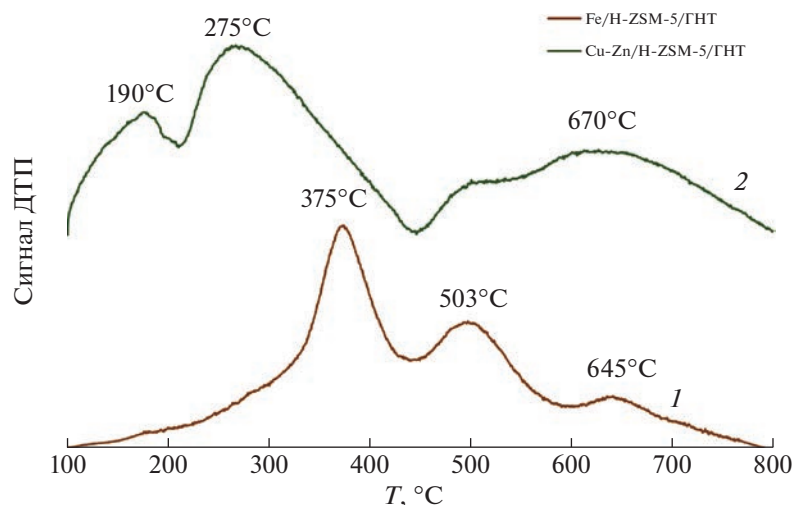


Рис. 2. ТПВ- H_2 — профили для катализаторов Fe/H-ZSM-5/ГHT (1), Cu-Zn/H-ZSM-5/ГHT (2).

профиле восстановления катализатора Cu-Zn/H-ZSM-5/ГHT пик поглощения водорода при температуре 190°C относится к восстановлению CuO до Cu_2O , пик поглощения водорода при более высокой температуре относится к восстановлению Cu_2O до Cu [34, 35]. Широкий пик в области от 450 до 800°C с максимумом при 670°C относится к восстановлению оксида цинка [36].

По данным просвечивающей электронной микроскопии на снимках отчетливо видны нано-

частицы металлов, которые равномерно распределены по поверхности катализатора. Следует отметить, что большая часть наночастиц локализована на кристаллах цеолита, что может быть связано с его большей, по сравнению с ГHT, кислотностью. На снимках отчетливо видны фазы цеолита типа ZSM-5 и алюмосиликатных нанотрубок галлуазита (рис. 3).

На рис. 4 показана селективность образования продуктов реакции и конверсия CO_2 в зависимо-

Таблица 1. Текстуальные характеристики носителя H-ZSM-5/ГHT и катализаторов на его основе Fe/H-ZSM-5/ГHT, Cu-Zn/H-ZSM-5/ГHT и содержание металлов в образцах, определенное методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Образец	Текстуальные характеристики				Содержание металла, мас. %		
	$S_{БЭТ}$, m^2/g	$S_{микро}$, m^2/g	$V_{микро}$, cm^3/g	$V_{мезо}$, cm^3/g	Fe	Cu	Zn
H-ZSM-5/ГHT	277	128	0.07	0.12	—	—	—
Fe/H-ZSM-5/ГHT	246	106	0.06	0.19	4.93	—	—
Cu-Zn/H-ZSM-5/ГHT	207	106	0.06	0.19	—	3.01	1.47

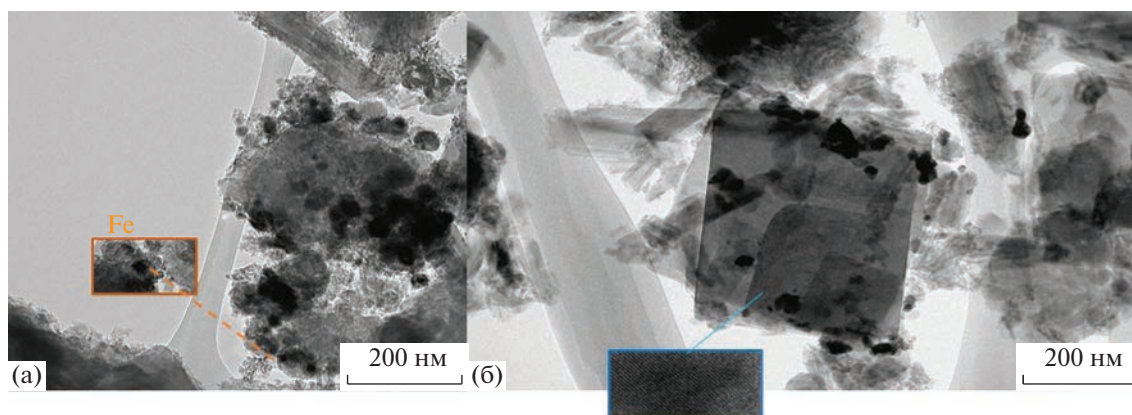


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ-образцов катализаторов Fe/H-ZSM-5/ГНТ (а), Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ (б).

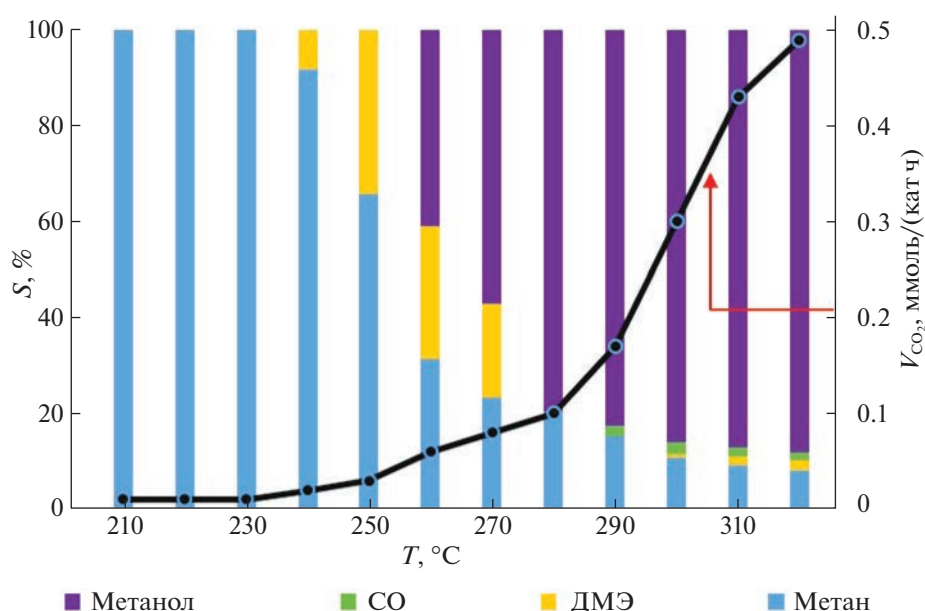
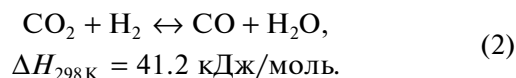
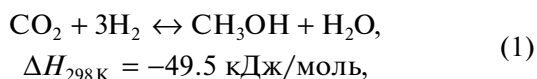


Рис. 4. Селективность образования продуктов реакции (S) и скорость превращения CO_2 (v_{CO_2}) в зависимости от температуры на катализаторе Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ при $P = 5$ МПа, мольное соотношение $CO_2 : H_2 = 1 : 3$.

сти от температуры на катализаторе Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ. Отчетливо видно, что при гидрировании CO_2 кроме образования метанола, наблюдаются побочные продукты, такие как монооксид углерода, метан и ДМЭ.

Независимо от используемого катализатора, высокая селективность по метанолу достигается при низкой конверсии CO_2 (табл. 2). Как известно, процесс гидрирования CO_2 протекает по двум конкурирующим реакциям: синтез метанола и обратной реакции водяного газа:



Очевидно, что при повышении температуры, эндотермическая реакция RWGS становится более предпочтительной.

Согласно данным табл. 2 видно, что синтезированный катализатор с добавлением галлуазита обеспечивает селективность по метанолу 88% при температуре 320°C. Стоит отметить, что в работе [37] катализатор на основе оксида алюминия Cu-ZnO-Al₂O₃ продемонстрировал селективность по метанолу ниже (55%) при конверсии сырья 14% и давлении процесса 5 МПа. Согласно данным литературы [36, 38, 39], катализатор на основе микропористого цеолита типа H-ZSM-5 и мезопо-

Таблица 2. Селективность образования метанола в реакции гидрирования CO_2 на различных катализаторах

Образец	T , °C	P , МПа	α_{CO_2} , %	$S_{\text{CH}_3\text{OH}}$, %	Ссылка
Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ	320	5	0.15	88	Эта работа
Cu-ZnO/H-ZSM-5 (Cu : Zn = 2.7 мас. %)	250	2.25	15.5	64.4	[36]
	250	2.25	20.4	58.9	
Cu/ZnOx@Na-ZSM-5 (Cu/ZnOx = 2.23 мас. %)	250	3	1	100	[38]
	250	3	12	10	
Cu/ZnOx@Na-ZSM-5 (Cu/ZnOx = 1.38 мас. %)	200	3	1	100	[38]
	300	3	11	18	
Cu-ZnO- Al_2O_3	170	5	14.3	54.8	[37]
Cu-ZnO- Al_2O_3	260	36	65.8	77.3	[41]
Cu/ZnO/ Al_2O_3	230	3	18.3	43	[39]

Обозначения: S – селективность, α – конверсия.

ристых алюмосиликатных нанотрубок галлуазита демонстрирует высокую селективность по метанолу, на что, предположительно, влияет микро-мезопористая структура катализатора. Стоит отметить, что при повышении давления конверсия сырья и селективность по метанолу увеличивается [40, 41].

График зависимости селективности по продуктам и конверсии CO_2 от температуры в реакции гидрирования углекислого газа до углеводородов на катализаторе Fe/H-ZSM-5/ГНТ представлен на рис. 5. Конверсия углекислого газа зависит от температуры и достигает 16% при 360°C. В продуктах реакции присутствуют CO, метан, углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_4$. В исследованном диапазоне температур селективность по CO снижается с ростом температуры: от 77% при 240 до

51% при 360°C и увеличивается по углеводородам $\text{C}_2\text{--C}_4$, достигая максимального значения при 360°C – 16%.

При гидрировании CO_2 с использованием микропористого катализатора Fe/H-ZSM-5 селективность по $\text{C}_2\text{--C}_4$ – 8.1% при конверсии CO_2 – 6.8% [42], на синтезированном микро-мезопористом катализаторе Fe/H-ZSM-5/ГНТ селективность по углеводородам $\text{C}_2\text{--C}_4$ достигла 16% (табл. 3) при конверсии сырья 16%, на что, предположительно, влияет введение мезопористого компонента.

Таким образом, синтезированы микро-мезопористые Fe- и Cu-Zn-содержащие катализаторы на основе цеолита типа H-ZSM-5 и алюмосиликатных нанотрубок галлуазита Fe/H-ZSM-5/ГНТ

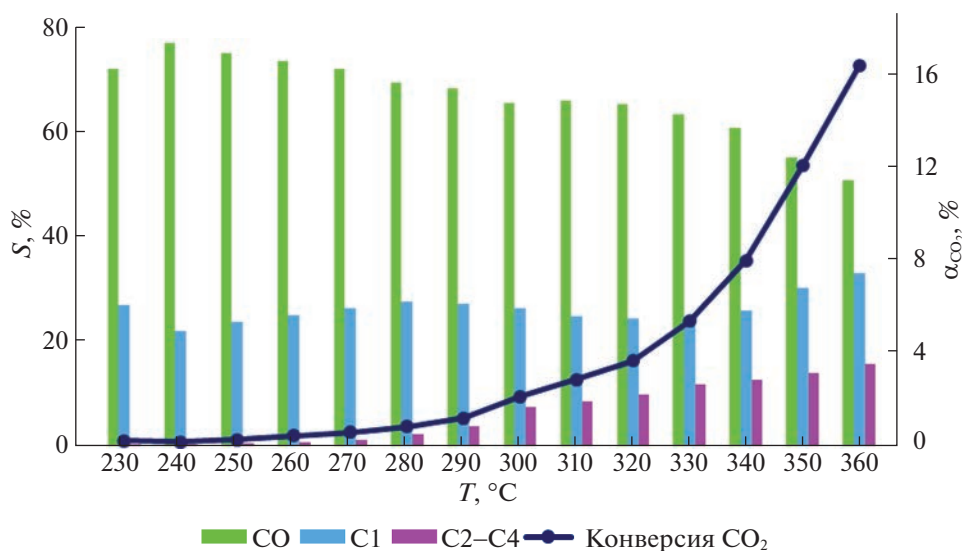


Рис. 5. Селективность образования продуктов реакции (S) и конверсия CO_2 (α_{CO_2}) в зависимости от температуры на катализаторе Fe/H-ZSM-5/ГНТ при $P = 2$ МПа, мольное соотношение $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 2$.

Таблица 3. Селективность образования углеводородов C₂–C₄ в реакции гидрирования CO₂ на различных катализаторах

Образец	T, °C	P, МПа	α _{CO₂} , %	S, %	Ссылка
Fe/H-ZSM-5/ГНТ	360	2	16	16 (C ₂ –C ₄)	Эта работа
Fe/Al ₂ O ₃	290	1.4	18.2	34.9 (C ₂ –C ₅ ⁺)	[43]
Co/ZSM-5	200	0.1	45	13.7 (C ₂ –C ₄)	[44]
Fe/H-ZSM-5	350	2	6.8	8.1 (C ₂ –C ₄)	[42]
Fe/Na-ZSM-5	350	2	5.9	3.1(C ₂ –C ₄)	

и Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ, изучены их текстурные и структурные характеристики. Проведены каталитические исследования гидрирования углекислого газа. Показано, что введение мезопористого компонента в состав катализатора способствует увеличению селективности по целевому продукту. Таким образом, катализаторы гидрирования углекислого газа Fe/H-ZSM-5/ГНТ и Cu-Zn/H-ZSM-5/ГНТ являются перспективным для получения олефинов C₂–C₄ и метанола.

Исследование выполнено за счет госбюджетной темы “Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов” (ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9) в части, связанной с каталитическими исследованиями.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yang H., Xu Z., Fan M. et al. // J. of Environmental Sciences. 2008. V. 20. № 1. P. 14–27.
- Mikkelsen M., Jørgensen M., Krebs F.C. // Energy and Environmental Science. 2010. V. 3. № 1. P. 43–81.
- Férey G., Serre C., Devic T. et al. // Chemical Society Reviews. 2011. V. 40. № 2. P. 550–562. <https://doi.org/10.1039/c0cs00040j>
- Hunt A.J., Sin E.H.K., Marriott R., Clark J.H. // ChemSusChem. 2010. V. 3. № 3. P. 306–322.
- Centi G., Perathoner S. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2004. V. 153. P. 1–8.
- Sai Prasad P.S., Bae J.W., Jun K.W., Lee K.W. // Catalysis Surveys from Asia. 2008. V. 12. № 3. P. 170–183.
- Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al. // Functional Materials Letters. 2020. V. 13. № 4. P. 2040004.
- Bogdan V.I., Koklin A.E., Kustov A.L. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 10. P. 2883.
- Kovalskii A.M., Volkov I.N., Evdokimenko N.D. et al. // Applied Catalysis B: Environmental. 2022. V. 303. P. 120891.
- Konopatsky A.S., Firestein K.L., Evdokimenko N.D. et al. // J. of Catalysis. 2021. V. 402. P. 130.
- Frontera P., Macario A., Malara A. et al. // Functional Materials Letters. 2018. V. 11. № 5. P. 1850061.
- Evdokimenko N., Yermekova Z., Roslyakov S. et al. // Materials. 2022. V. 15. № 15. P. 5129.
- Ye R.P., Ding J., Gong W. et al. // Nature Communications. 2019. V. 10. № 1. P. 1–15.
- Wang G., Mao D., Guo X., Yu J. // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 8. P. 4197–4207.
- Tursunov O., Kustov L., Kustov A. // Oil and Gas Science and Technology. 2017. V. 72. № 5. P. 30.
- Evdokimenko N.D., Kapustin G.I., Tkachenko O.P. et al. // Molecules. 2022. V. 27. № 3. P. 1065.
- Li Z., Qu Y., Wang J. et al. // Joule. 2019. V. 3. № 2. P. 570.
- Rafiee A., Khalilpour K.R., Milani D. et al. // J. of Environmental Chemical Engineering. 2018. V. 6. № 5. P. 5771.
- Ni Y., Chen Z., Fu Y. et al. // Nature Communications. 2018. V. 9. № 1. P. 1.
- Wang Y., Tan L., Tan M. et al. // ACS Catalysis. 2019. V. 9. № 2. P. 895.
- Li Z., Wang J., Qu Y. et al. // Ibid. 2017. V. 7. № 12. P. 8544.
- Gao P., Li S., Bu X. et al. // Nature Chemistry. 2017. V. 9. № 10. P. 1019.
- Wang J., Zhang A., Jiang X. et al. // J. of CO₂ Utilization. 2018. V. 27. № 2. V. 81.
- Liu X., Wang M., Zhou C. // Chemical Communications. 2017. V. 54. № 2. P. 140.
- Gao P., Dang S., Li S. et al. // ACS Catalysis. 2018. V. 8. № 1. P. 57.
- Wang J., You Z., Zhang Q. et al. // Catalysis today. 2013. V. 215. P. 18.
- Wei J., Ge Q., Yao R. et al. // Nature communications. 2017. V. 8. № 1. P. 1.
- Rubtsova M., Smirnova E., Boev S. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V. 330. № 8. P. 111622.
- Afokin M.I., Smirnova E.M., Starozhitskaya A.V. et al. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2020. V. 55. № 6. P. 682.
- Demikhova N.R., Boev S.S., Reshetina M.V. et al. // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. № 10. P. 1085.
- Smirnova E.M., Melnikov D.P., Demikhova N.R. et al. // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. № 7. P. 773.
- Glots A., Vutolkina A., Pimerzin A. et al. // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. № 16. P. 9240.
- Mosallanejad S., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. et al. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 5. P. 5362.
- Zhu N., Lian Z., Zhang Y. et al. // Applied Surface Science. 2019. V. 483. P. 536.

35. Oseke G.G., Atta A.Y., Mukhtar B. *et al.* // J. of King Saud University-Engineering Sciences. 2021. V. 33. № 8. P. 531.
36. Ayodele O.B., Tasfy S.F.H., Zabidi N.A.M. *et al.* // J. of CO2 Utilization. 2017. V. 17. P. 273.
37. Liu Y., Zhang Y., Wang T., Tsubaki N. // Chemistry Letters. 2007. V. 36. № 9. P. 1182.
38. Cui W.-G., Li Y.-T., Yu L. *et al.* // ACS applied materials & interfaces. 2021. V. 13. № 16. P. 18693.
39. Li C., Yuan X., Fujimoto K. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 469. P. 306.
40. Kim K.O., Evdokimenko N.D., Pribytkov P.V. *et al.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2021. V. 95. № 12. P. 2422.
41. Bansode A., Urakawa A. // J. of Catalysis. 2014. V. 309. P. 66.
42. Liu R., Ma Z., Sears J.D. *et al.* // J. of CO2 Utilization. 2020. V. 41. P. 101290.
43. Dorner R.W., Hardy D.R., Williams F.W. *et al.* // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 373. № 1–2. P. 112.
44. Lan L., Wang A., Wang Y. // Catalysis Communications. 2019. V. 130. P. 105761.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.478.41, 542.973

КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ АБРАМОВА В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ

© 2023 г. Р. Р. Давлетшин^{а,*}, А. Н. Седов^а, Н. В. Давлетшина^а,
К. А. Ившин^а, А. П. Федонин^а, А. Р. Осогосток^а, Р. А. Черкасов^а

^аКазанский федеральный университет, 420008, Казань, Россия

*e-mail: alchemy-rus@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 23.01.2023 г.

По реакции Абрамова проведены две серии синтезов α -гидроксифосфонатов в условиях микроволновой активации в присутствии кислого и основного катализаторов с участием 4-бромбензальдегида и 3-метокси-4-гидроксibenзальдегида. В качестве фосфорилирующего агента был использован О,О-диэтилфосфит. Степень превращения продуктов реакции контролировалась методом ЯМР-спектроскопии. Подобраны оптимальные условия синтеза α -гидроксифосфонатов. Впервые описывается кристаллическая структура одного из продуктов реакции О,О-диэтил((4-бромфенил(гидроксид)метил)фосфоната **2**, который кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ и стабилизируется за счет множественных С–Н $\cdots$ О и С–Н $\cdots$ π-взаимодействий.

Ключевые слова: катализ, реакция Абрамова, микроволновая активация, рентгеноструктурный анализ, α -гидроксифосфонаты

DOI: 10.31857/S0044453723070063, **EDN:** SKJDND

Широкое применение антисептиков и дезинфектантов, не только в рамках медицинского контроля, но и для обеззараживания продуктов питания, потребительских товаров и для бытовых нужд, привели к развитию микробной резистентности, которая в настоящее время рассматривается как проблема глобального масштаба [1–3]. Только за последнее десятилетие появились новые штаммы стремительно распространяющихся инфекционных патогенов, такие как острый респираторный синдром, антибиотикорезистентный туберкулез, птичий грипп (например, H5N1, H7N9), вирусы Эбола и Зика, новая коронавирусная инфекция (COVID-19) и др. В связи с этим становится чрезвычайно важным поиск таких соединений, которые обладали бы одновременно эффективным антимикробным и/или противовирусным действием и высокой избирательностью.

С целью изыскания антимикробных соединений мы синтезировали ряд аминоксифосфонатов и их производных – фосфатаминов, содержащих длинноцепочечные алкильные заместители у атома азота, и показали их высокую биологическую активность и избирательное действие против некоторых грамположительных бактерий, таких как кишечная палочка, золотистый стафилококк и др. [4–6].

Еще одним перспективным классом веществ в ряду производных органофосфонатов, обладающих гербицидными, антибактериальными, противогрибковыми, антиоксидантными, а также противовирусными свойствами [7–13] являются α -гидроксифосфонаты, которые также были использованы в качестве прекурсоров других типов биоактивных соединений – α -амино-, α -кето-, и α -ацетогидроксифосфонатов [14–16], α -гидроксисилкофосфонатов [17]. Наиболее удобным и распространенным методом синтеза α -гидроксисилкофосфонатов считается реакция Абрамова – гидрофосфорилирование карбонильных субстратов, осуществляющееся в мягких условиях и приводящее к получению целевых продуктов с высоким выходом [11–13]. В последнее время нашел широкое распространение метод микроволновой активации реакций, обеспечивающий высокую скорость конверсии реагентов при высоком выходе продуктов [18–28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали растворители марок “ч.д.а.” и “х.ч.”, которые при необходимости подвергали очистке по стандартным методикам и *n*-толуолсульфокислота чистотой 97.5%.

Методика синтеза О,О-диэтил((4-бромфенил(гидрокси)метил) фосфоната **2** без микроволнового воздействия:

Смесь 40 ммоль диэтилфосфита, 40 ммоль 4-бромбензальдегида, 4 ммоль (10 мол. %) триэтиламина и 20 мл пропанола-2 перемешивали в течение 2 часов при температуре 80°C.

Общая методика синтеза соединений серии I и II в условиях микроволновой активации

Смесь 40 ммоль диэтилфосфита, 40 ммоль 4-бромбензальдегида\4-гидрокси-3-метоксибензальдегида и 4 ммоль триэтиламина*p*-толуолсульфокислоты (10 мол. %) и 20 мл бензола\ацетонитрила\2-пропанола перемешивали в течение 5–10 мин при микроволновом излучении 2.45 ГГц (при установке температуры 110°C/120°C). О,О-диэтил((4-гидрокси-3-метокси(гидрокси)метил)фосфонат **1** не выделялся из реакционной смеси. Спектральные характеристики О,О-диэтил((4-бромфенил(гидрокси)метил)фосфоната **2** описаны в работе [29]. Соединение **2** было выделено из реакционной смеси в виде смеси мелких монокристаллов и порошка.

Рентгеноструктурное исследование выбранных кристаллов проведено на дифрактометре Bruker D8 Quest с рентгеновским излучением MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при температуре 100(2) К. Использованные программы: сбор и процессирование данных APEX3 v2019.1-0, SAINT v8.40A, учет поглощения SADABS [30] расшифровка структуры SHELXT [31], уточнение структуры методом наименьших квадратов SHELXL [31]. Положения атомов водорода при атомах углерода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели “наездника”. Атом водорода при атоме кислорода выявлен из разностной карты Фурье.

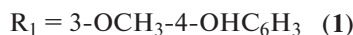
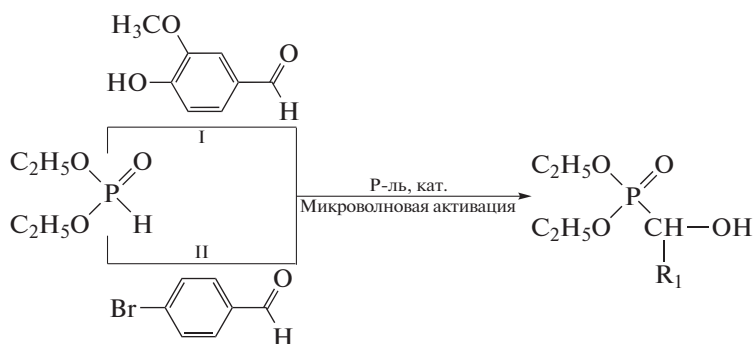
Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (CCDC 2163659).

Кристаллы соединения $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_8\text{P}_2$, моноклинные, размер кристалла $0.494 \times 0.438 \times 0.297 \text{ мм}^3$, $M = 646.23 \text{ г моль}^{-1}$, пространственная группа $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 10.3584(8) \text{ \AA}$, $b = 7.8262(6) \text{ \AA}$, $c = 17.0930(13) \text{ \AA}$, $\beta = 100.439(3)^\circ$, $V = 1362.74(18) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 1.575 \text{ г см}^{-3}$, $\mu = 3.134 \text{ мм}^{-1}$, собрано всего 32482 отражения, пределы индексов интервалов $-14 \leq h \leq 14$, $-11 \leq k \leq 11$, $-24 \leq l \leq 24$, пределы угла θ : от 2.142 до 30.053° , независимых отражений 3976 ($R_{\text{int}} = 0.0784$) и 2838 наблюдаемых отражений [$I \geq 2\sigma(I)$], 160 параметр уточнения, $R_1 = 0.0378$, $wR^2 = 0.0769$, максимальная (минимальная) остаточная электронная плотность 0.578 (-0.817) $\text{e \AA}^{-3}$, $\text{GoF} = 1.034$.

В работе использовались ИК-Фурье-спектрометр Perkin Elmer UATR Two FT-IR Spectrometer (Spectrum Two) в диапазоне от 4000 до 450 см^{-1} , с разрешением 4 см^{-1} и ЯМР-спектрометр Bruker Avance III с рабочей частотой 162 МГц для спектров ^{31}P (внутренний стандарт 85% H_3PO_4). Микроволновую активацию проводили в реакторе Biotage AB Releases Initiator 2.5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе мы приводим первые результаты исследований, посвященных синтезу α -гидроксифосфонатов, установлению рентгеновской структуры одного из них и изучению влияния растворителей на конверсию реагентов. Мы осуществили две серии синтезов целевых продуктов по реакции Абрамова в растворителях различной природы — бензоле, пропаноле-2 и ацетонитриле в условиях микроволновой активации реакций с участием 3-метокси-4-гидроксибензальдегида (серия I) и 4-бромбензальдегида (серия II); фосфорилирующим агентом в обоих случаях выступал О,О-диэтилфосфит. В качестве катализаторов использовали триэтиламин и *n*-толуолсульфокислоту (*p*-TolSO₃H):



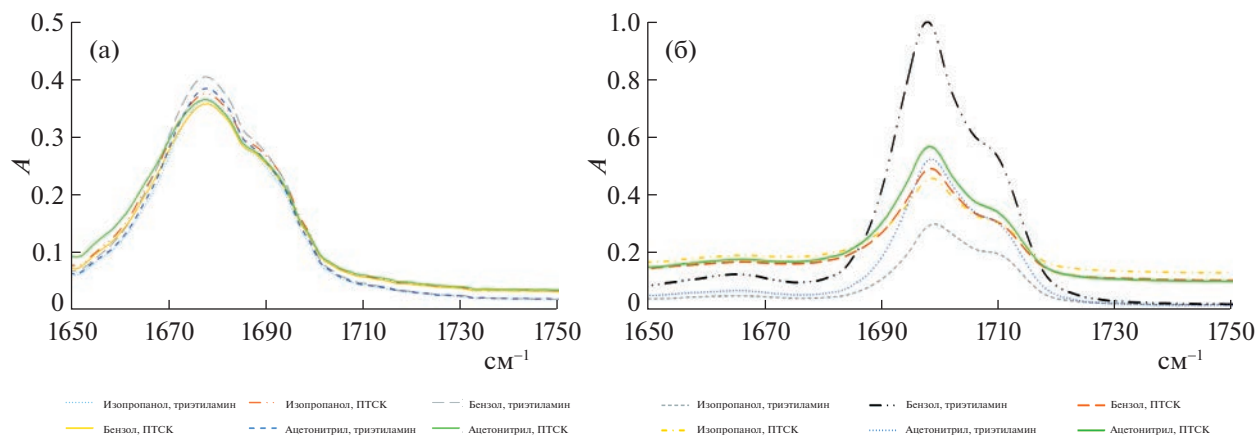


Рис. 1. ИК-спектры реакционных смесей серии I (а) и II (б).

Нами также был проведен классический органический синтез соединения **2** при использовании в качестве катализатора триэтиламина и пропанола-2 как растворителя. Установлено, что реакция полностью протекает в течение 2 ч без образования побочных продуктов при температуре 80°C. Полученные данные были использованы для подбора оптимальных условий микроволновой активации. Время и температура реакции были подобраны таким образом, чтобы можно было оценить влияние катализатора на степень превращения.

Реакции серии I проводили в течение 10 мин при 120°C, с 10 мол. % катализатора, для серии II время проведения синтеза составило 5 мин, температура 110°C, с тем же содержанием катализатора. Степень превращения продуктов определяли методом ЯМР ^{31}P по возрастанию интенсивности сигнала; ИК-спектрометрический метод использовали для дополнительного мониторинга. В качестве примера на рис. 1 представлены фрагменты ИК-спектров реакционных смесей серий I и II в области поглощения карбоксильной группы. Можно отметить, что в ходе реакций наблюдается снижение ее интенсивности, свидетельствующее о последовательном снижении содержания альдегида в реакционной смеси.

Степень превращения α -гидроксифосфонатов в указанных условиях реакций приведена в табл. 1.

Согласно представленным в табл. 1 данным, для серии I наибольшая степень превращения фосфита наблюдалась при использовании кислотного катализа в пропаноле-2, в то время как для серии II более благоприятен основной катализ триэтиламином в пропаноле-2.

О,О-диэтил((4-бромфенил(гидрокси)метил)-фосфонат **2** нами был выделен в виде кристалла с пространственной группой $P2_1/n$. Независимая часть его элементарной ячейки состоит из одной молекулы О,О-диэтил((4-бромфенил(гидрокси)метил)фосфоната (рис. 2).

На основе анализа межмолекулярных расстояний можно заключить, что супрамолекулярная организация молекул в кристалле определяется водородной $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ связью между гидроксигруппой и атомом кислорода фосфонатной и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ взаимодействиями между метилом бензильного фрагмента с кислородом гидроксигруппы, благодаря которым в кристалле организуются водородно связанные цепочки, распространяющиеся вдоль направления $0b$ (параметры межмолекулярных связей представлены в табл. 2).

Соседние цепочки взаимодействуют посредством $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ контактов (рис. 3). При увеличении температуры значительных изменений в конформации молекулы или межмолекулярных расстояниях не наблюдается.

Таблица 1. Степень превращения продуктов реакции серии I и II

Катализатор	Растворитель					
	C_6H_6		<i>i</i> -PrOH		CH_3CN	
	I	II	I	II	I	II
Et_3N	2.0	23.7	4.8	63.6	3.8	19.3
<i>p</i> -TolSO ₃ H	13.8	17.4	18.0	24.5	9.1	18.7

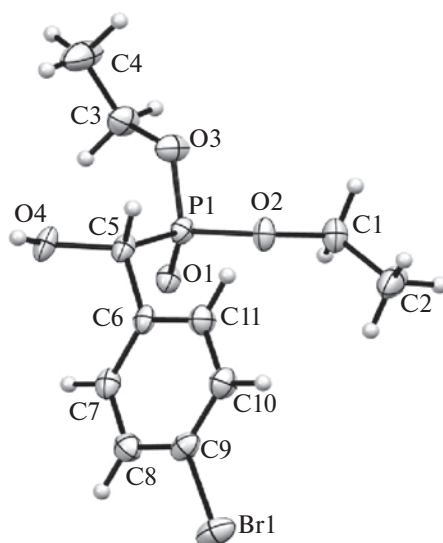


Рис. 2. Геометрия молекулы O,O-диэтил((4-бромфенил(гидрокси)метил)фосфоната II. Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

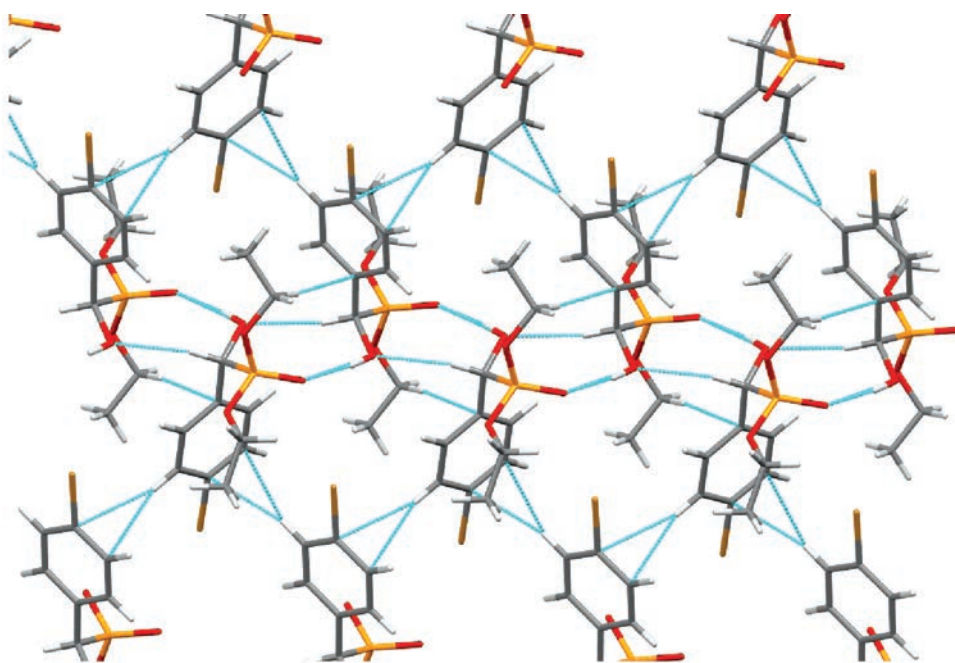


Рис. 3. Кристаллическая упаковка соединения II. Взаимодействия показаны голубыми линиями. Некоторые этильные фрагменты молекулы скрыты для ясности.

Таким образом, разработанный нами метод синтеза α -гидроксифосфонатов с использованием микроволновой активации реакции перспективен для получения новых соединений этого класса с потенциальными биоактивными свойствами; результаты изучения влияния растворителей и катализаторов позволяют оптимизировать условия синтеза целевых продуктов. Уста-

новлено, что в пропанол-2 для серии α -гидроксифосфонатов на основе 3-метокси-4-гидроксibenзальдегида (серия I) наибольшая степень превращения фосфита наблюдалась при использовании кислотного катализа, в то время как для серии на основе 4-бромбензальдегида (серия II) более благоприятен основной катализ триэтиламино-

Таблица 2. Параметры межмолекулярных связей

D—H...A	Операция симметрии	D—H, Å	D...A, Å	H...A, Å	∠DHA, град
O4—H4...O1	1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z	0.88(2)	2.730(2)	1.86(2)	172(3)
C5—H5...O4	1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z	1.00(2)	3.372(3)	2.47	150(2)

“Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (Приоритет-2030)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tezel U., Pavlostathis S.G. // *Curr Opin Biotechnol.* 2015. V. 33. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.03.018>
2. Buffet-Bataillon S., Tattevinc P., Bonnaure-Mallet M., et al. // *Int. J. Antimicrob. Agents.* 2012. V. 39. № 5. P. 381.
<https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2012.01.011>
3. Pateiro-Moure M., Arias-Estevéz M., Simal-Gandara J. // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. № 10. P. 4984.
<https://doi.org/10.1021/es400755h>
4. Galkina I.V., Khayarov K.R., Davletshin R.R. et al. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019. V. 194. № 4–6. P. 463.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1539848>
5. Gayneev A., Davletshin R., Davletshina N. et al. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2022. V. 197. № 5–6. online <https://doi.org/>.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2021.2021527>
6. Davletshin R.R., Gayneev A.M., Ermakova E.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 180.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.03.009>
7. Lima Y.R., Da Costa G.P., Xavier M.C.D.F. et al. // *ChemistrySelect.* 2020. V. 5. P. 12487.
<https://doi.org/10.1002/slct.202003761>
8. Kiss N.Z., Radai Z., Keglevich G. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019. V. 194. № 10. P. 1003.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1630407>
9. Sampath S., Raju C.N., Rao C.V. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2016. V. 191. № 1. P. 95.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2015.1032412>
10. Kalla R.M.N., Lee H.R., Cao J. et al. // *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 3916.
<https://doi.org/10.1039/C4NJ01695E>
11. Колодяжный О.И. // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 3. С. 254. *Kolodiazhnyi O.I.* // *Russ. Chem. Rev.* 2006. V. 75. P. 227.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n03ABEH001193>
12. Prechelmacher S., Mereiter K., Hammerschmidt F. // *Org. Biomol. Chem.* 2018. V. 16. P. 3672.
<https://doi.org/10.1039/C8OB00419F>
13. Vincze D.A., Abranyi-Balogh P., Bagi P. et al. // *Molecules.* 2019. V. 24. № 21. P. 3859.
<https://doi.org/10.3390/molecules24213859>
14. Cytlak T., Skibinska M., Kaczmarek P. et al. // *New J. Chem.* 2018. V. 8. P. 11957.
<https://doi.org/10.1039/C8RA01656A>
15. Iorga B., Eymery F., Savignac P. // *Tetrahedron.* 1999. V. 55. P. 2671.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(99\)00822-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(99)00822-4)
16. Baccari Z., Sanhoury M.A.K., Crousse B. et al. // *Synth. Commun.* 2018. V. 48. № 10. P. 1199.
<https://doi.org/10.1080/00397911.2018.1439175>
17. Desai J., Wang Y., Wang K. et al. // *ChemMedChem.* 2016. V. 11. P. 2205.
<https://doi.org/10.1002/cmdc.201600343>
18. Mahato A.K., Sahoo B.M., Banik B.K. // *J. Indian Chem. Soc.* 2018. V. 95. P. 1.
19. Sanseverino A.M. // *Quim. Nova.* 2002. V. 25. № 4. P. 660.
<https://doi.org/10.1590/s0100-40422002000400022>
20. Sobhani S., Tashrfi Z. // *Tetrahedron.* 2010. V. 7. № 66. P. 1429.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.11.081>
21. Iranpoor N., Firouzabadi H., Khalili D. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2011. V. 186. № 11. P. 2166.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2011.582594>
22. Kalla R.M.N., Zhang Y., Kim I. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. № 13. P. 5373.
<https://doi.org/10.1039/C6NJ03948K>
23. Yeswanth S., Sekhar K.C., Chaudhary A., Sarma P.V.G.K. // *Med Chem Res.* 2018. V. 27. № 3. P. 785.
<https://doi.org/10.1007/s00044-017-2102-8>
24. Radai Z., Szeles P., Kiss N.Z. et al. // *Heteroat. Chem.* 2018. V. 29. № 4. P. e21436.
<https://doi.org/10.1002/hc.21436>
25. Radai Z., Keglevich G. // *Molecules.* 2018. V. 23. № 1493.
<https://doi.org/10.3390/molecules23061493>
26. Radai Z., Hodula V., Kiss N.Z. et al. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 2. P. 153.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.011>
27. Radai Z., Kiss N.Z., Czugler M. et al. // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* 2019. V. 75. № 3. P. 283.
<https://doi.org/10.1107/S2053229619001839>
28. Radai Z. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2019. V. 194. № 4. P. 425.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1544132>
29. Gundluru M., Mallu K.K.R., Sarva S. et al. // *J. Mol. Struct.* 2022. T. 1256. P. 132554.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132554>
30. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. № 48 P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
31. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015. № 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.01

РАСТВОРИМОСТЬ В ТРОЙНОЙ ВОДНО-СОЛЕВОЙ
СИСТЕМЕ $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

© 2023 г. Н. А. Чарыков^{a,b,c}, А. А. Гурьева^a, В. П. Герман^a, В. А. Кескинов^{b,*}, А. В. Румянцев^a,
К. Н. Семенов^{a,d}, Н. А. Куленова^b, М. А. Саденова^b, Л. В. Шушкевич^b,
Д. Г. Летенко^e, М. Ю. Матузенко^a

^aСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, 190013, Россия

^bЦентр “Veritas”, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
Усть-Каменногогорск, 070004, Казахстан

^cСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
Санкт-Петербург, 197376, Россия

^dПервый Санкт-Петербургский государственный университет им. И.П. Павлова,
Санкт-Петербург, 197022, Россия

^eСанкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет,
Санкт-Петербург, 190005, Россия

*e-mail: keskinov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Методом изотермического насыщения в ампулах изучена диаграмма растворимости трехкомпонентной системы $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C. В системе кристаллизуется непрерывный ряд твердых растворов изовалентного замещения $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Проведен расчет диаграммы растворимости в трехкомпонентной системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C по классическому методу Питцера. Результаты эксперимента убедительно согласуются с результатами термодинамического моделирования.

Ключевые слова: хлорид тербия, хлорид гадолиния, диаграмма растворимости, метод Питцера, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044453723070051, EDN: SKHDZY

ВВЕДЕНИЕ

Диаграмма растворимости системы $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ интересна исследователям, прежде всего, как теоретическая основа для разделения солевых компонентов системы — солей Gd и Tb методом многостадийной рекристаллизации при изотермическом испарении растворителя или при испарении в политермических условиях. Такой метод может оказаться весьма эффективным в сравнении с традиционными способами. Следует отметить, что подобное кристаллизационное разделение редкоземельных элементов было бы эффективным, если коэффициенты распределения различных редкоземельных элементов между жидким и твердым растворами различались значительно. Диаграмма растворимости системы $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C и вообще при какой-либо другой температуре, насколько известно ав-

торам, ранее не изучалась. Даже в последнем по времени специализированном обзоре по растворимости солей редкоземельных металлов в воде [1] такие данные отсутствуют. Из самых общих соображений кажется естественным, что в системе должен образовываться твердый раствор строго изовалентного замещения на основе кристаллогидратов: $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые кристаллизуются в одной сингонии с образованием: $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Более того, вследствие крайней близости кристаллографических радиусов трехвалентных катионов: $R_{\text{Gd}^{3+}} = 0.938 \text{ \AA}$; $R_{\text{Tb}^{3+}} = 0.923 \text{ \AA}$ [2, 3] можно обоснованно предполагать, что образующиеся твердые растворы близки к идеальным, т.е. реализуется непрерывный ряд последних без разрыва сплошности [4–6]. В этих работах показано, что регулярный параметр не-

идеальности в твердых растворах изовалентного замещения AB_xC_{1-x} коррелирует с квадратом разницы в периодах кристаллических решеток компонентов твердого раствора АВ и АС:

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

где Δa — разница в периодах решеток АВ и АС; $\sum a$ — их сумма; $\Delta H_{A-B}^{(0)}$ и $\Delta H_{A-C}^{(0)}$ — стандартные теплоты образования компонентов твердого раствора; Z — размерный параметр, зависящий от единиц измерения параметров в уравнении (1) и типа симметрии кристаллической решетки АВ, АС и твердого раствора. Авторы [2, 3], в частности, отмечают что разница Δa в ионных радиусах Gd^{3+} и Tb^{3+} в ионной кристаллической решетке, а, значит, и Δa в соединениях $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ и $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ составляет $\Delta a \approx 0.015 \text{ \AA}$. Значит, само значение частного составляет $[\Delta a / \sum a]^2 \approx 0.0002$ отн. ед., что отвечает значению $\alpha^{(s)} / RT \approx 0.01$ отн. ед., т.е. твердый раствор можно без какого-либо ущерба точности считать идеальными $\alpha^{(s)} / RT \approx 0.0$ отн. ед. — см. ниже.

Вторая задача — это проведение полуэмпирических термодинамических расчетов диаграммы растворимости системы $GdCl_3-TbCl_3-H_2O$ при 25°C , адекватно описывающую экспериментальные данные, например с помощью классического метода К. Питцера [7, 8]. Казалось бы эта задача весьма тривиальная (см., например [9, 10]), однако, она осложняется одним обстоятельством. Дело в том, что уже бинарные системы $RemCl_3-H_2O$ (Rem -лантаноид) описываются с удовлетворительной точностью классической трехпараметрической моделью К. Питцера [7, 8] ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ ($\alpha_1 = 2.0$), $C^{(\phi)}$) лишь в области сравнительно разбавленных растворов $m \leq 1.0-1.5$ моль/кг H_2O), в то время как концентрация насыщенных водных растворов галогенидов лантаноидов — в несколько раз выше. Использование же членов, отвечающих за специфические неэлектростатические взаимодействия высокого порядка, либо зависимость тройных параметров К. Питцера от ионной силы [9], на наш взгляд, малопродуктивно из-за сравнительно низкой устойчивости получаемых параметров по отношению к масшу исходных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы оксиды редкоземельных элементов — Gd_2O_3 , Tb_4O_7 чистотой не менее 99.9% (GdO_2 по ТУ 48-4-200-72 и Tb_2O_3 по ТУ 48-4-524-90); прочие реактивы для синтеза и комплексонометрического определения $GdCl_3$ и $TbCl_3$ (HCl , CH_3COOH , $NaOH$, $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ (ЭДТА) $C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$ (ксиленовый оранжевый), Кристаллогидраты $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ и $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ получены прямой реакцией оксидов с HCl с последующей мягкой сушкой продукта.

Насыщенные растворы в тройной системе $GdCl_3-TbCl_3-H_2O$ готовились методом изотермического насыщения в ампулах в условиях шейкер-термостата ($v = 2$ Гц, $\Delta T = 25.0$ $\Delta T = 25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, время насыщения $t = 8$ ч). Далее насыщенные растворы отфильтровывались от твердой фазы и подвергались изотермическому испарению воды в эксикаторе при температуре $T = 25 \pm 0.03^\circ\text{C}$ над безводным $CaCl_2$ до появления первых кристаллов твердых растворов. Затем отбирались насыщенные жидкие растворы и кристаллы твердых растворов, смоченные насыщенным раствором (“мокрые остатки Скрейнемакенса”). Этим, достаточно сложным приемом мы добивались отсекаания метастабильных гетерогенных равновесий.

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

Дополнительно концентрация редкоземельных элементов в растворе определялась спектрофотометрически (Электронный спектрофотометр Shimadzu $UV-VIS$; диапазон длин волн $\lambda = 200-600$; раствор сравнения — дистиллированная H_2O) и методом атомно-эмиссионного элементного анализа (Оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой EXPEC 6500 SVDV). Для примера на рис. 1 представлены спектры насыщенных при 25°C растворов $GdCl_3-H_2O$ и $TbCl_3-H_2O$.

Для анализа состава твердых растворов $Gd_xTb_{1-x}Cl_3 \cdot 6H_2O$ нами использован метод рентгенофлуоресцентного анализа (энергодисперсионный рентгеновский спектрометр Bruker QUANTAX).

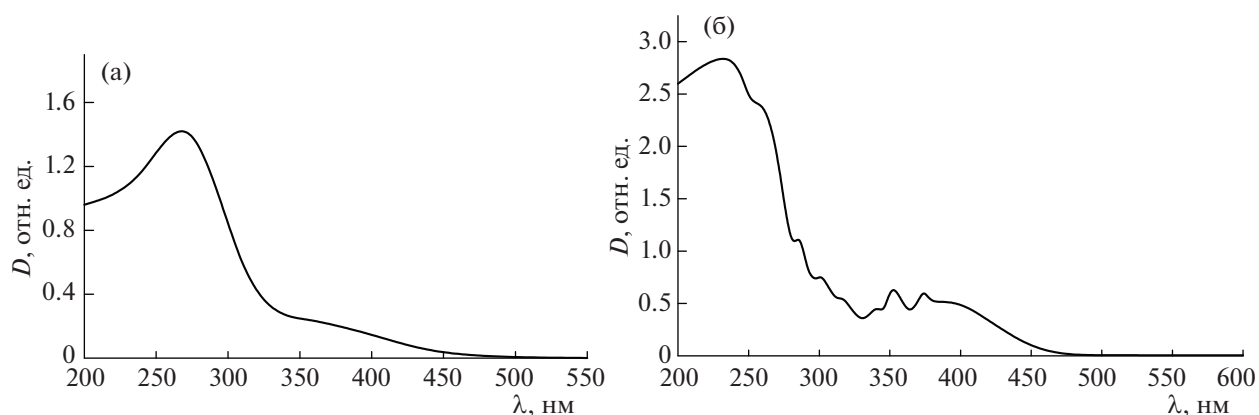


Рис. 1. Примеры электронных спектров поглощения насыщенных при 25°C бинарных водных растворов: а – GdCl_3 ($m_{\text{GdCl}_3} = 3.59$ моль/кг H_2O) и б – TbCl_3 ($m_{\text{TbCl}_3} = 3.57$ моль/кг H_2O); ширина кюветы $l = 1$ см, раствор сравнения – дистиллированная H_2O .

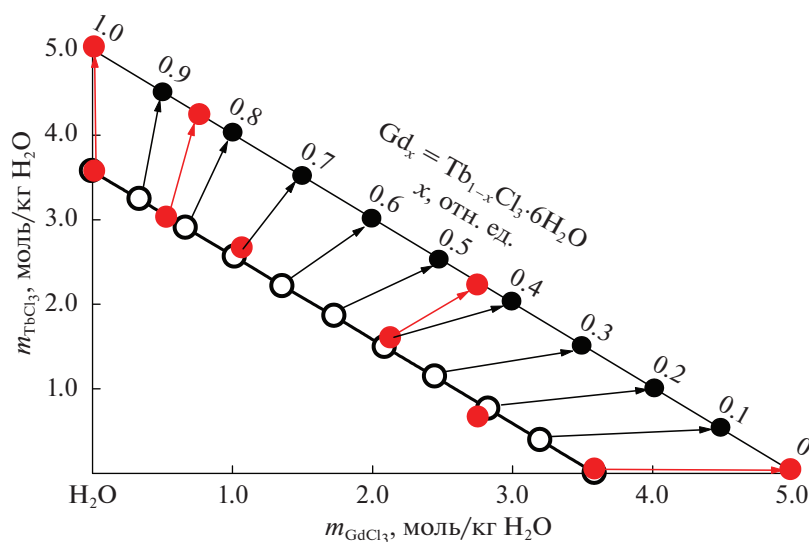


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе $\text{GdCl}_3\text{--TbCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C. Полые кружки и сплошная линия – расчет кривой ликвидуса, красные кружки – эксперимент авторов по составу насыщенных жидких и твердых растворов; стрелки – расчетные и экспериментальные ноды: жидкий раствор–твердый раствор (красным цветом представлены экспериментальные данные).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по растворимости в системе $\text{GdCl}_3\text{--TbCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C

Экспериментальные и расчетные данные по растворимости представлены на рис. 2 и в табл. 1–3.

На рис. 3 приведена диаграмма распределения солевых компонентов между жидким и твердым растворами в системе $\text{GdCl}_3\text{--TbCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C.

Как видно из диаграммы распределения солевых компонентов между жидким и твердым растворами в системе $\text{GdCl}_3\text{--TbCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C, разделение редкоземельных Gd и Tb рекристаллизационным методом практически невозможно, поскольку солевые составы жидкого и твердого растворов на всей диаграмме растворимости практически совпадают, т.е. добиться обогащения сосуществующих фаз по какому-либо из компонентов (ре)кристаллизационным методом в рассматриваемых условиях не представляется возможным.

Таблица 1. Расчетная диаграмма растворимости в тройной системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C

m_{GdCl_3} , моль/кг H_2O	m_{TbCl_3} , моль/кг H_2O	a_w , отн. ед.	x , ат. доля
Твердый раствор $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
3.59	0.00	0.4860	1.00
3.20	0.39	0.4856	0.90
2.94	0.64	0.4852	0.83
2.83	0.76	0.4851	0.80
2.45	1.14	0.4848	0.70
2.09	1.49	0.4845	0.60
1.73	1.86	0.4841	0.50
1.53	2.06	0.4839	0.44
1.36	2.21	0.4838	0.40
1.02	2.56	0.4834	0.30
0.67	2.90	0.4829	0.20
0.34	3.24	0.4826	0.10
0.00	3.57	0.4823	0.00

Обозначения: m — моляльность, a_w — активность воды в насыщенном растворе, x — состав твердого раствора $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2. Экспериментальная диаграмма растворимости в тройной системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C

m_{GdCl_3} , моль/кг H_2O	m_{TbCl_3} , моль/кг H_2O	x , ат. доля	Состав “мокрых остатков Скрейнемакерса”	
			m_{GdCl_3} , моль/кг H_2O	m_{TbCl_3} , моль/кг H_2O
3.59	0.00	1.00	—	—
3.08	0.55	0.83	6.89	1.39
2.66	1.03	—	—	—
1.67	2.10	0.44	3.76	4.78
1.03	2.66	—	—	—
0.00	3.57	0.00	—	—

Обозначения: m — моляльность, x — состав твердого раствора $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3. Пробная изоактивата воды в тройной системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C

N	m_{GdCl_3} , моль/кг H_2O	m_{TbCl_3} , моль/кг H_2O	N	m_{GdCl_3} , моль/кг H_2O	m_{TbCl_3} , моль/кг H_2O
1	3.63	0.00	5	1.56	2.05
2	3.12	0.51	6	1.04	2.56
3	2.60	1.02	7	0.52	3.08
4	2.08	1.54	8	0.00	3.59

Примечание. $a_w = 0.4793 \pm 0.0002$ отн. ед., $\Delta m_{\text{GdCl}_3} \approx \Delta m_{\text{TbCl}_3} < 0.01$ моль/кг H_2O ; референтный раствор электролита $\text{LiCl—H}_2\text{O}$.

Расчетные данные по растворимости по методу К. Питцера в системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C

Для нахождения бинарных параметров в подсистемах $\text{GdCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C нами использованы наиболее надежные экспериментальные данные о зависимости рационального осмотического коэффициента воды от моляльности растворов хлоридов редкоземельных элементов $\phi(m_{\text{RemCl}_3})$ [11]. Классическая трехпараметрическая модель К. Питцера ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)} (\alpha_1 = 2), C^{(\phi)}$) описывает рассматриваемые системы во всей области концентраций вплоть до насыщения ($m^{(s)} \approx 3.6$ моль/кг H_2O) с неприемлемо низкой точностью $\sigma_\phi \approx 0.020\text{—}0.025$ отн. ед., σ_ϕ — среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений $\phi(m_{\text{RemCl}_3})$ от экспериментальных по всему массиву [11] при традиционно приемлемых значениях $\sigma_\phi < 0.005$ отн. ед. [7, 8, 12].

Добиться приемлемой точности удастся только при использовании четырехпараметрической модели ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)} (\alpha_1 = 1.0), \beta^{(2)} (\alpha_2 = 0.5), C^{(\phi)}$), вариант которой ранее использовался самим К. Питцером только для описания многозарядных электролитов типа (2—2, 3—2, 2—3 зарядных типов) при ($\alpha_1 = 1.4; \alpha_2 = 12.00$). Бинарные параметры представлены в табл. 4. На рис. 4 представлены для примера значения σ_ϕ для нескольких различных наборов неварьируемых параметров — α_2 , при закрепленных параметрах $\alpha_1 = 1.0$. Как видно из рис. 4, минимум в значениях σ_ϕ — достаточно выраженный, вследствие чего авторы полагают, что ими найден оптимальный набор варьируемых параметров Питцера при закреплении неварьируемых.

Тройные параметры $\theta_{\text{Gd,Tb}}$ и $\Psi_{\text{Gd,Tb,Cl}}$ рассчитаны в предположении выполнения в указанной системе так называемого правила Здановского [12], т.е. предположении что изоактиваты воды в поле ненасыщенных водных растворов $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C представляют собой отрезки прямых. Для подтверждения авторами изопиестическим методом (вариант конструкции Резника [13], оценочная точность изопиестических измерений — $\Delta a_w = 0.0002$ отн. ед.) была получена пробная изоактивата воды в системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C в области, близкой к насыщению, соответствующая активности воды составила $a_w = 0.4793$ отн. ед. (см. табл. 3). В результате максимальные отклонения экспериментально полученных изопиестических моляльностей GdCl_3 при закрепленных моляльностях TbCl_3 вдоль всей полученной изоактиваты нигде не превосходили значений $\Delta m_{\text{GdCl}_3} \leq 0.003$ моль/кг H_2O , т.е.

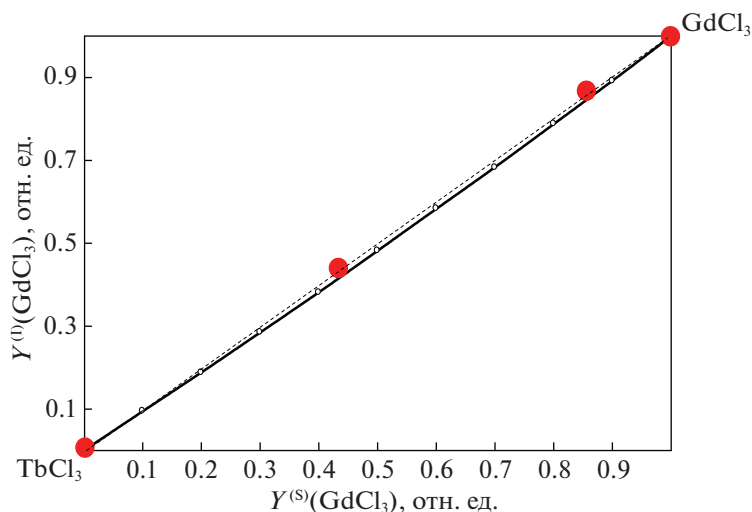


Рис. 3. Диаграмма распределения солевых компонентов в системе $\text{GdCl}_3\text{--TbCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C (Полые кружки и сплошная линия — расчет, красные кружки — эксперимент авторов по составу равновесных растворов растворов;

штрихованная линия — диагональ квадрата Йенеке ($Y_{\text{GdCl}_3}^{(l)} = \frac{m_{\text{GdCl}_3}}{m_{\text{GdCl}_3} + m_{\text{TbCl}_3}}$; $Y_{\text{GdCl}_3}^{(s)} = x$ в $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

соответствовали точности приготовления растворов. Из искусственного массива прямых изоактиват воды (соответствующих значениям $a_w = 0.500, 0.700, 0.880, 0.975$ отн. ед. и с шагом $\Delta Y = 0.25$ ($Y = m_{\text{GdCl}_3} / (m_{\text{GdCl}_3} + m_{\text{TbCl}_3})$) были вычислены значения тройных параметров К. Питцера, значения которых оказались практически незначимыми: $|\theta_{\text{Gd,Tb}}| \leq 0.0001$ отн. ед.; $|\Psi_{\text{Gd,Tb,Cl}}| \leq 0.00001$ отн. ед., так что практически без ущерба точности мы положили их равными 0 (табл. 4). Следует отметить, что указанный результат не является общим. Например, в широком изученном классе систем типа $\text{MeCl}_2\text{--MeSO}_4\text{--H}_2\text{O}$, которые несомненно подчиняются правилу Здановского ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Cd} \dots$) [9, 12], тройные па-

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

В табл. 5 представлены стабильные растворимости кристаллогидратов $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соответствующие им логарифмы термодинамических потенциалов этих твердых фаз — $\ln SP$, рассчитанные по уравнениям К. Питцера по бинарной растворимости. При этом для расчета значения термодинамического потенциала $\ln SP(\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ использованы многочисленные литературные данные работ [14–29], а для расчета $\ln SP(\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ — заметно более малочисленные данные [25, 30, 31]. Расчет-

Таблица 4. Параметры К. Питцера в системе $\text{GdCl}_3\text{--TbCl}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C

Система	Бинарные параметры (отн. ед.)						
	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^{(\Phi)}$	α_1	α_2	σ_Φ
$\text{GdCl}_3\text{--H}_2\text{O}$	1.04385	4.72440	−2.48178	−0.057751	1.0	0.5	0.0013
$\text{TbCl}_3\text{--H}_2\text{O}$	1.08348	4.86559	−2.61438	−0.060716	1.0	0.5	0.0016
Система	Тройные параметры (отн. ед.)		Параметры модели регулярных твердых растворов $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \alpha^{(s)}/RT$ (отн. ед.)				
	$\theta_{\text{Gd,Tb}}$	$\Psi_{\text{Gd,Tb,Cl}}$	$\alpha_{(\text{Gd-Tb})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{(s)}/RT$				
$\text{GdCl}_3\text{--TbCl}_3\text{--H}_2\text{O}$	0.000	0.000	0.000				

Таблица 5. Растворимость и логарифмы произведения растворимости кристаллогидратов в системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C

Кристаллогидрат	$m^{(s)}$, моль/кг H_2O	$\ln SP$, отн. ед.	Фаза	a_w , отн. ед.
$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.59	10.651	st	0.4860
$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.57	10.929	st	0.4823

Обозначения: $m^{(s)}$ — растворимость, SP — произведение растворимости, st — стабильная фаза, a_w — активность воды в насыщенном растворе.

ная диаграмма растворимости системы $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C представлена в табл. 1–3 и на рис. 2, 3.

Как видно из рис. 2, 3, наши экспериментальные данные и данные расчета по методу К. Питцера в целом прекрасно согласуются друг с другом.

Топологический изоморфизм диаграммы растворимости в системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C и диаграмм фазовых равновесий жидкость–пар и диаграмм плавкости бинарных систем с твердыми растворами.

На рис. 5 представлена диаграмма растворимости в системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C в переменных активности воды в насыщенных растворах — индексы Йенеке солевых компонентов в насыщенном жидком растворе $a_w(Y_{\text{GdCl}_3})$ и активность воды — мольная доля в твердом растворе $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Как видно из рис. 4 и ранее было показано в [12]: стабильная диаграмма рас-

творимости, равновесие насыщенного раствора с твердыми растворами $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изоморфна диаграмме жидкость–пар бинарных систем в переменных $T_p(X)$ или $P_T(x)$ без расслаивания в жидкой фазе и без экстремумов $T_p(x)$ или $P_T(x)$; и обе они топологически изоморфны диаграмме плавкости бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердых растворах без экстремумов температур плавления в переменных $T_p(x)$.

Диаграмма на рис. 5 управляется законами типа трех законов Гиббса–Коновалова для фазовых равновесий жидкость–пар и трех правил Гиббса–Розебома для диаграмм плавкости бинарных систем [12, 32]:

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

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

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

Таким образом, в работе проведено экспериментальное изучение и термодинамический расчет по методу К. Питцера диаграммы растворимости тройной системы $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C. Диаграмма состоит из единственной ветви кристаллизации твердых растворов $\text{Gd}_x\text{Tb}_{1-x}\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Результаты термодинамического расчета убедительно соответствуют полученным экспериментальным данным. Из диаграммы распределения солевых компонентов между жидким и твердым растворами в системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C, разделение редкоземельных Gd и Tb рекристаллизационным методом практически невозможно, поскольку солевые составы жидкого и твердого растворов на всей диаграмме растворимости практически совпадают.

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

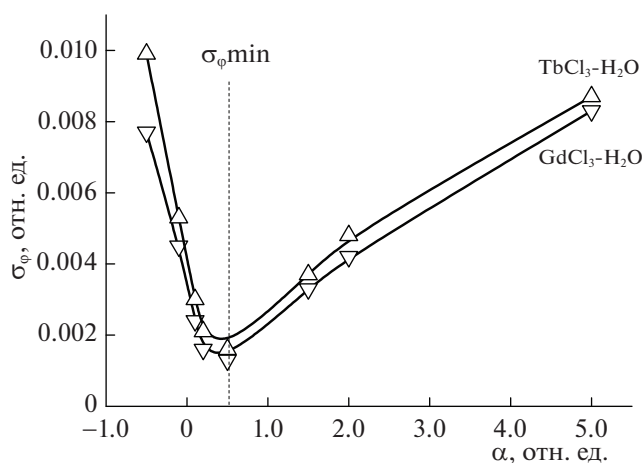


Рис. 4. Значения σ_ϕ для нескольких различных наборов неварьируемых параметров — α_2 , при закрепленных параметрах $\alpha_1 = 1.0$ для бинарных подсистем $\text{GdCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C.

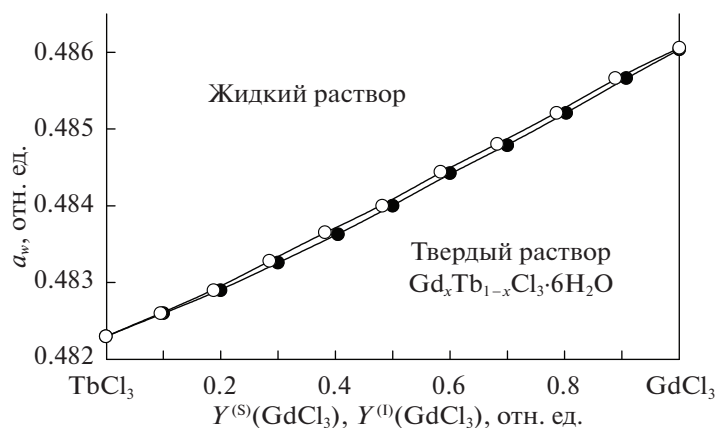


Рис. 5. Диаграмма растворимости в системе $\text{GdCl}_3\text{—TbCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C в переменных активности воды в насыщенных растворах — индексы Йенеке солевых компонентов. Черные кружки и сплошные линии — расчет составов твердых растворов; полые кружки — расчет составов насыщенных жидких растворов.

агро-промышленным комплексом” и Российским научным фондом (РНФ) проект № 23-23-00064.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mioduski T., Gumiński C., Zeng D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009. V. 38. № 4. P. 928.
- Dronskowski R. // Computational Chemistry of Solid State Materials. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- Shannon R.D. // Acta Crystallographica Section A. V. 32. № 5. 1976. P. 751.
- Charykov N.A., Charykova M.V., Semenov K. et al. // Processes. 2019. V. 7. № 3. P. 148.
- Spedding F.H., Weber H.O., Saeger V.W. et al. // J. of Chem. And Eng. Data. 1976. V. 21. № 3. P. 341.
- Чарыков Н.А., Литвак А.М., Михайлова М.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. № 4. С. 410.
- Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
- Pitzer K.S., Kim J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 5701.
- Филиппов В.К., Чарыков Н.А., Румянцев А.В. // ДАН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 665.
- Филиппов В.К., Чарыков Н.А. // ДАН СССР. 1983. Т. 273. № 2. P. 393.
- Mei He, Joseph A. Rard // J. Chem. 2015. V. 44. № 11. P. 2208.
- Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. // Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука, 2003.
- Резник Ф.Я. // В книге: Вопросы физической химии растворов электролитов. Под. ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968. С. 222.
- Powell J.E. // U.S. Atomic Energy Commission Report N. IS—15, 1959.
- Николаев А.В., Сорокина А.А., Васильева А.Ю. и др. // Изв. Сибир. Отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1967. Т. 6. С. 5.
- Николаев А.В., Сорокина А.А. // Изв. Сибир. отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1971. Т. 4. С. 61.
- Николаев А.В., Сорокина А.А., Козырева Н.И. // Изв. Сибир. отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1974. Т. 6. С. 86.
- Spedding F.H., Rard J.A., Saeger V.W. // J. Chem. Eng. Data. 1974. V. 19. P. 373
- Spedding F.H., Saeger V.W., Gray K.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. P. 72
- Spedding F.H., Weber H.O., Saeger V.W., Petheram H.H. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1976. V. 21. P. 341.
- Николаев А.В., Сорокина А.А., Любкова В.Н. и др. // Основные взаимодействия солей редкоземельных металлов в водных растворах. Новосибирск: Наука, 1977. С. 46, 53, 56, 92, 159, 161.
- Николаев А.В., Сорокина А.А., Соколова Н.П. и др. // Изв. Сибир. отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1977. Т. 4. С. 84.
- Котляр-Шапиров Г.С., Музенко Г.А. // Изв. Сибир. Отд. АН СССР. Серия: Хим. наук. 1977. Т. 5. С. 116.
- Zhuravlev E.F., Gaifutdinova R.K., Shamsutdinova D.A. // Rus. J. Neorg. Chem. 1981. V. 26. P. 830.
- Zhuravlev E.F., Gaifutdinova R.K., Shamsutdinova D.A. et al. // Rus. J. Neorg. Chem. 1981. V. 26. P. 1655.
- Shevchuk V.G., Lazorenko N.M., Storozhenko D.A. et al. // Ibid. 1982. V. 27. P. 1047.
- Storozhenko D.A., Lazorenko N.M., Kisel N.N. // Rus. J. Neorg. Chem. 1986. V. 31. P. 2666.
- Fukushi K., Mutoh A., Ishikawa K. et al. // J. Alloys Compd. 1993. V. 192. P. 290.
- Gao Sh.L., Lu Y.G., Ren D.H. et al. // Northwest Univ., Natur. Sci. 1996. V. 262. P. 141.
- Sokolova N.P. // Rus. J. Neorg. Chem. 1983. V. 28. P. 782.
- Zhuravlev E.F., Gaifutdinova R.K., Zainullina Kh.G. // Rus. J. Neorg. Chem. 1981. V. 26. P. 1651.
- Сторонкин А.В. // Термодинамика гетерогенных систем. 1967. Л.: ЛГУ. Кн. 1. Ч. 1. 447 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК: 544.653;543.632.545;547-39;547-32

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КАЛИЕВОЙ СОЛИ МОСТИКОВОГО
1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА

© 2023 г. М. В. Поляков^{a,*}, М. Д. Веденяпина^a, А. М. Скундин^b, И. А. Яременко^a,
П. С. Радулов^a, В. В. Кузнецов^{a,**}

^aФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

^bФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

*e-mail: SatPolyak@yandex.ru

**e-mail: kuznvv@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 30.01.2023 г.

Методом ЦВА изучено поведение гладкого золотого электрода в водных растворах калиевой соли мостикового 1,2,4,5-тетраоксана, содержащей бипероксидный циклический фрагмент. Подробно проанализирован катодный процесс, в котором показано участие четырех электронов, изучены продукты электролиза калиевой соли и предложен механизм протекания реакции.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, катодное восстановление, пероксид, тетраоксан

DOI: 10.31857/S0044453723070221, **EDN:** SMEKND

Редокс свойства органических пероксидов имеют большое значение в оценке потенциальных свойств биологически активных соединений. Установлено, что циклические пероксиды проявляют антигельминтную [1, 2], антипротозойную [3–5], фунгицидную [6–9], противовирусную [10–13] и противораковую активности [14–16]. Знания о редокс свойствах биологически активных соединений также позволяет предположить пути дальнейшего преобразования таких веществ в биологических системах.

Биологическая активность любых соединений, в том числе и органических пероксидов, тесно связана с их окислительно-восстановительными свойствами. Для изучения этих свойств применимы электрохимические методы анализа, одним из основных методов является метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для органических пероксидов характерно наличие необратимых пиков восстановления на кривых ЦВА [17–20] в катодной области; в анодной области пики могут быть как обратимы [21, 22], так и необратимы [20].

В настоящей работе впервые были синтезированы натриевые и калиевые соли мостикового 1,2,4,5-тетраоксана для исследования их редокс-свойств методом ЦВА в водной среде. Соли, содержащие бипероксидный фрагмент, в отличие от их кислотной формы, растворимы в воде. Было

изучено электрохимическое поведение гладкого золотого электрода в водных растворах Na_2SO_4 и K_2CO_3 полученных соединений для определения механизма их окисления-восстановления. Исследования ЦВА для гладкого платинового электрода показали отсутствие на них откликов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-(1,4-диметил-2,3,5,6-тетраоксабицикло[2.2.1]гептан-7-ил) пропановая кислота **1** была получена по литературной методике [23] (Схема 1). Это – белое кристаллическое твердое вещество, $T_{\text{пл}} = 92–93^\circ\text{C}$. Далее из нее были получены ее натриевые и калиевые соли (Схема 1).

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с помощью метода ЦВА, при использовании потенциостата IPC-Pro MF, управляемого персональным компьютером, при температуре 293 К. В качестве рабочего электрода использовали золотую проволоку с диаметром 0.3 мм, погруженную в исследуемый раствор на 5 мм. Противоеlectродом служила таких же размеров платиновая проволока. Electrodeом сравнения являлся хлорсеребряный электрод с двойной мембраной ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ (3.5 М)). Рабочий и вспомогательный электроды травили в царской водке и, в дальнейшем, подвергали попеременной катодно-анодной поляризации в 0.1 н

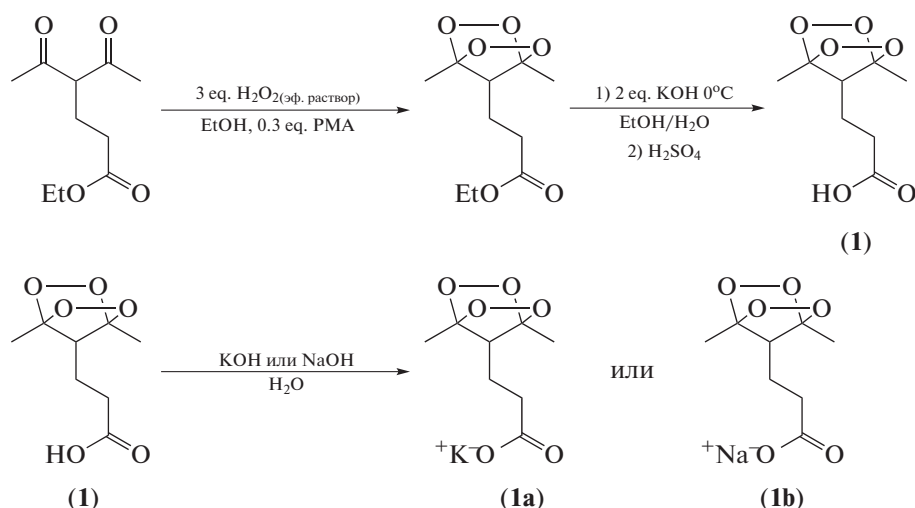


Схема 1. Синтез пропионовой кислоты, содержащей тетраоксанный фрагмент и дальнейшее получение калиевой и натриевой солей этой кислоты.

растворе серной кислоты (последний процесс — катодный), только после этого электроды использовались в проведении эксперимента. Концентрация исследуемого раствора соли бипироксиды составляла 0.05 М, фоновым электролитом служили 0.05 М растворы сульфата натрия и карбоната калия.

Для определения продуктов электровосстановления исследуемого субстрата на золотом электроде был проведен электролиз 0.05 М **1a** в водном растворе 0.05 М K_2CO_3 , объемом 10 мл, при токе 10 мА в течение 40 ч; в качестве анода использовался гладкий платиновый электрод, а в качестве катода — гладкий золотой электрод, погруженные в раствор на 1 см с расстоянием между электродами 0.5 см. После проведения электролиза в раствор добавляли несколько капель концентрированной серной кислоты, для того чтобы перевести соль в кислоту. Далее смесь обрабатывали 3×10 мл этилацетатом, органическую фазу сушили над MgSO_4 , кристаллогидрат которого после отфильтровывали. Этилацетат удаляли из раствора на ротационном испарителе. Была получена смесь белых твердых кристаллических веществ массой 32 мг. Предполагалось, что продуктом реакции должна быть органическая кислота с восстановленным тетраоксанным фрагментом. Так как разделение смеси органических кислот является довольно трудоемким процессом, а в данном случае такую смесь разделить не удалось в принципе, в дальнейшем была проанализирована именно полученная смесь при помощи методов масс-спектрометрии высокого разрешения, хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Масс-спектрометрия высокого разрешения была выполнена на масс-спектрометрическом комплексе Bruker MaXis Bryker Micro-TOF. Хро-

мато-масс-спектрометрия была выполнена на GX-МС хромато-масс-спектрометре DSQ-Trace GC Ultra.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При погружении золотого электрода в исследуемый раствор устанавливался стационарный потенциал около 0.4 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В дальнейшем была проведена регистрация кривых ЦВА для растворов 0.05 М солей **1a** и **1b** в фоновом электролите 0.05 М Na_2SO_4 .

При использовании платинового электрода в качестве рабочего в таких же условиях эксперимента не было получено сигналов для идентификации редокс-процессов. При использовании фонового раствора K_2CO_3 вид кривых ЦВА не менялся.

На рис. 1 приведены кривые ЦВА, зарегистрированные для золотого электрода в растворе **1a** в интервале потенциалов E от -1.5 В до 0.3 В, при различных скоростях сканирования потенциала v от 50 мВ/с до 250 мВ/с. На ЦВА наблюдается один необратимый максимум катодного тока в широком интервале потенциалов, от -1300 мВ до -300 мВ. При увеличении скорости сканирования потенциала, значение максимума катодного тока $I_{p,c}$ увеличивалась и смещалась в катодную область.

Следует также отметить, что в случае исследуемого тетраоксана для первых циклов на ЦВА наблюдается один широкий и неразделенный пик, что осложняет определение механизма электрохимического процесса и сложно оценить суммар-

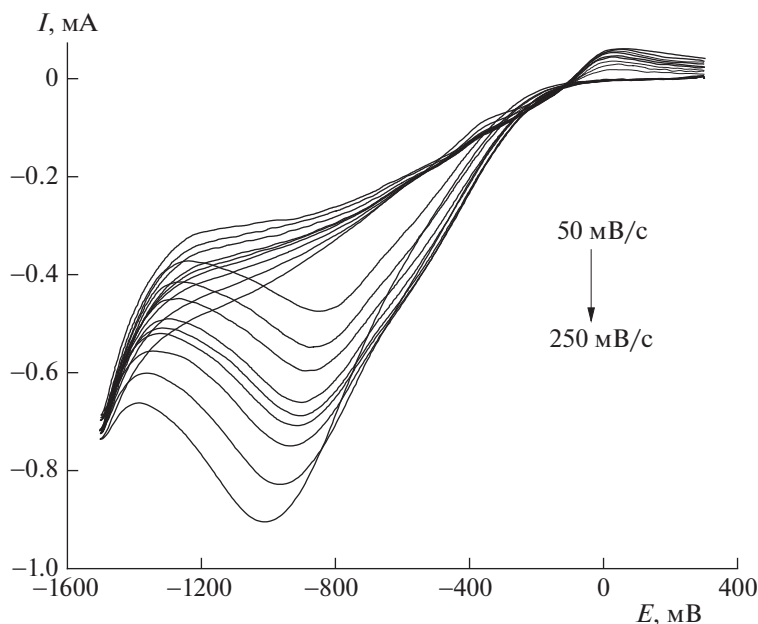


Рис. 1. ЦВА **1a** на Au-электроде $v = 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250$ мВ/с.

ное количество переносимых электронов (n) в процессе.

На рис. 2 изображена линейная зависимость $I_{p,c} - v^{0.5}$ ($I_{p,c}$ — это показатель значения максимального тока в пике, отнесенный к основанию пика; основание пика — это касательная, начальная и конечная точки которой находятся в точках начала и конца пика [24], определяемых путем дифференцирования кривой ЦВА), которая проходит через начало координат, что дает нам основание предполагать о том, что восстановление исследуемого соединения **1a** в исследуемом интервале потенциалов лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода, поэтому в данном случае применимо уравнение:

$$I_{p,c} = 0.496S\alpha^{0.5}n_{\alpha}^{0.5}nFc_0\left(\frac{FD}{RT}\right)^{0.5}v^{0.5}, \quad (1)$$

где S — площадь погруженной поверхности рабочего электрода см^2 , c_0 — концентрация исследуемого вещества в ячейке, моль/л, F — число Фарадея, Кл/моль, R — универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль), T — значение абсолютной температуры при проведении опыта, К, D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$, α — коэффициент переноса электрона, n_{α} — число электронов, принимающих участие в лимитирующей стадии переноса заряда, n — суммарное число электронов переносимых диффундирующей частицей. Как правило, $n_{\alpha} = 1$ [25].

На рис. 3 изображена кривая ЦВА **1a** на золотом электроде, зарегистрированная в интервале потенциалов E (–1.5) – (+1.4) В, для трех после-

довательных циклов при $v = 225$ мВ/с. При снятии ЦВА на золотом электроде следует ограничиться пределом $E = +1.4$ В в анодной области, так как при $E = +1.5$ В ионы Au^{+3} могут переходить в раствор [26].

ЦВА были зарегистрированы для $v =$ от 50 до 250 мВ/с ($\Delta v = 25$ мВ/с). На рис. 4 изображены вторые циклы ЦВА соединения **1a** на золотом электроде для различных скоростей сканирования потенциала.

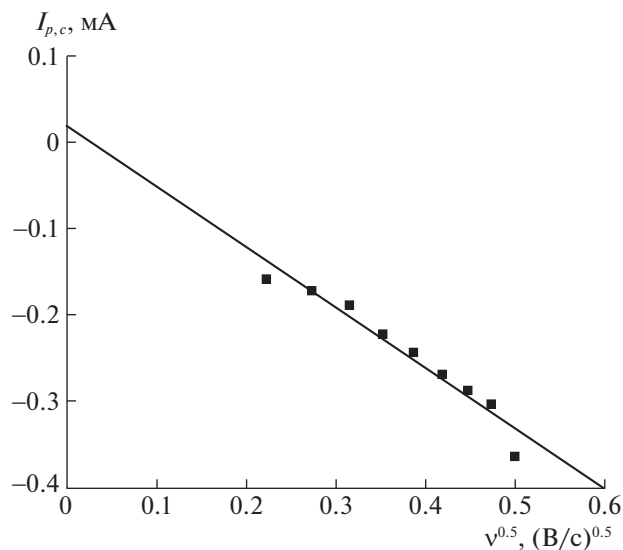


Рис. 2. Зависимость значений $I_{p,c}$ на рис. 1 от корня скорости сканирования потенциала $v^{0.5}$.

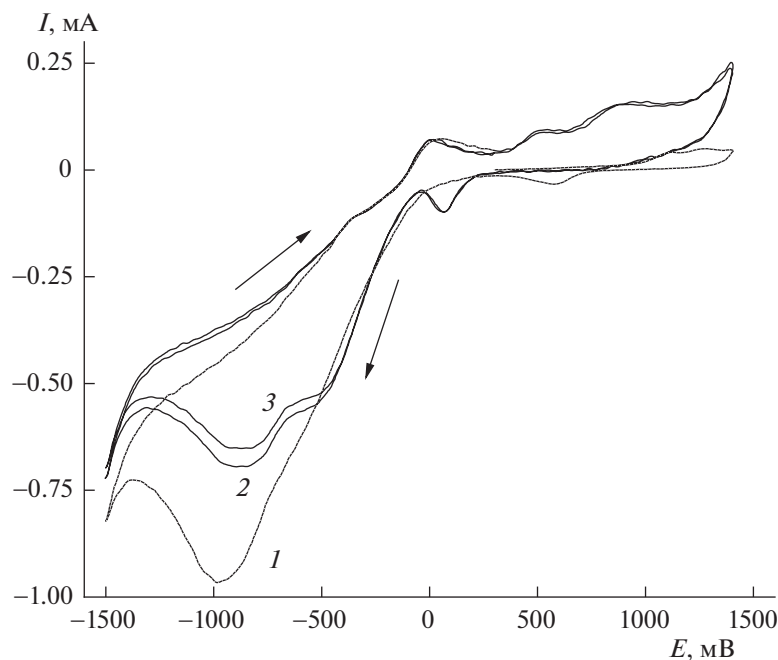


Рис. 3. ЦВА **1a** на Au-электродe, зарегистрированные для трех последовательных циклов. $v = 225$ мВ/с.

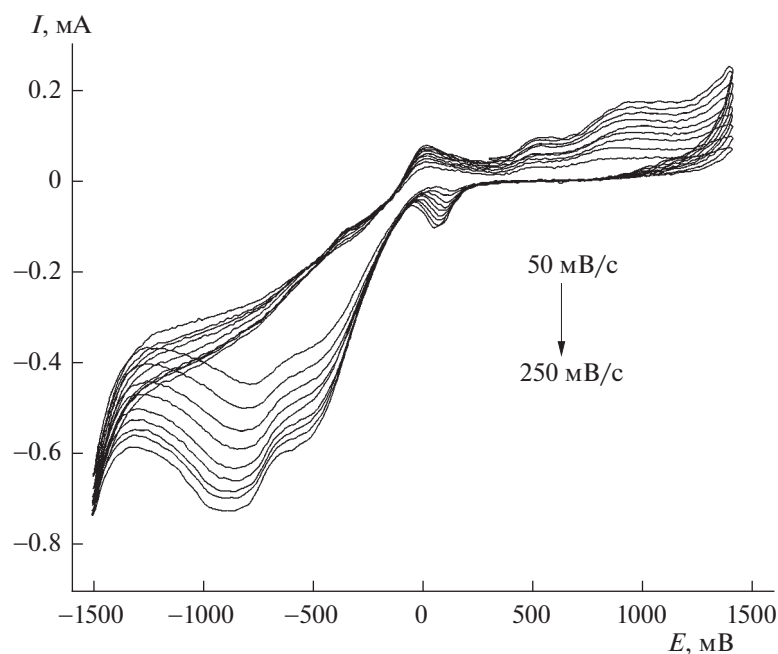


Рис. 4. Вторые циклы ЦВА на Au-электродe в растворе **1a**, $v = 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250$ мВ/с.

Как видно из вида кривых на рис. 3 и 4, начиная со второго цикла на катодной ветви катодной области наблюдается уже два разделяемых пика, вместо одного неделимого в той же области потенциалов, от -1300 мВ до -300 мВ. Мы предполагаем, что в анодной области ЦВА наблюдаются пики на анодной ветви кривой, характеризующие десорбцию или окисление продукта, и один пик

на катодной ветви кривой. Также, как и при регистрации ЦВА только в катодной области (рис. 1), пики восстановления смещаются в катодную сторону при увеличении скорости сканирования потенциала.

На рис. 5 изображена зависимость $I_{p,c} - v^{0.5}$ по данным рис. 4, которая линейна и проходит через

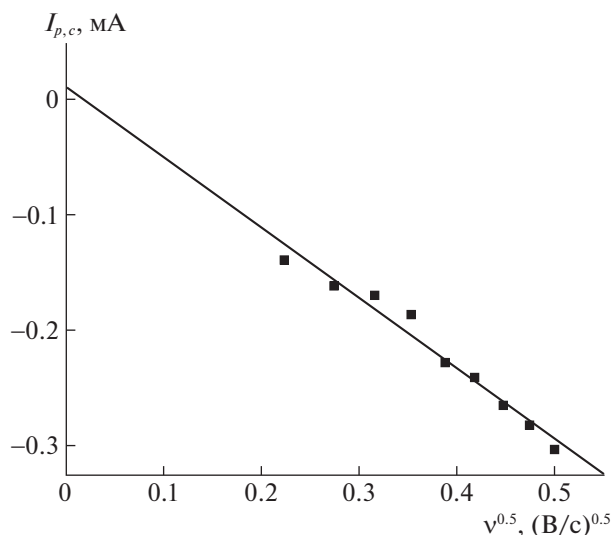


Рис. 5. Зависимость значений $I_{p,c}$ на рис. 4 от корня скорости сканирования потенциала $v^{0.5}$.

начало координат, также, как и в случае катодного восстановления, показанного на рис. 2. При регистрации вторых циклов ЦВА в интервале E от -1.5 до 1.4 В восстановление исследуемого соединения **1a** лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода, также как и в случае катодного восстановления (рис. 1). В этом случае можно утверждать о наличии, как минимум, двух процессов передачи электронов за счет разделения пиков.

Так как данный процесс лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода, то можно считать, что в этом случае также применимо уравнение (1).

Были рассчитаны значения αn_a для катодного процесса. Для получения достоверных результатов расчеты проводили с использованием данных катодных ветвей ЦВА, зарегистрированных в разных интервалах потенциалов (рис. 1 и 4). Расчет значения αn_a проводили по формуле

$$\alpha n_a = 1.857RT/(F\Delta E_{d/2}) \quad (2)$$

(где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль), T — значение абсолютной температуры при проведении опыта, К, F — число Фарадея, Кл/моль, $E_{d/2}$ — значение потенциала для $0.5I_{p,c}$, моль) для каждой скорости развертки потенциала. После чего были найдены средние арифметические значения αn_a .

По расчетам, сделанным из данных рис. 1, $\alpha n_a = 0.27$, а для рис. 4 — $\alpha n_a = 0.19$. Оба этих значения находятся в пределах $0 < \alpha < 0.5$, поэтому мы можем считать, что $n_a = 1$ [25].

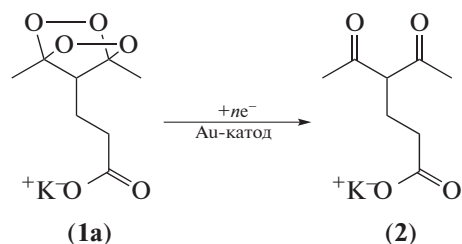


Схема 2. Предполагаемая основная реакция электролиза соли **1a**.

По уравнению (1) был рассчитан коэффициент диффузии субстрата с учетом уже найденного значения коэффициента α . Площадь поверхности S составляла 0.472 см^2 с учетом того, что диаметр рабочего электрода 0.3 мм , а погружение в раствор 5 мм . Из формулы (1), с учетом наклона прямых рис. 2 и рис. 5, можно найти D , однако мы точно не знаем, какое число электронов участвует в процессе катодного восстановления. Тем не менее, было бы логично предположить, что, если для восстановления одной пероксидной связи необходимо 2 электрона, то для восстановления двух пероксидных связей необходимо уже 4 электрона. Учитывая это допущение, что $n = 4$, а наклон прямой (рис. 2) составляет $dI/dv^{0.5} = -7.0 \times 10^{-4} \text{ Ас}^{1/2}/\text{В}^{1/2}$, коэффициент диффузии $D = 2.25 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Если применить то же условие по числу электронов для рис. 5, наклон прямой которой составляет $dI/dv^{0.5} = -6.1 \times 10^{-4} \text{ Ас}^{1/2}/\text{В}^{1/2}$, $\alpha = 0.19$, тогда коэффициент диффузии будет $D = 2.42 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Близкие значения коэффициентов диффузий D позволяют сделать вывод о том, что в процессе участвуют четыре электрона. Близкие значения D в водных средах органического пероксида были получены в работе [19].

Для определения продуктов электровосстановления исследуемого субстрата **1a** на золотом электроде был проведен электролиз.

После выделения продуктов, описанным в экспериментальной части способом, они были проанализированы различными физико-химическими методами анализа: хромато-масс-спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения и ИК-спектрометрией. По совокупности результатов вышеперечисленных анализов можно сделать вывод, что основным продуктом будет соединение **2** (Схема 2).

Mass-spectra (EI, 70 eV), m/z (%): 172 (6) [M], 171 (1) [M — H]⁺, 126 (5) [M — —COOH — H]⁺, 154 (4) [M — —OH — H]⁺, 139 (5) [M — —CH₃ — —OH — H]⁺, 130 (24) [M — (CH₃—C(O)—) + H], 129 (4) [M —

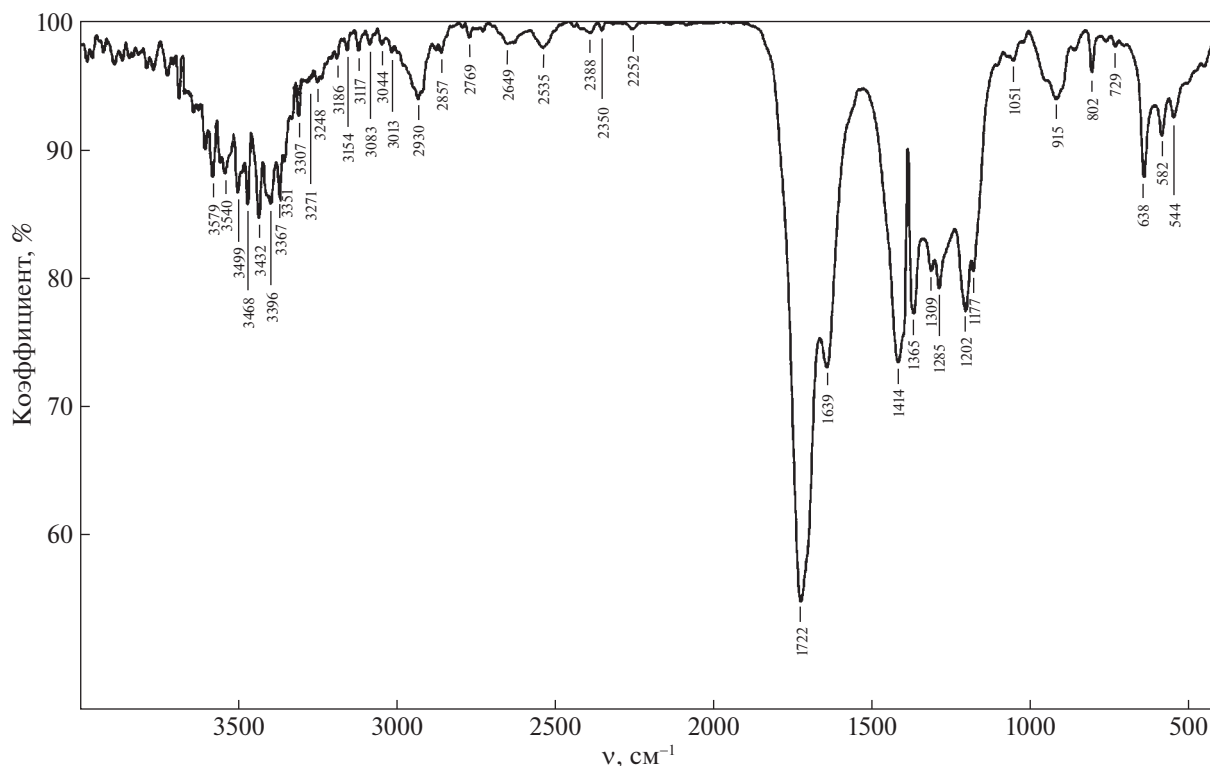


Рис. 6. ИК-спектр продукта электролиза 2.

$(\text{CH}_3\text{-C(O)-})^+$, 126 (5) $[\text{M} - \text{-COOH-H}]^+$, 113 (16) $[\text{M} - \text{-CH}_2\text{-COOH}]^+$, 112 (68) $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{-C(O)-}) - \text{-OH}]^+$ $[\text{M} - \text{-CH}_2\text{-COOH-H}]^+$ $[\text{M} - \text{-COOH} - \text{-CH}_3]^+$, 111 (10) $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{-C(O)-}) - \text{-OH-H}]^+$, 97 (11) $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{-C(O)-}) - \text{-OH} - \text{-CH}_3]$, 85 (4) $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{-C(O)-}) - \text{-COOH} + \text{H}]^+$ $[:\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH-H}]^+$, 84 (29) $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{-C(O)-}) - \text{-COOH}]^+$, 83 (6) $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{-C(O)-}) - \text{-OON-H}]^+$, 72 (2) $[-\text{CH}_2\text{-COOH-H}]^+$, 71 (27) $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{-C(O)-}) - \text{-CH}_2\text{-COOH} + \text{H}]^+$, 70 (5) $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{-C(O)-}) - \text{-CH}_2\text{-COOH}]^+$, 69 (9) $[\text{M} - (\text{CH}_3\text{-C(O)-}) - \text{-CH}_2\text{-COOH-H}]^+$, 60 (2) $[\text{CH}_3\text{-COOH}]$, 56 (1) $[\text{CH}_3\text{-C(O)-HC:}]^+$, 55 (8) $[\text{CH}_3\text{-C(O)-HC-} - \text{H}]^+$, 45 (6) $[-\text{COOH}]^+$, 44 (6) $[\text{CH}_3\text{-CHO}]$, 43 (100) $[\text{CH}_3\text{-C(O)-}]^+$, 42 (16) $[\text{CH}_3\text{-C(O)-} - \text{H}]^+$ $[:\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}]^+$, 27 (3) $[:\text{CH-CH}_2\text{-}]^+$, 26 (3) $[:\text{CH-CH}_2\text{-} - \text{H}]^+$, 18 (14) $[\text{H}_2\text{O}]$, 17 (1) $[-\text{OH}]^+$.

HRMS (ESI): m/z для $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$: рассчитано – 173.0808, получено – 173.0813.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 6) получен спектр продукта. Здесь стоит обратить внимание на самые интенсивные пики при 1722 см^{-1} и 1639 см^{-1} , которые соотносятся с β -дикетонами (кетотформа и енольная форма соответственно).

Пик 1722 см^{-1} также может отражать наличие карбоксильной группы в молекуле.

Также был предложен механизм протекания реакции (Схема 3).

Исходя из предположения, что в ходе катодного процесса происходит перенос четырех электронов, был предложен следующий механизм реакции (Схема 3).

На первой стадии восстановления пероксидов обычно происходит гомолитический разрыв связи O-O [18, 19]. Следующий шаг предполагаемого механизма заключается в гомолитическом разрыве связи C-O , образованным на первой стадии радикалом кислорода. За счет этого образуется двойная связь между кислородом и ближайшим углеродом, а радикал будет уже на другом атоме кислорода. Дальнейший путь протекания реакции оценить сложно, однако, так как молекулярный кислород крайне маловероятно будет выделяться на катоде, мы предполагаем, что выделяться должен либо супероксид-радикал (первый путь), либо, после взаимодействия радикала с водой, гидропероксильный радикал (второй путь). В отличие от генерации молекулярного кислорода на катоде, в литературе есть сведения об образовании подобных радикалов на катоде [27, 28]. Независимо от пути протекания процесса образовываться будет один и тот же продукт восстановления 2 (Схема 2). Оставшиеся три электрона

- С. 2044.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1979-1>
21. Веденяпина М.Д., Симакова А.П., Платонов М.М. и др. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 418.
<https://doi.org/10.1134/S0036024413030333>
22. Веденяпина М.Д., Скундин А.М., Виль В.А. и др. // Там же. 2021. Т. 95. № 1. С. 147.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421010313>
23. Terent'ev A.O., Borisov D.A., Chernyshev V.V., Nikishin G.I. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. № 9. P. 3335.
<https://doi.org/10.1021/jo900226b>
24. Хенце Г. пер. с нем. А.В. Гармаша и А.И. Каменева. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. С. 43.
25. Savéant J. // Advances in Physical organic chemistry. 2000. V. 35. P. 117.
[https://doi.org/10.1016/s0065-3160\(00\)35013-4](https://doi.org/10.1016/s0065-3160(00)35013-4)
26. Rand D.A.J., Woods R. // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 35. № 1. P. 209.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80308-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80308-5)
27. Mohammad M., Khan A.Y., Subhani M.S. et al. // Res. Chem. Intermed. 2001. V. 27. № 3. P. 259.
<https://doi.org/10.1163/156856701300356473>
28. Chang X., Batchelor-McAuley C., Compton R.G. // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 4416.
<https://doi.org/10.1039/d0sc00379d>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.526.2

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Б. А. Цыбикова^а, А. А. Батоева^{а,*}, М. Р. Сизых^а, Д. Г. Асеев^а

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

*e-mail: abat@binm.ru

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 30.01.2023 г.

Исследованы основные кинетические закономерности процесса фотохимической деструкции устойчивых цианистых соединений, на примере гексацианоферратов (ГЦФ), в комбинированной окислительной системе $\{\text{Solar}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ при воздействии солнечного излучения. Установлено, что в комбинированной системе $\{\text{Solar}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ происходит не только полная деструкция комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, но и эффективное окисление промежуточных продуктов — токсичных свободных цианидов, до нетоксичных конечных продуктов. Высокая эффективность окисления ГЦФ в комбинированной системе обусловлена реализацией сопряженного ион-радикального механизма, включающего наряду с прямым фотолизом, окислительные процессы с участием высокореакционноспособных вторичных окислителей — активных форм кислорода (АФК), преимущественно гидроксильных радикалов, генерируемых *in situ* при одновременной щелочной и световой активации персульфата солнечным излучением. Изучено влияние анионов (хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов), а также сопутствующих загрязнителей органической природы (ксантогенатов и фенола), наиболее характерных для цианидсодержащих производственных сточных вод, на процесс окисления ГЦФ в окислительной системе $\{\text{Solar}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$. Рассмотренные анионы в широком концентрационном диапазоне (1–10 мМ) оказывают промотирующее действие на процесс фотохимического окисления ГЦФ.

Ключевые слова: гексацианоферраты, свободные цианиды, солнечное излучение, персульфаты, активные формы кислорода, окислительная деструкция

DOI: 10.31857/S0044453723070294, **EDN:** SOVDEO

Сложившийся уровень антропогенного загрязнения водных объектов является одной из основных причин, вызывающих их деградацию, вследствие аккумуляции загрязняющих веществ, в том числе токсичных, гидробионтами и водной растительностью, в донных отложениях, а также ухудшение качества поверхностных природных вод, используемых в качестве источников питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения.

Особую опасность представляют сточные воды, содержащие высокотоксичные цианистые соединения, образующиеся на предприятиях цветной и черной металлургии, гальванохимических производствах машиностроительных и приборостроительных заводов, обогатительных фабриках, газоперерабатывающих и коксохимических заводах, на предприятиях химической промышленности и др. [1, 2].

Так, например, цианистые соединения, как в виде слабодиссоциированной, очень токсичной синильной кислоты (HCN), так и в виде комплексных цианидов, являются приоритетными экотоксикантами поликомпонентных сточных и оборотных вод обогатительных фабрик, использующих технологию цианидного выщелачивания благородных металлов из руд и флотоконцентратов [3–5]. Их предельно допустимые концентрации в водах водных объектов рыбохозяйственного назначения строго регламентированы и составляют для свободных цианидов и гексацианоферратов (ГЦФ) 0.05 и 0.1 мг/дм³ соответственно [6].

Для обезвреживания подобных сточных вод используют деструктивное окисление простых и комплексных цианидов, цианатов и тиоцианатов пероксидом водорода, озоном, перманганатом калия, кислородом воздуха или реагентами, содержащими “активный хлор” (хлорная известь, гипохлорит кальция или натрия, хлорная вода) [7,

8]. Чаще всего в качестве окислителя используется “активный” хлор. Преимущество хлорирования заключается в доступности и простоте аппаратурного оформления процессов очистки. Однако этот метод обладает рядом недостатков, к числу которых следует отнести опасность отравления окружающей среды хлорагентами и продуктами их взаимодействия с цианидами, а также значительное увеличение концентрации солей, придающих сбрасываемой воде жесткость. Одним из существенных недостатков процесса хлорирования является опасность неполного разложения комплексных цианидов тяжелых металлов.

В настоящее время большое внимание исследователей сосредоточено на разработке новых комбинированных процессов окисления, заключающихся в генерировании *in situ* различными способами высокореакционноспособных радикалов — преимущественно активных форм кислорода (АФК), таких как гидроксильные радикалы $\text{HO}^\bullet$ ($E^0 = 1.8\text{--}2.7$ В), супероксидные $\text{O}_2^{\bullet-}$ ($E^0 = 0.94$ В) и сульфатные анион-радикалы $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E^0 = 2.5\text{--}3.1$ В), которые способны индуцировать окисление и минерализацию растворенных в воде загрязнителей [9–12].

В мировой литературе накоплен достаточно обширный материал по использованию фотохимических методов для окислительной деструкции биоустойчивых органических загрязнителей [13–15]. В большинстве работ используются искусственные источники УФ-излучения — ртутные лампы разного давления. Растет интерес исследователей к использованию альтернативного безртутного источника излучения — полихроматического солнечного излучения (Solar) для интенсификации окислительной деструкции стойких органических загрязнителей, инактивации патогенной микрофлоры [16–19].

По нашему мнению, с точки зрения энергоэффективности и экологичности процессов, данное направление исследований представляется весьма актуальным и для обезвреживания токсичных трудноокисляемых загрязнителей неорганической природы.

Цель данной работы — исследование кинетических закономерностей фотохимического окисления устойчивых комплексных цианистых соединений — гексацианоферратов, при воздействии естественного солнечного излучения в присутствии экологически безопасного окислителя — персульфата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве тестового объекта для исследования кинетических закономерностей обезвреживания цианистых соединений при фотохимиче-

ском воздействии солнечного излучения были выбраны наиболее распространенные и устойчивые комплексные цианиды — гексацианоферраты (ГЦФ). Экспериментальное моделирование процессов осуществляли на водных растворах гексацианоферрата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в щелочной среде (рН 11). В экспериментах по изучению фотохимической деструкции ГЦФ использовали персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Эксперименты проводили при оптимальном мольном соотношении окислителя к окисляемому веществу $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \div [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, равному $20 \div 1$, установленному ранее для глубокой деструкции ГЦФ (93%) в окислительной системе $\{\text{УФ}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\}$ с использованием в качестве источника излучения ксеноновой лампы с квазисолнечным спектром [20].

Исследования кинетических закономерностей фотохимического окисления ГЦФ в присутствии персульфата проводили в динамических условиях на экспериментальной установке, включающей в себя (рис. 1): трубчатый фотореактор с составным параболическим цилиндрическим концентратором, перистальтический насос с регулируемой подачей потока, стеклянный резервуар объемом 1 л. Скорость потока обрабатываемого раствора составляла 1 л/мин. Объем обрабатываемого раствора 1 л. Реактор состоял из последовательно соединенных между собой пяти кварцевых трубок, длина каждой трубки 42 см (внутренний диаметр 1.59 см). Внутренний объем фотореактора 0.416 л. Облучаемая площадь кварцевых трубок реактора — 1047.51 см². Отражаемая площадь концентратора — 2100 см².

Установка была оснащена измерительными приборами (УФ-радиометром “ТКА-ПКМ”, Люксметром — УФ-радиометром (А,В) “ТКА-ПКМ-6”, рН метром WTW Multi 3410), позволяющими “on-line” контролировать интенсивность солнечного излучения (Solar) в ультрафиолетовом, видимом диапазонах и общую освещенность, рН и температуру.

Натурные эксперименты (“open-air”) проводили без термостатирования в летний период года в г. Улан-Удэ (51°48′47.747″ с.ш., 107°7′19.536″ в.д.). Диапазон измеренных во время экспериментов параметров солнечного излучения представлен в табл. 1.

Для выявления роли АФК в процессе окислительной деструкции ГЦФ использовался метод радикальных “ловушек” с применением метилового и трет-бутилового спиртов.

В работе использовали реактивы квалификации “х.ч.” АО “Химреактивснаб” (г. Уфа, Российская Федерация). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду ($\chi = 2$ мкСм/см). Корректировку реакции среды осуществляли 1% -ным раствором NaOH.

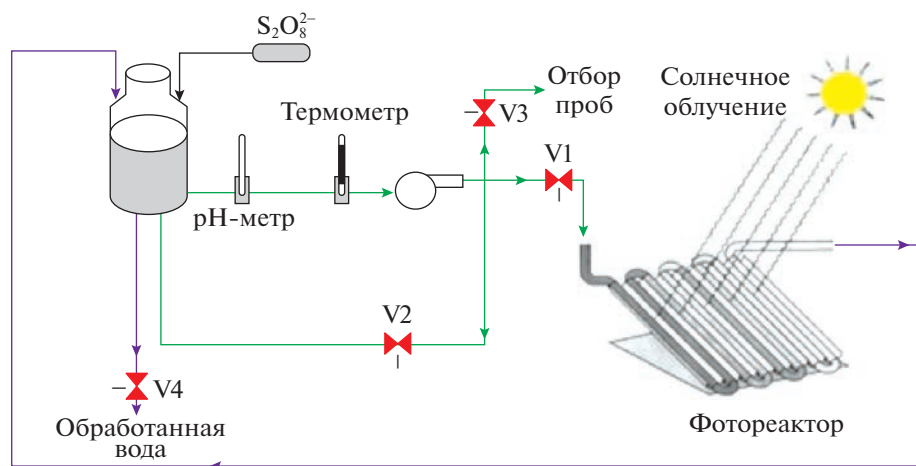


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

Определение концентрации гексацианоферратов и продуктов их деструкции проводили стандартными фотометрическими методами [21–23]. Относительная погрешность их определения не превышала $\pm 10\%$.

Эффективность окисления оценивали по изменению концентрации целевого соединения в обрабатываемом растворе по формуле:

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

где C_0 и C_τ — исходная и в момент времени τ (мин) концентрация ГЦФ, соответственно.

Для сравнительной оценки результатов, полученных при солнечном облучении в разные дни приняли подход, предложенный в работах группы С. Малато [24–26], где используют величину интенсивности солнечного излучения в диапазоне спектра $A + B$ (280–400 нм) равной 30 Вт/м^2 , по отношению к которой приводят все экспериментальные значения интенсивности в данном спектральном диапазоне. Продолжительность экспозиции для каждой экспериментальной точки $t_{30 \text{ Вт}, n}$ рассчитывали по формуле:

$$t_{30 \text{ Вт}, n} = t_{n-1} + \Delta t_n (I/30)(V_i/V_f),$$

где n — номер экспериментальной точки отбора пробы, t_{n-1} — продолжительность экспозиции в предыдущей точке отбора пробы, Δt_n — изменение экспозиции между двумя точками отбора проб,

I — интенсивность излучения в диапазоне $(A + B)$ в момент отбора пробы в точке n , V_i — общий объем обрабатываемого раствора, V_f — объем освещаемого раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно оценена фотохимическая активность ГЦФ при воздействии естественного солнечного излучения (прямой фотолиз). Установлено, что ГЦФ достаточно фоточувствителен — не устойчив к воздействию солнечного излучения, и через 100 мин экспозиции наблюдается практически полная их деструкция (рис. 2). Подобный эффект был обнаружен при фотолизе ГЦФ (50 мг/л) в щелочной среде (при pH 13) при воздействии искусственных источников УФС (254 нм)- и УФА (365 нм)-диапазона [27]. Авторами установлено, что деструкция ГЦФ более эффективна при воздействии УФС-излучения, где через 125 мин экспозиции достигается 65% конверсии ГЦФ по сравнению с 11.3% при УФА-облучении.

При добавлении окислителя — персульфата, в комбинированной окислительной системе {Solar/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ }, начальная скорость фотодеструкции ГЦФ резко возрастает с 5.5 до 40.97 мкмоль/мин ($\sim$ в 7.5 раза), уже в первые 3 мин эффективность процесса составила 87%, а продолжительность экспозиции, необходимой для полной конверсии целевого соединения, сокращается до

Таблица 1. Интенсивность солнечного излучения при проведении натурных экспериментов

Интенсивность солнечного излучения в УФ-диапазонах, Вт/м ²			Освещенность, Лк
УФ-А (315–400 нм)	УФ-В (280–315 нм)	УФ-С (200–280 нм)	
8.0–46.6	0.51–3.08	0.49–3.42	20 500–121 000

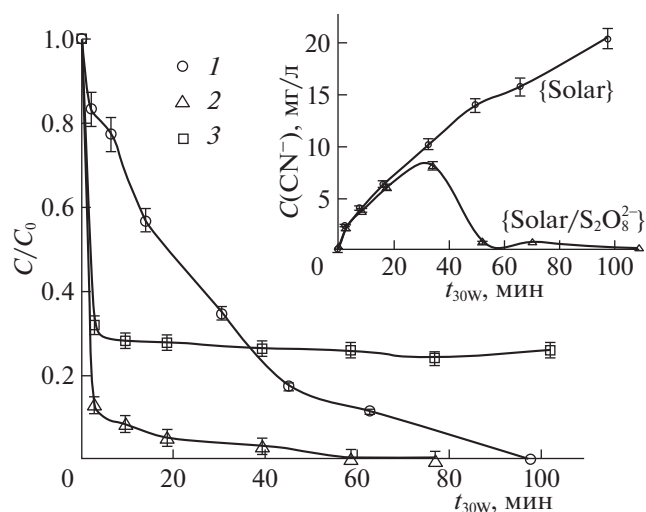
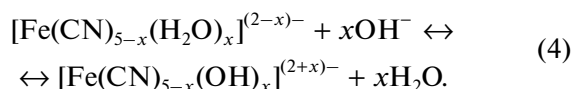
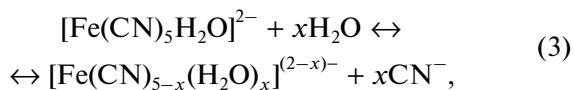
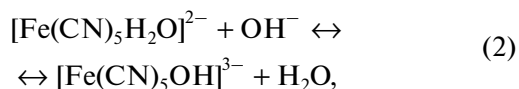
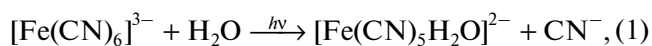


Рис. 2. Кинетика окисления ГЦФ, образования и расходования (окисления) цианид-ионов (врезка) в различных окислительных системах: 1 – {Solar}, 2 – {Solar/S₂O₈²⁻}, 3 – {S₂O₈²⁻}; [ГЦФ] = 0.235 мМ (50 мг/л), [S₂O₈²⁻] = 4.7 мМ, рН 11.

60 минут. Необходимо отметить, что в “темновых” условиях, несмотря на высокую начальную скорость реакции окисления ГЦФ, степень конверсии не превышает 75%.

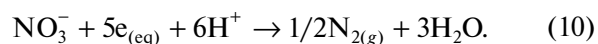
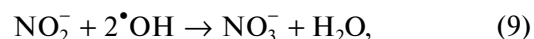
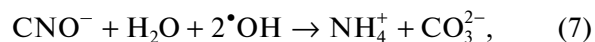
В комбинированной окислительной системе {Solar/S₂O₈²⁻} первоначально происходит эффективная диссоциация цианидного комплекса [Fe(CN)₆]³⁻ путем замещения молекулами воды (гидроксильными ионами) цианид-ионов и выход их из внутренней сферы:



Образование промежуточных гидроксацианок комплексов наблюдалось ранее при фоторазложении ГЦФ [Fe(CN)₆]³⁻ в воде при УФ-облучении 254, 313 и 405 нм [28–30]. Последующие реакции приводят к полному высвобождению цианид-ионов с образованием нерастворимых гидроксокомплексов железа.

Известно, что продукты окислительной деструкции ГЦФ – цианид-ионы являются доста-

точно стабильным соединением, с низкой скоростью последующего окисления до менее токсичных и нетоксичных соединений – цианатов, ионов аммония, нитритов, нитратов и газообразного азота [31, 32]:

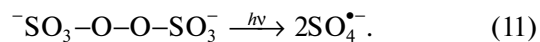


При прямом фотолизе наблюдается накопление цианид-ионов вследствие их медленного окисления, их выход составил $C_{\text{CN}^-} = 23.11$ мг/л, что соответствует 62.8% от теоретического значения. В комбинированной системе {Solar/S₂O₈²⁻} также идет сначала накопление, но затем почти полное окисление цианид-ионов (99.6%) (рис. 2).

Результаты экспериментов по деструкции ГЦФ с меньшей исходной концентрацией (10 мг/л) в комбинированной окислительной системе {Solar/S₂O₈²⁻} (рис. 3) также подтверждают, что лимитирующей стадией процесса окислительной деструкции ГЦФ является окисление устойчивого промежуточного продукта – цианид-ионов. Так, при полной конверсии ГЦФ на 44 минуте (99.95%) окисление цианидов достигается только через 94 мин экспозиции. При этом в обрабатываемом растворе все еще фиксировали промежуточный продукт окисления цианатов – ионы аммония.

Принципиально важно отметить, что деструкция гексацианоферратов в комбинированной окислительной системе {Solar/S₂O₈²⁻} носит необратимый характер, что является базовым преимуществом при разработке технологии обезвреживания цианидсодержащих оборотных и сточных вод.

При воздействии коротковолновой составляющей солнечного излучения ($\lambda \leq 300$ нм) происходит фотоактивация персульфата – гомолитический разрыв сравнительно слабой ковалентной связи О–О (значение энергии диссоциации связи О–О в молекуле персульфата составляет 1.45 эВ) с образованием высокореакционноспособных сульфатных анион-радикалов ($E^0 = 2.5\text{--}3.1$ В) [33]:



Кроме того, при щелочных значениях рН происходит активация персульфата гидроксильными анионами с образованием сульфатных анион-ра-

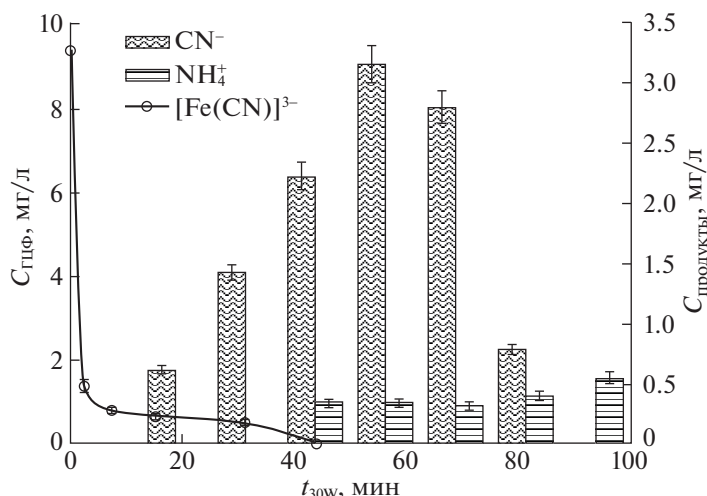
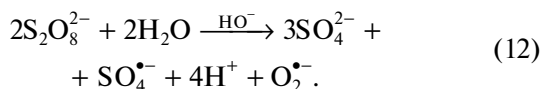


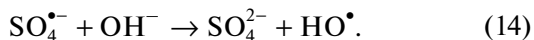
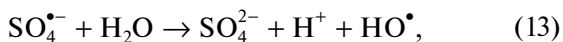
Рис. 3. Кинетика окисления ГЦФ и продуктов их деструкции (цианид-ионов и ионов аммония) в окислительной системе {Solar/S₂O₈²⁻}; [ГЦФ] = 0.047 мМ (10 мг/л); [S₂O₈²⁻] = 0.94 мМ, рН 11.

дикалов и супероксидного анион-радикала (O₂^{•-}), однако отмечается, что скорость реакции очень низкая [34]:



В то же время авторы работ [32, 35, 36] пришли к выводу, что сочетание двух видов активации персульфата — щелочной и световой способствует более быстрому и эффективному образованию АФК из персульфата.

При реакции сульфатных анион-радикалов с водой или в щелочных растворах с гидроксильными анионами в растворе могут формироваться также и гидроксильные радикалы [37, 38]:



Для выявления роли активных форм кислорода (АФК), генерируемых *in situ* в процессе окисления ГЦФ в комбинированной системе {Solar/S₂O₈²⁻}, проведены эксперименты с добавлением радикальных “ловушек” — метилового и *трет*-бутилового спиртов, взаимодействующих с гидроксильными •ОН и сульфатными анион-радикалами SO₄^{•-} с различными константами скорости (табл. 2).

Метанол будет взаимодействовать как с гидроксильными, так и с сульфатными анион-радикалами, в то время как *трет*-бутанол — преимущественно с •ОН-радикалами. Обе “ловушки” ингибируют процесс окисления ГЦФ (рис. 4).

В присутствии метанола начальная скорость окисления ГЦФ значительно уменьшается, но при этом не наблюдается снижение степени его конверсии. В присутствии *трет*-бутанола, наоборот, сохраняется высокая начальная скорость реакции окисления ГЦФ с последующим ингибированием процесса, и, как следствие, — снижением степени конверсии целевого соединения.

Полученные результаты свидетельствуют об образовании в системе АФК — как гидроксильных, так и сульфатных анион-радикалов (рис. 4). Причем, следует отметить, что наибольший вклад сульфатных анион-радикалов в рассматриваемой системе наблюдается в начале реакции (до 5 мин), далее образующиеся SO₄^{•-} в щелочной среде быстро превращаются в •ОН-радикалы (13) и (14), реагирующие с ГЦФ с высокой скоростью (табл. 2), и их вклад превалирует, о чем свидетельствует характер кинетической кривой окисления ГЦФ в присутствии *трет*-бутанола. Аналогичный вывод о доминировании •ОН-радикалов в процессе фотодеструкции ГЦФ в окислительной системе

Таблица 2. Константы скорости реакции ГЦФ, метанола и *трет*-бутанола с АФК — •ОН и SO₄^{•-} радикалами [39–41]

Соединение	k , М ⁻¹ с ⁻¹	
	•ОН	SO ₄ ^{•-}
ГЦФ	1.05×10^{10}	Нет данных
CH ₃ ОН	$0.8\text{--}1.0 \times 10^9$	$0.9\text{--}1.3 \times 10^7$
(CH ₃) ₃ СОН	$3.8\text{--}7.6 \times 10^8$	$4.0\text{--}9.1 \times 10^5$

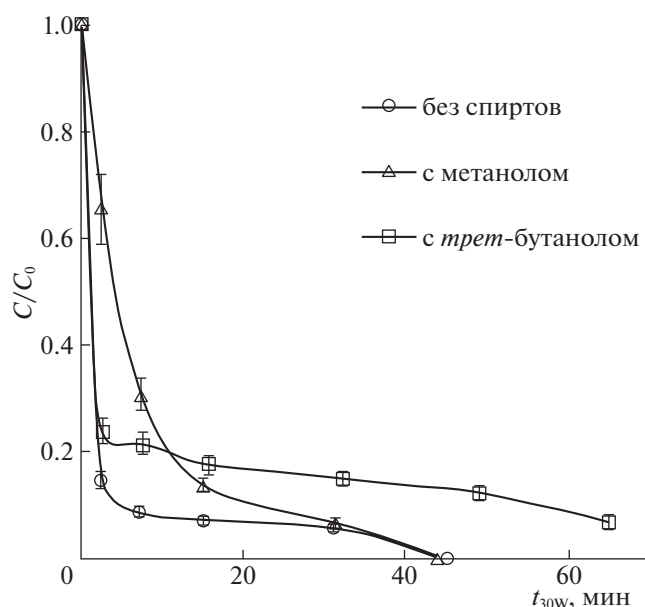


Рис. 4. Влияние ингибиторов радикальных реакций на фотодеструкцию ГЦФ в окислительной системе {Solar/S₂O₈²⁻}. [ГЦФ] = 0.047 мМ (10 мг/л), [S₂O₈²⁻]:[Fe(CN)₆]³⁻ = 20:1, [RON]:[S₂O₈²⁻] = 500:1, pH 11.

{УФС₂₅₄/S₂O₈²⁻} в щелочной среде сделан авторами работы [26], где в качестве “ловушек” АФК использовали бензохинон и нитробензол.

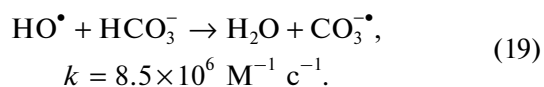
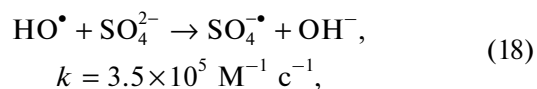
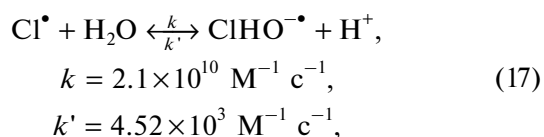
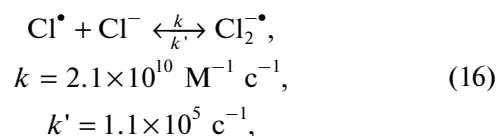
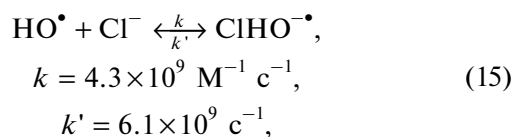
Анализ полученных нами результатов и современных литературных данных свидетельствует о том, что высокая эффективность окисления ГЦФ в комбинированной системе {Solar/S₂O₈²⁻} обусловлена реализацией сопряженного ион-радикального механизма, включающего наряду с прямым фотолизом, окислительные процессы с участием высокореакционноспособных вторичных окислителей — АФК, преимущественно гидроксильных радикалов, генерируемых *in situ* при одновременной щелочной и световой активации персульфата солнечным излучением.

Сточные воды являются сложными поликомпонентными смесями, и содержащиеся в них вещества могут взаимодействовать с образующимися АФК и создавать конкуренцию ГЦФ. Известно, что компоненты водных матриц могут оказывать двойное влияние на протекание фотокаталитических процессов окисления органических загрязнителей. Во многих исследованиях сообщается об ингибирующем эффекте хлоридов [42, 43] и гидрокарбонатов [44], особенно при их высоких концентрациях. Органические вещества, присутствующие в природных и сточных водах, также могут оказывать как ингибирующий

[45, 46], так и промотирующий [47] эффект на деградацию целевых соединений в комбинированных окислительных системах.

Изучено влияние анионов (хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов), а также сопутствующих загрязнителей органической природы (ксантогенов и фенола), наиболее характерных для цианидсодержащих производственных сточных вод, на процесс окисления ГЦФ в рассматриваемой окислительной системе {Solar/S₂O₈²⁻} (рис. 5, 6).

Установлено, что в присутствии анионов характер кинетических кривых окисления ГЦФ меняется (рис. 5). При добавлении хлоридов, гидрокарбонатов и сульфатов в начальный момент времени наблюдается снижение скоростей реакций окисления ГЦФ на 17–23, 26–33, 20–22% соответственно. Это обусловлено прежде всего “нецелевым” расходом АФК, вследствие протекания конкурирующих реакций их взаимодействия с анионами [48–51]:



Необходимо отметить, что в присутствии анионов также меняется характер кинетических кривых образования и расходования первичных продуктов окисления ГЦФ — цианид-ионов. Скорости реакций их окисления возрастают, что приводит к снижению концентрации свободных цианидов в растворе и свидетельствует о полноте протекающих реакций. Вероятно, в присутствии анионов в растворе происходит дополнительное образование вторичных анион-радикалов и, как следствие, повышение общего окислительного потенциала системы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что рассмотренные анионы в широком концентрационном диапазоне (1–10 мМ) оказывают

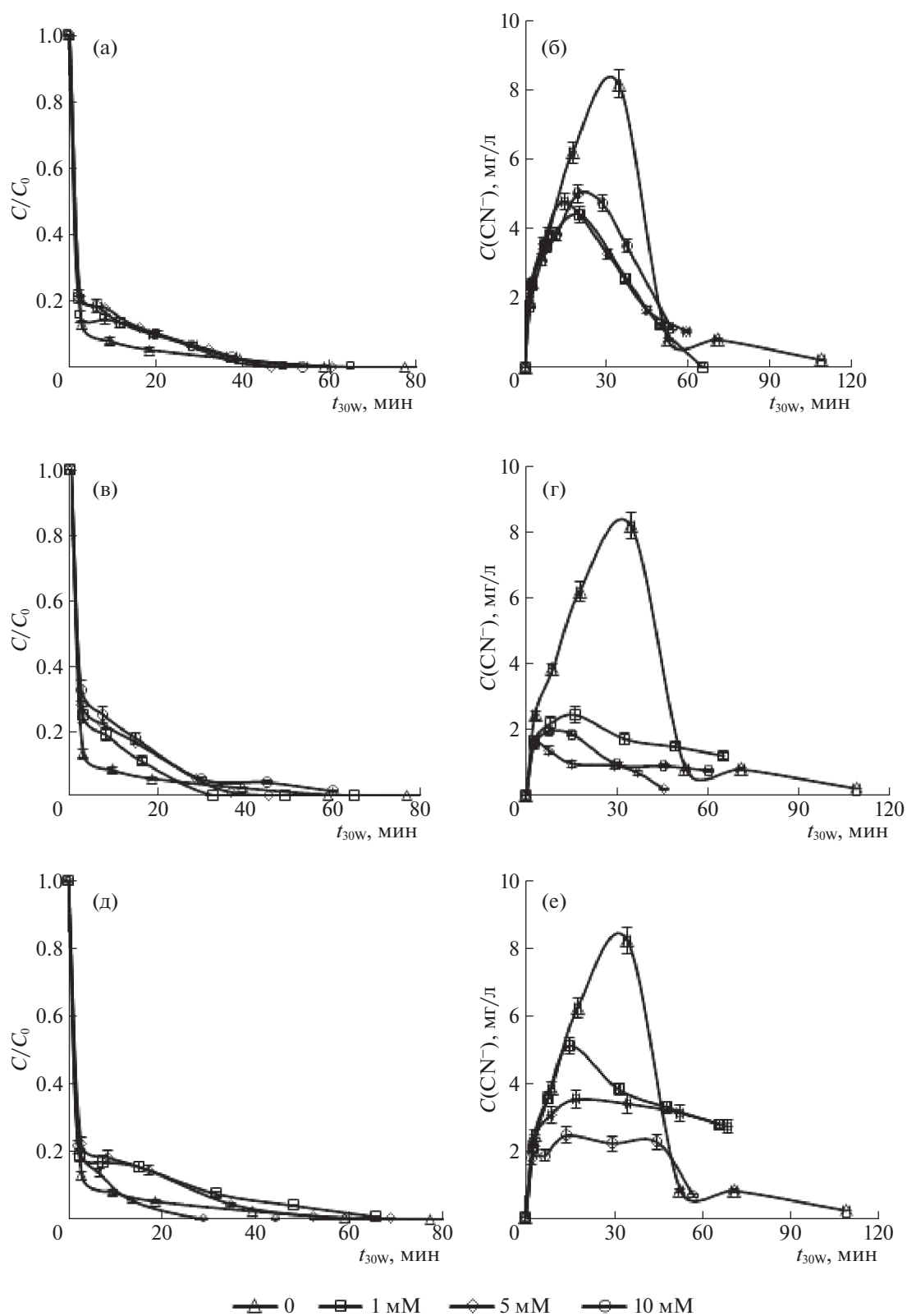


Рис. 5. Влияние анионов на кинетику фотодеструкции ГЦФ и на образование и окисление цианид-ионов. [ГЦФ] = 0.235 мМ, $[S_2O_8^{2-}] = 4.7$ мМ, рН 11; а, б – хлориды, в, г – гидрокарбонаты, д, е – сульфаты.

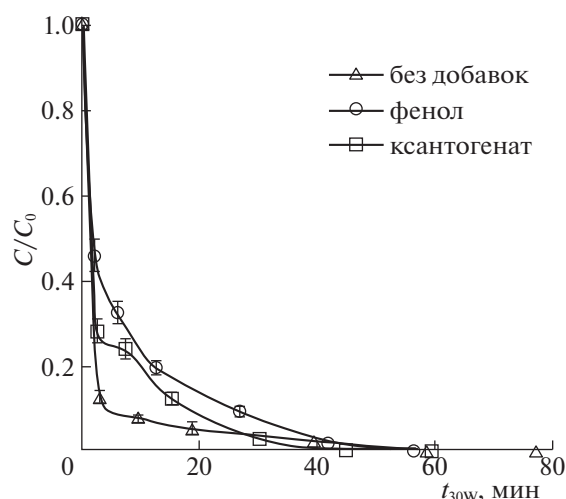


Рис. 6. Влияние органических веществ на кинетику окисления ГЦФ в комбинированной системе {Solar/ $S_2O_8^{2-}$ }. [ГЦФ] = 0.235 мМ, [$S_2O_8^{2-}$] = 4.7 мМ, рН 11; $C_{\text{фенол}} = C_{\text{ксантог}} = 10$ мг/л.

промотирующее действие на процесс окислительной деструкции ГЦФ.

В присутствии сопутствующих органических загрязнителей — фенола и ксантогената, в первые 30 мин экспозиции также наблюдается незначительное ингибирование процесса деструкции ГЦФ вследствие “нецелевого” расходования АФК при одновременном протекании реакций радикально-цепного окисления органических субстратов (рис. 6). И далее достигается полная конверсия как ГЦФ, так и фенола и ксантогената. При этом продолжительность экспозиции, необходимой для полной деструкции целевого соединения, не изменилась.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности предлагаемого фотохимического метода очистки цианидсодержащих сточных вод с использованием солнечного излучения, что позволяет добиться полного разрушения токсичных цианидов с образованием нетоксичных конечных продуктов.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, FWSU-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dash R.R., Gaur A., Balomajumder C. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 163. P. 1.
2. Johnson C.A. // Appl. Geochem. 2015. V. 57. P. 194.

3. Mudder T.I., Botz M.M. // The Europ. J. of Mineral Processing and Environmental Protection. 2004. V. 4. № 1. P. 62.
4. Adams M.D. // Miner. Eng. 2013. V. 53. P. 241.
5. Falagan C., Grail B.M., Johnson D.B. // Miner. Eng. 2017. V. 106. P. 71.
6. Приказ Минсельхоза РФ от 13 декабря 2016 г. № 552 “Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения”. [Электронный ресурс] — Режим доступа: URL: <https://ru-laws.ru/acts/Prikaz-Minselhoza-Rossii-ot-13.12.2016-N-552/> — Загл. с экрана. — Яз. рус.
7. Botz M.M., Mudder T.I., Accil A. Cyanide treatment: physical, chemical and biological processes // Advanced in Gold Ore Processing ed. Adams M.D. Amsterdam: Elsevier Ltd. 2005. P. 672.
8. Kuyucak N., Akcil A. // Miner. Eng. 2013. V. 50—51. P. 13.
9. Rodriguez-Narvaez O.M., Peralta-Hernández J., Bandalá E. // Chem. Eng. J. 2017. V. 323. № 9. P. 361.
10. Yang Y., Ok Y.S., Kim K.H. et al. // Sci. Total Environ. 2017. V. 596—597. № 10. P. 303.
11. Yang D., Zhao R. // Curr. Pollution Rep. 2015. V. 1. P. 167.
12. Giannakis S., Lin K.-Y.A., Ghanbari F. // Chem. Eng. J. 2021. V. 406. P. 127083.
13. Yang Q., Ma Y., Chen F. et al. // Ibid. 2019. V. 378. P. 122149.
14. Huang W., Bianco A., Brigante M., Mailhot G. // J. Hazard. Mater. 2018. V. 347. P. 279.
15. Асеев Д.Г., Батоева А.А., Сизых М.Р. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1486.
16. Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M. I. et al. // Catal. Today. 2009. V. 147. № 1. P. 1.
17. Tsydenova O., Batoev V., Batoeva A. / Int. J. Environ. Res. Public Health. 2015. V. 12. P. 9542.
18. Khandarkhaeva M., Batoeva A., Sizykh M. et al. // J. Environ. Manage. 2019. V. 249. P. 109348.
19. Garkusheva N., Matafonova G., Tsenter I. et al. // J. Env. Sci. & Health, Part A. 2017. V. 52. P. 849.
20. Tsybikova B.A., Batoeva A.A. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE). 2019. V. 687. P. 066078.
21. ПНД Ф 14.1: 2.164-2000. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций гексацианоферратов в пробах природных и сточных вод фотометрическим методом. М.: ФБУ “ФЦАО”, 2009. 11 с.
22. ПНД Ф 14.1: 2.3.1-95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. М.: ФБУ “ФЦАО”, 2017. 26 с.
23. ПНД Ф 14.1: 2.56-96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации цианидов в природных и сточных водах фотометрическим методом с

- пиридином и барбитуровой кислотой. М.: ФБУ “ФЦАО”, 2015. 27 с.
24. *Jimenez M., Oller I., Maldonado M.I. et al.* // *Catal. Today*. 2011. V. 161. P. 214.
 25. *Malato S., Blanco J., Vidal A. et al.* // *Appl. Catal. B*. 2002. V. 37. P. 1.
 26. *Hincapié M., Maldonado M.I., Oller I. et al.* // *Catal. Today*. 2005. V. 101. P. 203.
 27. *Ibargüen-López H., López-Balanta B., Betancourt-Buitrago L. et al.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. P. 106233.
 28. *Moggi L., Bolletta F., Balzani V., Scandola F.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. V. 28. P. 2589.
 29. *Fuller M.W., LeBrocq F.K.M., Leslie E., Wilson I.R.* // *Aust. J. Chem.* 1985. V. 39. P. 1411.
 30. *Rader W.S., Solujic L., Milosavljevic E.B. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27. P. 1875.
 31. *Moussavi G., Pourakbar M., Aghayani E. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 294. P. 273.
 32. *Sarla M., Pandit M., Tyagi D.K., Kapoor J.C.* // *J. Hazard. Mater.* 2004. V. 116. P. 49.
 33. *Wang J., Wang S.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 1502.
 34. *Furman O.S., Teel A.L., Watts R.J.* // *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 6423.
 35. *Qi C., Liu X., Ma J. et al.* // *Chemosphere*. 2016. V. 151. P. 280.
 36. *Yang Y., Pignatello J.J., Ma J., Mitch W.A.* // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48. P. 2344.
 37. *Huang Y.-F., Huang Y.-H.* // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162. P. 1211.
 38. *Yang Y., Ji Y., Yang P. et al.* // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2018. V. 360. P. 188.
 39. *Neta P., Huie R.E., Ross A.B.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 17. P. 1027.
 40. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 513. P. 513.
 41. *Liang H.Y., Zhang Y.-G., Huang S.-B., Hussain I.* // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 218. P. 384.
 42. *Bi W.L., Wu Y.L., Wang X.N. et al.* // *Ibid.* 2016. V. 302. P. 811.
 43. *Sharma J., Mishra I.M., Dionysiou D.D., Kumar V.* // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 276. P. 193.
 44. *Lee J., von Gunten U., Kim J.-H.* // *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 3064.
 45. *Khan J.A., He X.X., Khan H.M. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 218. P. 376.
 46. *Basfar A.A., Mohamed K.A., Al-Abduly A.J., Al-Shahra-ni A.A.* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2009. V. 72. P. 948.
 47. *Garbin J.R., Milori D.M.B.P., Simões M.L. et al.* // *Chemosphere*. 2007. V. 66. P. 1692.
 48. *Qian Y., Xue G., Chen J. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 354 P. 153.
 49. *Lei Y., Cheng S., Luo N., Yang X.* // *Environ. Sci. Technol.* 20019. V. 53.
 50. *Ghauch A., Baalbaki A., Amasha M.* // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 317. P. 1012.
 51. *Liu Y., He X., Duan X. et al.* // *Water Res.* 2016. V. 95. P. 195.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ АССОЦИИИ В РАСТВОРАХ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2023 г. О. Е. Журавлев^{а,*}, И. И. Лебедев^а, Г. С. Юлмасов^а

^аТверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия

*e-mail: pifchem@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 18.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Исследована электропроводность (ЭП) ряда ионных жидкостей на основе четвертичных солей три-этилалкиламмония с тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионами в ацетонитриле. Проведен анализ кондуктометрических данных для исследуемых соединений. Методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимость (λ_0) и стандартная энергия Гиббса ассоциации (ΔG^0) в растворах. Для тетраалкиламмоний-катионов найдены значения Стоксовского радиуса, предельной подвижности и предельные коэффициенты диффузии.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли аммония, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ассоциация, электропроводность

DOI: 10.31857/S004445372307035X, **EDN:** SPOPPD

Количество исследований, посвященных ионным жидкостям (ИЖ), постоянно растет. Расширяется область применения ионных жидкостей, и совершенствуются уже известные прикладные аспекты использования ИЖ с учетом новых фундаментальных знаний о взаимосвязи структуры ИЖ с их свойствами. Ионные жидкости называют еще дизайнерскими растворителями из-за возможности варьирования свойств путем изменения их состава. По этой причине ИЖ находят широкое применение в качестве катализаторов, электролитов в электрохимических процессах, в солнечных батареях, как жидкие кристаллы или шаблоны для синтеза мезопористых наноматериалов и т.д. [1–4]. Благодаря своей высокой термической и электрохимической стабильности, ИЖ представляют интерес в качестве теплопередающих, смазочных материалов, а также компонентов электролитов для электрохимических элементов [5, 6]. Изучение физических и физико-химических свойств ИЖ важно для понимания поведения этих соединений.

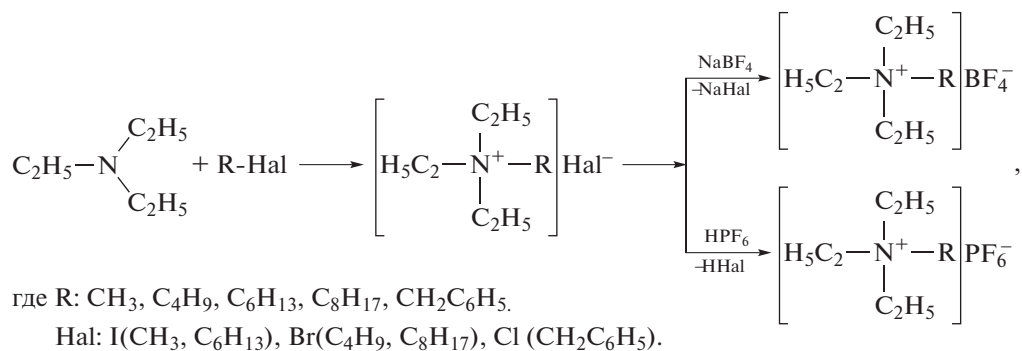
Считается, что высокая вязкость ИЖ является ограничивающим фактором для их крупномасштабного применения [7], а физические свойства ионных жидкостей часто могут быть существенно изменены путем смешивания с соответствующими соразтворителями [8–10]. Для снижения вязкости ионных жидкостей используются апротонные, неагрессивные, полярные растворители с

высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве такого растворителя может быть использован, например, ацетонитрил ($\epsilon = 38$) [11]. Для понимания электрохимических особенностей таких бинарных смесей и рационального расширения областей их применения необходимо знание физико-химических свойств данных систем. Метод кондуктометрии для этих целей является важным и надежным экспериментальным методом, который позволяет провести детальный анализ межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества, а также оценить ион-ионные взаимодействия в растворе. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению поведения ионных жидкостей в протонных и апротонных органических растворителях. Исследованные в этих работах ИЖ относятся к классам имидазольных [12, 13], пирролидининовых [14] и пиридининовых [15] ионных жидкостей.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности растворов тетраалкиламмониевых ионных жидкостей и процесса их ионной ассоциации в растворах ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения синтезированы и очищены по ранее описанной методике [16]. Схема синтеза представлена ниже:



Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии, состав — данными элементного анализа. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидкостей и в таблетках KBr для твердых соединений. Элементный анализ выполнен на анализаторе PerkinElmerCHNS/O PE 2400-II. Электропроводность растворов ИЖ измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo при термостатировании $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в ацетонитриле. Относительная погрешность измерения электропроводности составляла не более 5%. Ацетонитрил марки “ч.д.а.” предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над P₄O₁₀. Чистота ацетонитрила контролировалась по значению удельной электропроводности ($\kappa_{25} = (1-3) \times 10^{-8}$ См см⁻¹). Отсутствие галогенид-ионов, которые чаще всего являются примесями в ионных жидкостях, контролировали по отрицательной пробе Бейльштейна. Все ионные жидкости осушались в вакууме при 60°C до постоянной массы. Для каждой ионной жидкости готовили серию растворов в концентрационном интервале 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Измерение электропроводности (ЭП) каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отправной точкой для изучения процессов ассоциации в растворах является изучение концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности.

Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов четвертичных солей тетраалкиламмония в ацетонитриле при увеличении концентрации снижается (рис. 1а). Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторборатов в исследуемом диапазоне концентраций обладает тетрафторборат метилтриэтиламмония, наименьшей — октилтриэтиламмония. Значения эквивалентной ЭП для изученных тетрафторборатов лежат в интервале

115–190 См см² моль⁻¹. Для тетрафторборатов тетраалкиламмония наблюдается корреляция между длиной алкильного заместителя в катионе и эквивалентной электропроводностью их растворов в данном концентрационном интервале. Для тетрафторборатов бензилтриэтиламмония и октилтриэтиламмония получены близкие значения ЭП, а при концентрации 3 ммоль/л наблюдаются пересечения кривых концентрационных зависимостей ЭП. Так, в ряду CH₃ > C₄H₉ > C₆H₁₃ > C₈H₁₇ ≈ CH₂C₆H₅ отмечается убывание эквивалентной ЭП.

Для гексафторфосфатов четвертичных солей тетраалкиламмония характерна схожая зависимость эквивалентной ЭП от концентрации (рис. 1б). Однако наблюдается иное расположение кривых на концентрационных зависимостях в сравнении с тетрафторборатами тетраалкиламмония. Для гексафторфосфатов отсутствует четкая корреляция между длиной алкильного заместителя в катионе и эквивалентной ЭП, поскольку в области концентраций 1–2 и 8–10 ммоль/л наблюдается пересечение кривых эквивалентной ЭП. Следует также отметить, что электропроводность растворов гексафторфосфатов с одноименными катионами оказалась незначительно ниже, чем тетрафторборатов. При концентрации 5 ммоль/л значения эквивалентной ЭП для гексафторфосфатов лежат в интервале 120–135 См см² моль⁻¹, в то же время для тетрафторборатов этот интервал составляет 125–145 См см² моль⁻¹. При одинаковых зарядах PF₆-анион имеет больший радиус по сравнению с BF₄-анионом, что снижает его подвижность в растворе и тем самым приводит к уменьшению эквивалентной ЭП раствора. Этот факт согласуется с уже известным в литературе [14] влиянием размера аниона на его подвижность в растворе.

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов возможно образование новых заряженных частиц, которые вносят свой вклад в перенос заряда в растворе. В упрощенном виде про-

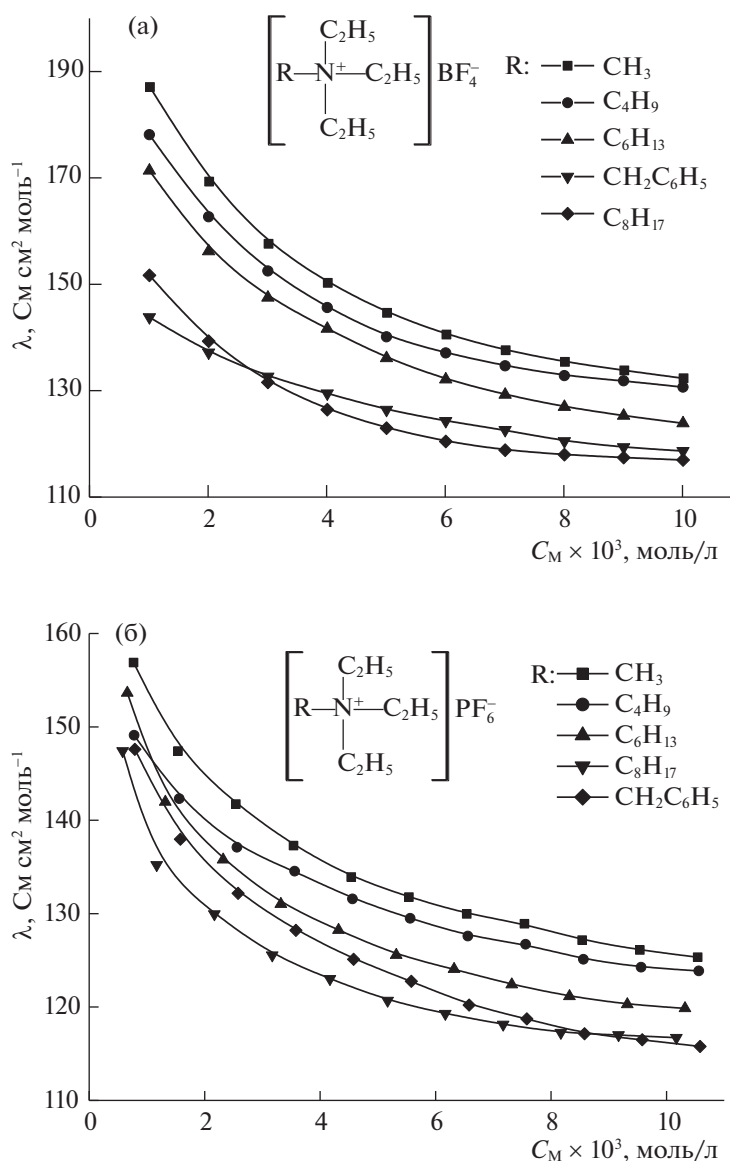
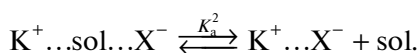
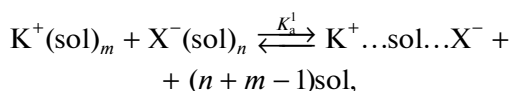


Рис. 1. Зависимости эквивалентной ЭП растворов тетрафторборатов (а) и гексафторфосфатов (б) четвертичных солей тетраалкиламмония в ацетонитриле от концентрации при 25°C.

цесс ассоциации ионной жидкости в растворе может быть выражен следующими равновесиями:



Пары обоих типов будут существовать в растворе одновременно и, поскольку оба типа не являются проводниками, их нельзя различить методами кондуктометрии. Уравнение для суммарной константы ассоциации в растворе ацетонитрила будет иметь следующий вид:

$$K_a = \frac{[\text{K}^+ \dots \text{X}^-] + [\text{K}^+ \dots \text{sol} \dots \text{X}^-]}{[\text{K}^+(\text{sol})_m][\text{X}^-(\text{sol})_n]} = K_a^1 + K_a^1 K_a^2,$$

следовательно, величина K_a будет зависеть от устойчивости обоих ассоциатов $\text{K}^+ \dots \text{X}^-$ и $\text{K}^+ \dots \text{sol} \dots \text{X}^-$.

Для обработки полученных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности могут быть использованы различные уравнения (Питтса, Фуосса, Онзагера, Квинта, Вилларда и др.) [17]. Выбор конкретного теоретического уравнения для обработки кондуктометрических данных достаточно субъективный, поскольку большинство этих уравнений дают очень близкие значения рассчитанных параметров. Од-

ним из таких уравнений, достаточно хорошо описывающих зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации, является уравнение Ли–Уитона [18–20] в редакции Петтибриджа [21], которое было использовано нами, а также авторами работы [22] для расчета констант ионной ассоциации (K_a) и предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным:

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 [1 + C_1 \beta k' + C_2 (\beta k')^2 + C_3 (\beta k')^3] - \frac{\rho k'}{1+t} \left[1 + C_4 \beta k' + C_5 (\beta k')^2 + \frac{t}{12} \right] \right\}. \quad (1)$$

В выражении (1) λ – молярная электропроводность электролита, См см² моль^{–1}; λ_0 – предельная молярная ЭП, См см² моль^{–1}, α – степень диссоциации электролита; $\beta = 2q$, q – критическое расстояние Бьеррума, м.

$$q = \frac{[z_+ z_-] e^2}{8\pi \epsilon \epsilon_0 k T}, \quad (2)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая постоянная; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, К.

Значение параметра Дебая для I–I-электролита определяется выражением (3) [21]:

$$k' = 50.290128410^8 \sqrt{\frac{\alpha c}{\epsilon T}}, \quad (3)$$

где c – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0}, \quad (4)$$

где F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл; η_0 – вязкость растворителя, Па с.

$C_n = f(k', r)$ – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [23].

$$t = k'r, \quad (5)$$

где r – параметр наибольшего сближения ионов, м.

В уравнении (1) учитывается возможность образования сольватных оболочек вокруг ионов [19].

Обработку кондуктометрических данных для нахождения искомых параметров (K_a и λ_0) проводили путем минимизации функции $\sigma(\lambda)$ [17]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\sum_{i=1}^n (\lambda_i^{\text{теор}} - \lambda_i^{\text{эксп}})^2}{(x - y - 1)}, \quad (6)$$

где x – число экспериментальных точек; y – число неизвестных параметров.

При проведении расчетов использовались данные эквивалентной ЭП в концентрационном диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, описанной в работе [23]. Стандартная энергия Гиббса ассоциации рассчитывалась по формуле: $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

При увеличении длины алкильного заместителя в катионе при одноименном анионе наблюдается снижение предельной молярной электропроводности (табл. 1). Увеличение размера катиона приводит к снижению его подвижности в растворе и, тем самым снижается его предельная молярная электропроводность. При увеличении размера аниона при одноименном катионе в структуре ионной жидкости (при переходе от BF_4^- к PF_6^-) также наблюдается снижение предельной ЭП для всех изученных ИЖ. Больший по размеру PF_6^- – анион обладает меньшей подвижностью в растворе по сравнению с BF_4^- – анионом, что приводит к снижению предельной ЭП.

Для изученных ионных жидкостей не наблюдается четкой зависимости между длиной алкильной цепи в катионе и константами ионной ассоциации. Анализируя данные по константам ионной ассоциации, можно утверждать, что тетрафторбораты тетраалкиламмония в растворах ацетонитрила более ассоциированы, чем гексафторфосфаты с одноименным катионом. Этот факт можно объяснить меньшим размером тетрафторборат-аниона, что облегчает его контакт с катионом посредством электростатического взаимодействия и водородного связывания. Гексафторфосфаты с катионами октилтриэтиламмония и бензилтриэтиламмония обладают меньшей склонностью к ассоциации в растворах ацетонитрила по сравнению с остальными изученными соединениями, на что указывают значения констант ассоциации.

Полученные значения предельной молярной ЭП ионных жидкостей были использованы для расчета параметров органических катионов. По закону Кольрауша $\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$, исходя из известных [24, 25] значений предельных молярных электропроводностей при бесконечном разведении для PF_6^- и BF_4^- анионов в ацетонитриле при 25°C, были вычислены предельные молярные электропроводности органических катионов, входящих в состав исследуемых ионных жидкостей. Радиус Стокса ионов (r_s , Å) рассчитывался по формуле 7 [26]:

$$r_{si} = \frac{|z_i| e F}{4\pi \eta_0 \lambda_{0i}}, \quad (7)$$

где λ_{0i} — предельная молярная ЭП i -го органического катиона, См м² моль⁻¹; z_i — заряд катиона; η_0 — вязкость растворителя, Па с; F — число Фарадея, Кл/моль; e — заряд электрона, Кл.

Предельные коэффициенты диффузии ионов в растворе (D , м²/с) были рассчитаны с помощью уравнения Стокса—Эйнштейна [26] по формуле:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta_0 r_{si}}, \quad (8)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, К.

Предельная подвижность ионов (i , м² с⁻¹ В⁻¹) в растворе рассчитана по формуле [26]:

$$i_i = \frac{|z_i|F}{RT} D_i. \quad (9)$$

Полученные данные представлены в табл. 2.

Эквивалентная ЭП при бесконечном разведении для катионов имеет тенденцию к снижению с увеличением их размера (в частности Стоксовского радиуса). Этот факт можно объяснить ростом размеров катионов при увеличении длины алкильного заместителя. Для большинства кати-

онов предельные коэффициенты диффузии, как и значения их предельных подвижностей в растворе ацетонитрила, меньше, чем у анионов. Исключением являются катионы метилтриэтиламмония и бутилтриэтиламмония, для которых значения этих параметров выше, чем для гексафторфосфат-аниона. Это указывает на то, что больший вклад в электропроводность растворов большинства изученных соединений вносят именно анионы.

Таким образом, изучена электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов и гексафторфосфатов тетраалкиламмония в ацетонитриле. Установлено, что электропроводность растворов гексафторфосфатов оказалась незначительно ниже, чем тетрафторборатов тетраалкиламмония. Показано, что определяющее влияние на ассоциацию исследованных ионных жидкостей оказывают природа и размер аниона. Установлено, что тетрафторбораты тетраалкиламмония более ассоциированы в растворе, чем гексафторфосфаты с одноименными катионами. Больший вклад в электропроводность растворов изученных ионных жидкостей вносят тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионы.

Таблица 1. Предельные эквивалентные ЭП (λ_0 , См см² моль⁻¹), константы ионной ассоциации (K_a , л/моль), стандартные энергии Гиббса ассоциации (ΔG^0 , кДж/моль) изученных соединений при 25°C

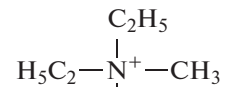
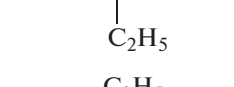
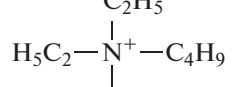
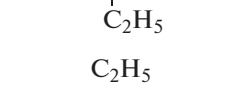
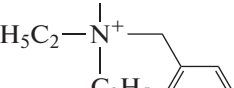
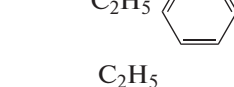
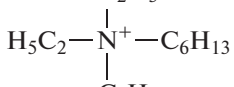
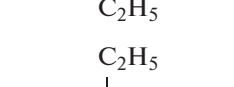
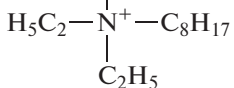
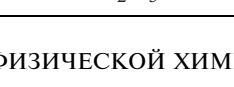
№	Структурная формула		λ_0	K_a	$-\Delta G^0$
	катион	анион			
1		BF ₄	203 ± 1	149 ± 5	12.40 ± 0.03
2		PF ₆	170 ± 2	123 ± 7	11.92 ± 0.06
3		BF ₄	198 ± 1	191 ± 2	13.01 ± 0.01
4		PF ₆	166 ± 1	116 ± 3	11.78 ± 0.03
5		BF ₄	171 ± 5	160 ± 5	12.57 ± 0.03
6		PF ₆	142 ± 1	109 ± 4	11.62 ± 0.04
7		BF ₄	184 ± 1	152 ± 1	12.45 ± 0.01
8		PF ₆	150 ± 2	135 ± 7	12.15 ± 0.05
9		BF ₄	179 ± 4	173 ± 4	12.77 ± 0.02
10		PF ₆	137 ± 1	91 ± 2	11.18 ± 0.02

Таблица 2. Предельные эквивалентные ЭП (λ_0 , См см² моль⁻¹), радиусы Стока (r_s , Å), предельные коэффициенты диффузии (D , м²/с) и предельная подвижность (i , м² с⁻¹ В⁻¹) катионов тетраалкиламмония и анионов в растворах ацетонитрила при 25°C

№	Ион	λ_0	r_s	$D \times 10^{10}$	$i \times 10^8$
1	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	90 ± 2	2.46 ± 0.06	24.0 ± 0.4	9.4 ± 0.1
2	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	86 ± 1	2.58 ± 0.03	22.9 ± 0.3	8.9 ± 0.1
3	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	62 ± 1	3.58 ± 0.06	16.5 ± 0.3	6.4 ± 0.1
4	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	70 ± 2	3.17 ± 0.07	18.7 ± 0.4	7.3 ± 0.2
5	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	57 ± 1	3.89 ± 0.07	15.2 ± 0.3	5.9 ± 0.1
6	BF_4^- [24]	115	1.93	30.7	11.9
7	PF_6^- [25]	80	2.77	21.4	8.3

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lewandowski A., Swiderska-Mocek A. // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.089>
- Quijano G., Couvert A., Amrare A. // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 8923. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.161>
- Tarasova N.P., Smetanniko Y.V., Zanin A.A. // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. P. 463. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n06ABEH004152>
- Han D., Row K.H. // Molecules. 2010. V. 15. P. 2405. <https://doi.org/10.3390/molecules15042405>
- Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. P. 721. <https://doi.org/10.1002/9783527621194>
- Ohno H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. New York: John Wiley and Sons, 2005. P. 408.
- Kim J.K., Matic A., Ahn J.H., Jacobsson R. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 7639. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.005>
- Pires J., Timperman L., Jacquemin J. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 59. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.020>
- Lalia B.S., Yoshimoto N., Egashira M., Morita M.A. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 7426. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.040>
- Guerfi A., Dontigny M., Charest P. et al. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.056>
- Barthel J., Krienke H., Kunz W. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects. Steinkoff: Springer, 2002. 402 p.
- Papovic S., Gadzovic S., Bešter-Rogac M., Vraneš M. // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 102. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.07.039>
- Ciocirlan O., Stefaniu A. // Rev. Chim. 2020. V. 71. № 2. P. 392. <https://doi.org/10.37358/RC.20.2.7942>
- Roy M.N., Roy M.C., Choudhury S. et al. // Thermochemica Acta. 2015. V. 599. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.010>

15. Zhang Q., Li Q., Liu D. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 249. P. 1097.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.153>
16. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969.
17. Safonova L.P., Kolker A.M. // Russ. Chem. Rev. 1992. V. 61. № 9. P. 959.
<https://doi.org/10.1070/RC1992v061n09ABEH001009>
18. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743.
<https://www.doi.org/10.1039/F29787400743>.
19. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456. <https://www.doi.org/10.1039/F29787401456>
20. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128. <https://www.doi.org/10.1039/f29797501128>
21. Pethybridge A.D., Taba S.S. // Ibid. 1980. Part 1. V. 76. № 9. P. 368.
<https://www.doi.org/10.1039/F19807600368>
22. Короткова Е.Н. Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2016. 164 с.
23. Чумак В.Л., Максимиук М.Р., Нешта Т.В. и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
24. Wang H., Wang J., Zhang S. et al. // Chem. Phys. Chem. 2009. V. 10. P. 2516.
<https://www.doi.org/10.1002/cphc.200900438>.
25. Safonova L.P., Patsatsiya B.K., Kolker A.M. // Zhurnal Fizicheskoi Khimii. 1992. V. 66. № 8. P. 2201.
26. Bockris J.O., Reddy A.N., Modern Electrochemistry. 2nd ed., Plenum 1 Press. New York. 1998. P. 552.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.15, 544.16, 544.6, 547.686, 547-302

АЦЕНАФТО[1,2-*k*]ФЛУОРАНТЕН: РОЛЬ ТРАНСФОРМАЦИИ УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА ДЛЯ НАСТРОЙКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ

© 2023 г. В. А. Броцман^а, Н. С. Луконина^а, А. В. Рыбальченко^а, М. П. Косая^а, И. Н. Иоффе^а,
К. А. Лысенко^а, Л. Н. Сидоров^а, С. А. Пшеничнюк^б, Н. Л. Асфандиаров^б, А. А. Горюнков^{а,*}

^аХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

^бИнститут физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, 450075, Уфа, Россия

*e-mail: aag@thermo.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Аценафто[1,2-*k*]флуорантен (**1**) синтезирован методом тандемной циклизации в ходе дегидрофторирования 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола (**2**) на активированном γ -Al₂O₃. Наличие остаточных гидроксигрупп приводит к побочному гидролизу фторарена, что снижает выход целевого продукта **1** и приводит к образованию продукта частичной циклизации, 9-(1-нафтил)флуорантен-8-ола (**1b**). Методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) исследованы процессы образования отрицательных ионов (ОИ) соединений **1** и **2** в газовой фазе. При тепловых энергиях электронов зарегистрированы долгоживущие молекулярные ОИ **1** и **2** и установлены закономерности их фрагментации. В приближении Аррениуса оценены величины адиабатического сродства к электрону соединений **1** и **2**, которые составили 1.17 ± 0.12 и 0.71 ± 0.07 эВ соответственно, с чем хорошо согласуются данные квантово-химического моделирования на уровне теории функционала плотности (ТФП). Электронные переходы для соединений **1** и **2** исследованы методами оптической спектроскопии поглощения и флуоресценции, измерены квантовые выходы флуоресценции, полученные данные интерпретированы с помощью нестационарного метода ТФП. Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства соединений **1**, **1b** и **2**, определены формальные потенциалы восстановления и окисления, на основании которых были оценены уровни граничных молекулярных орбиталей.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, дегидрофторирование, сродство к электрону, спектроскопия диссоциативного захвата электронов, отрицательные ионы, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия поглощения, электронные переходы, флуоресценция, нестационарная теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S004445372307004X, EDN: SKBBZT

Управление размером и связностью сопряженной π -системы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) позволяет вести настройку энергетических уровней граничных молекулярных орбиталей, определяющих возможность использования подобных соединений и производных на их основе в органической оптоэлектронике [1–3]. В зависимости от числа шестичленных циклов и их способа сочленения в ПАУ формируются бензеноидные подсистемы (π -секстеты), выделенные двойные связи [4], что определяет их химические свойства и позволяет настраивать ширину запрещенной зоны. Включение в углеродный каркас ПАУ ненасыщенных карбоциклов иных размеров позволяет вести дополнительную настройку электронных свойств. Например введение цикlopentadiеновых фрагментов увеличивает сродство к электрону ПАУ, в то время как

встраивание циклогептариеновых циклов снижает потенциал ионизации [3, 5]. Включение циклов с отличными размерами от шестичленных приводит к уходу от планарности молекулы ПАУ и сопровождается ростом их стерического напряжения, что затрудняет получение подобных соединений.

Недавно предложенной группой К. Амшарова метод синтеза полициклических ароматических углеводородов путем тандемной циклизации в ходе дегидрофторирования фтораренов [6] делает синтетически доступными спектр новых ПАУ, образованных сочленением шести и пятичленных непредельных карбоциклов. Эти соединения демонстрируют повышенные электроноакцепторные свойства по сравнению с планарными ПАУ [7] и представляют интерес для приложений в органической оптоэлектронике в качестве

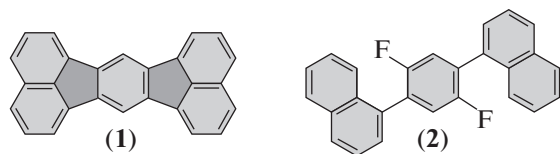


Рис. 1. Строение соединений 1 и 2.

электроноакцепторной компоненты с электронным типом проводимости [8]. В частности, был предложен удобный метод синтеза аценафто[1,2-*k*]флуорантена (соединение 1) в ходе дегидрофторирования 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола (соединение 2, рис. 1) [9]. В настоящей работе мы выявили вклад побочных процессов гидролиза в данной реакции, а также провели сравнительное исследование электроноакцепторных свойств соединений 1 и 2 в газовой и конденсированной фазах, которое показало, что формирование единой сопряженной 26π -электронной системы, включающей два цикlopентадиенильных фрагмента, увеличивает электроноакцепторность на 0.5 эВ и сужает энергетический зазор НВМО–ВЗМО на 1.0 эВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворители. Препараты 1,4-дибром-2,5-дифторбензол (*Sigma-Aldrich*, 98%), нафталин-1-бороновая кислота (*Acros Organics*, 98%), тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0) (*Sigma-Aldrich*, 99%), карбонат цезия (*Sigma-Aldrich*, 99%), бемит γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ (98%, *Sasol*, ЮАР) были использованы без предварительной очистки. Были использованы препараты γ - Al_2O_3 следующих производителей: *Macherey-Nagel* (рН 7, размер частиц 50–200 мкм, площадь поверхности $130 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) и *Engelhard Company* (рН 7, размер частиц 50–200 мкм, площадь поверхности $185 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). В качестве растворителей и элюентов были использованы толуол (*Химмед*, “х.ч.”), гексан (*Химмед*, “х.ч.”), хлористый метилен (*Химмед*, “х.ч.”), метанол (*Sigma-Aldrich*, $\geq 99.9\%$ для ВЭЖХ). Толуол перегоняли над металлическим натрием при атмосферном давлении, собирая фракцию с $t_{\text{кип}}$ 108–109°C. Гексан перегоняли над оксидом фосфора при атмосферном давлении, собирая фракцию с $t_{\text{кип}}$ 68–69°C.

Аналитическое оборудование. ВЭЖХ-МС анализ образцов проводили с использованием аналитического высокоэффективного жидкостного хроматографа *Agilent 1100* и трехквadrupольного масс-спектрометра *Agilent 6410*, оснащенных термостатируемой (23°C) аналитической ВЭЖХ колонкой *Cosmosil Buckyprep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*), диодноматричным детектором поглощения УФ- и видимого диапазонов

(190–950 нм) с оптическим разрешением 2 нм и источником ХИАД (диапазон масс 10–1650 а.е.м., ширина пика на полувысоте не более 0.5 а.е.м.). Мертвый объем аналитической ВЭЖХ системы составлял 3.0 мин при скорости потока 1 мл мин^{-1} . Хроматографическое разделение осуществляли методом колоночной хроматографии и ВЭЖХ при помощи высокоэффективного жидкостного хроматографа *Waters Breeze 1515*, оснащенного полупрепаративной *Cosmosil Buckyprep* 10 мм в.д. $\times$ 25 см (*Nacalai Tesque, Inc.*). В качестве элюента использовали толуол и толуол/метанол, 95 : 5 об./об. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F были зарегистрированы при помощи Bruker Avance-600 спектрометра на частотах 600.3, 150.9, 564.7 МГц, соответственно. В качестве растворителя использовали CDCl_3 , в качестве внутреннего стандарта — гексафторбензол (C_6F_6 , $\delta_{\text{F}} = -162.9 \text{ м.д.}$). Все манипуляции, требующие работы в условиях инертной атмосферы (Ar), проводили в перчаточном боксе *MBRAUN Labstar*. Аргон в перчаточном боксе постоянно циркулировал через систему газоочистки, содержащую медный катализатор и молекулярные сита. Остаточные концентрации кислорода и воды в ходе работы не превышали 1 м.д.

Оптимизация условий активации γ - Al_2O_3 . Использовали два коммерческих образца рН-нейтральных γ - Al_2O_3 (*Macherey-Nagel* и *Engelhard Company*), а также γ - Al_2O_3 , полученный из бемита, γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, путем прокаливания при 300–400°C в керамическом тигле. Активацию γ - Al_2O_3 проводили в два этапа: откачивание в вакуумном сушильном шкафу (10^{-1} – 10^{-2} мбар) 3–5 ч при 150°C до постоянной массы с последующим отжигом в кварцевом реакторе при температурах 300, 500, 600 или 700°C в динамическом вакууме с азотной ловушкой (10^{-2} мбар) 30 мин.

Оптимизированная методика активации γ - Al_2O_3 . Навеску γ - Al_2O_3 помещали в керамический тигель и отжигали при 700°C в муфельной печи 2 ч в воздушной атмосфере. Далее полученный препарат γ - Al_2O_3 помещали в кварцевый реактор и отжигали в динамическом вакууме с азотной ловушкой (10^{-2} мбар) при 650°C 30 мин. Все дальнейшие манипуляции с активированным γ - Al_2O_3 проводили в условиях инертной атмосферы.

Синтез аценафто[1,2-*k*]флуорантена (соединение 1). В стеклянную ампулу (10 мм в.д. и длиной 10–15 см) в инертной атмосфере помещали 50 мг 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола и около 1 г активированного γ - Al_2O_3 , отпайвали в динамическом вакууме и выдерживали в воздушном термостате при 150–200°C 20–24 ч, периодически встряхивая содержимое ампулы. Спустя 1 ч после начала нагрева цвет реакционной смеси сначала изменился с белого на желто-зеленый, а затем стал светло-желтым. По завершении нагревания

продукты реакции экстрагировали сначала толуолом, затем смесью толуол/метанол, 9 : 1 об./об. Полученные фракции подвергали дополнительной очистке при помощи полупрепаративной ВЭЖХ (элюент — толуол, толуол/метанол, 95 : 5 об./об.).

Аценафто[1,2-*k*]флуорантен (соединение **1**): выход 14% (7 мг, желтый порошок). t_R 3.6 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). Спектр поглощения (CH₂Cl₂, $\lambda_{\max}$, нм): 284, 308, 320, 335, 374, 394, 415, 430. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 326.2 (C₂₆H₁₄⁻, M⁻, 100%).

9-(1-Нафтил)флуорантен-8-ол (соединение **1b**): выход 54% (27 мг, желтый порошок). t_R 3.5 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹), 4.9 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол/гексан 1 : 1, 1 мл мин⁻¹). Спектр поглощения (CH₂Cl₂, $\lambda_{\max}$, нм): 300, 328, 348, 364. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 344.2 (C₂₆H₁₆O⁻, M⁻, 100%). Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 7.99 (3H, м, Ar), 7.88 (1H, м, Ar), 7.81 (3H, м, Ar), 7.64 (6H, м, Ar), 7.50 (1H, м, Ar), 7.18 (1H, м, Ar), 4.98 (1H, уш. с, OH). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 153.29 (1C), 141.30 (1C), 136.91 (1C), 136.67 (1C), 134.20 (1C), 134.09 (1C), 133.05 (1C), 132.30 (1C), 132.02 (1C), 103.03 (1C), 129.03 (1C), 128.55 (1C), 128.36 (1C), 128.22 (1C), 128.07 (1C), 127.93 (1C), 127.00 (1C), 126.92 (1C), 126.50 (1C), 125.85 (1C), 125.72 (1C), 125.66 (1C), 124.06 (1C), 120.24 (1C), 119.06 (1C), 109.26 (1C).

4-Фтор-2,5-ди(1-нафтил)фенол (соединение **1c**): выход 11% (5.5 мг, белый порошок). t_R 3.5 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹), 4.2 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол/гексан 1 : 1, 1 мл мин⁻¹). Спектр поглощения (толуол, $\lambda_{\max}$, нм): 296. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 364.2 (C₂₆H₁₇FO⁻, M⁻, 100%).

Синтез 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола (соединение 2): Соединение **2** было синтезировано кросс-сочетанием по реакции Сузуки. В двухгорлую колбу на 50 мл помещали 130 мкл (1 ммоль) 1,4-дибром-2,5-дифторбензола, 170 мг (1 ммоль) нафталин-1-бороновой кислоты, 120 мг (0.1 ммоль) тетраakis(трифенилфосфин)палладия(0) и 815 мг (2.5 ммоль) карбоната цезия, добавляли 25 мл смеси толуол/метанол (2 : 1 об./об.), дегазировали и кипятили 12 ч до полной конверсии 1,4-дибром-2,5-дифторбензола. Мониторинг протекания реакции проводили при помощи тонкослойной хроматографии (элюент—гексан/CH₂Cl₂, 9 : 1 об./об.). По завершении реакции добавляли 20 мл CH₂Cl₂, органический слой промывали водой и высушивали над MgSO₄, продукт выделяли

при помощи колоночной хроматографии (элюент — гексан/CH₂Cl₂, 9 : 1 об./об.) и высушивали под вакуумом. В результате был получен 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола с выходом 90% (330 мг, белый порошок).

1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензол (соединение **2**). t_R 3.2 мин (*Cosmosil Buckyrep* 4.6 мм в.д. $\times$ 25 см, толуол, 1 мл мин⁻¹). Спектр поглощения (CH₂Cl₂, $\lambda_{\max}$, нм): 296. Масс-спектр (ХИАД), отрицательные ионы, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 366.2 (C₂₆H₁₆F₂⁻, M⁻, 100%). Спектр ЯМР ¹⁹F (564.7 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): -120.97 (2F, уш. с., $\Delta\nu_{1/2} \sim 20$ Гц). Спектр ЯМР ¹H (600.3 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 7.98 (4H, м, Ar), 7.87 (2H, м, Ar), 7.59 (8H, м, Ar), 7.33 (2H, т, ³J_{HH} 7.7, Ar). Спектр ЯМР ¹³C (150.9 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J , Гц): 156.59 (1C, д, ⁴J_{CF} 3.3, CF), 154.97 (1C, д, ⁴J_{CF} 3.3, CF), 133.61 (2C), 132.60 (2C), 131.51 (2C), 128.93 (2C), 128.83 (1C, д, ²J_{CF} 11.0, CCF), 128.72 (1C, д, ²J_{CF} 11.0, CCF), 128.43 (2C), 127.82 (2C), 126.53 (2C), 126.10 (2C), 125.59 (2C), 125.29 (2C), 119.00 (1C, дд, ²J_{CF} 17.6, ³J_{CF} 7.7, CHCF), 118.87 (1C, дд, ²J_{CF} 17.6, ³J_{CF} 11.0, CHCF).

Флуоресцентная спектроскопия. Спектры поглощения и флуоресценции для растворов соединений **1** и **1b** в CH₂Cl₂ при возбуждении на длинах волн 405 или 355 нм соответственно были зарегистрированы с использованием высокоэффективного оптоволоконного спектрофотометра Avantes ULS2048x64TEC SensLine, оборудованного источником излучения AvaLight-DHc. В качестве источника возбуждения (под углом 90°) использовали светодиод AvaLight-LED355 (355 нм, FWHM 10 нм) или лазер Laser Masters Pro с блоком питания LAB (402 нм, FWHM 2 нм). Квантовые выходы флуоресценции определяли относительно сульфата хирина ($\geq 98\%$, BioReagent, Sigma-Aldrich, QS) в 0.05 М H₂SO₄ (при $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм) или кумарина 153 в этаноле (при $\lambda_{\text{ex}} = 402$ нм), аналогично работе [10].

Рентгеноструктурный анализ. Набор данных для монокристалла соединения **1** был получен на дифрактометре Bruker D8 Quest, оснащенный микрофокусной рентгеновской трубкой с излучением MoK α ($\lambda = 0.71073$) и CMOS детектором PHOTON III, при 112(2) К. Структуры были решены и уточнены в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программного пакета SHELX [11].

Кристаллографические данные для C₂₆H₁₄: иголки светло-желтого цвета, 0.32 $\times$ 0.04 $\times$ 0.02, $M = 326.37$, моноклинная, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 3.815(2)$, $b = 25.393(13)$, $c = 23.673(12)$ Å, $\beta = 90.006(14)^\circ$, $V = 2293(2)$ Å³, $Z = 6$. Число измеренных отражений — 22586, уточнение 352 параметров проведено по 5280 незави-

симых отражениям, $R_{\text{int}} = 0.136$, $R_1(F) = 0.066$ для 2643 отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2(F^2) = 0.203$ для всех отражений. Полные кристаллографические данные для структур депонированы в Кембриджском Структурном Банке (CCDC № 2232881).

Электрохимические исследования. Измерения проводили в условиях инертной атмосферы в перчаточном боксе MBRAUN Labstar. Регистрацию кривых циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили со скоростью развертки потенциала 100 мВ с^{-1} при помощи потенциостата Элинс Пи-50Про-3 (Electrochemical Instruments, Россия) при температуре окружающей среды $25\text{--}30^\circ\text{C}$ в самодельной односекционной ячейке с дисковым платиновым рабочим электродом (РЭ), платиновым спиральным противоэлектродом (ПЭ) и электродом сравнения Ag/AgNO_3 (Ag-проволока, погруженная в раствор 0.01 М AgNO_3 и $0.1 \text{ М } n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ в ацетонитриле, отделенная от основного отсека мембраной Coralpor®; ЭС) в *орто*-дихлорбензоле или пропиленкарбонате с использованием $0.10 \text{ М } n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ в качестве фонового электролита. *орто*-Дихлорбензол (оДХБ) и пропиленкарбонат (99%, Sigma-Aldrich) очищали фракционной перегонкой при пониженном давлении в присутствии CaH_2 с последующим пропусканием через колонку с SiO_2 и затем хранили в перчаточном боксе над молекулярными ситами ($4 \text{ \AA}$). $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (для электрохимического анализа, $\geq 99.0\%$, Fluka) хранили в перчаточном боксе и использовали в готовом виде. После эксперимента в ячейку добавляли ферроцен в качестве внутреннего стандарта. Потенциал редокс пары $\text{Fc}^{+/0}$ составил -0.220 и -0.015 В относительно пары Ag/AgNO_3 в оДХБ и пропиленкарбонате соответственно.

Оценки энергий ВЗМО и НВМО из электрохимических данных (ЭС) были рассчитаны с использованием следующих уравнений: $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{ЭС}} = -e(E_{\text{ox}}^{\text{onset}} + 5.1) \text{ эВ}$ и $E_{\text{НВМО}}^{\text{ЭС}} = -e(E_{\text{red}}^{\text{onset}} + 5.1) \text{ эВ}$, где $E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ и $E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ — потенциалы в точке отрыва от базовой линии (пороговые потенциалы) катодного и анодного пиков, потенциал пары $\text{Fc}^{+/0}$ относительно уровня вакуума взят равным -5.1 эВ [12, 13]. Ширины запрещенной зоны (ЭХ) рассчитывали, как разницу между началом первых пиков окисления и восстановления.

Спектроскопия диссоциативного захвата электрона. Спектры ДЗЭ получены на масс-спектрометре МИ1201В, переоборудованном для работы в режиме диссоциативного захвата электронов [14, 15]. Помимо инверсии полярности магнита и ускоряющего напряжения в источнике ионов была изменена конструкция блока питания катода, позволяющая варьировать энергию электронов от 0 до 15 эВ [15]. Исследуемое вещество испаряли в камеру ионизации при температурах от 70 до

200°C . Вольфрамовый катод создает пучок электронов (ток 1 мкА) с FWHM по энергии около 0.4 эВ для ионов $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$. Электронный луч коллимируется магнитным полем. Отрицательные ионы (ОИ), образующиеся в источнике, извлекаются из него вытягивающим напряжением 0.5 В , ускоряются потенциалом -4 кВ и поступают в статический магнитный масс-анализатор через систему щелей. Для детектирования ионов применяется вторичный электронный умножитель ВЭУ-2, первый диод которого находится под нулевым потенциалом, чтобы исключить дискриминацию сигнала в зависимости от заряда детектируемых частиц (отрицательный ион либо его нейтраль).

Метод спектроскопии ДЗЭ позволяет измерять средние времена жизни молекулярных ОИ относительно автоотщепления электрона. Для этого сначала измеряют суммарную интенсивность ионов и нейтралей I , образованных на втором бесполом участке пролета ионов перед умножителем. Затем подают отклоняющее напряжение 2 кВ перед входом в умножитель, отсекая заряженную компоненту пучка, и записывают интенсивность нейтральной компоненты I_n . Зная время пролета ионов во второй бесполой области прибора τ_a , среднее время жизни ионов определяется по формуле:

$$\tau_a = \frac{\Delta t}{\ln(1 + I_n/I)}. \quad (1)$$

Эта методика была разработана Эдельсоном для времяпролетных масс-спектрометров [16] и адаптирована Хвостенко [14] для приборов со статическим магнитным масс-анализатором.

Имея измеренное время жизни ОИ τ_a , можно оценить адиабатическое сродство к электрону (EA_a) в приближении Аррениуса [17–19]:

$$EA_a = \frac{\ln(\tau_a/\tau_0)(Nk_B T + \varepsilon)}{N - \ln(\tau_a/\tau_0)}, \quad (2)$$

здесь τ_a — измеренное время жизни аниона; τ_0 — обратный частотный фактор, который можно трактовать как характерное время движения от равновесной молекулярной геометрии аниона до его атомной конфигурации, при которой становится возможным отрыв избыточного электрона [17, 20]; N — число колебательных степеней свободы; k_B — постоянная Больцмана; T — температура камеры ионизации прибора (К); ε — энергия захваченного электрона. Время τ_0 можно также интерпретировать как внутримолекулярное время перераспределения энергии (IVR time) [21]. Эта величина является параметром теории и может варьироваться от 10^{-13} с для производных нафтохинона [20] до $5 \times 10^{-13} \text{ с}$ для производных бензола [19]. Чен и Чен предлагают увеличить τ_0 до 10^{-12} с для случая 2-нитробензола [22]. В неко-

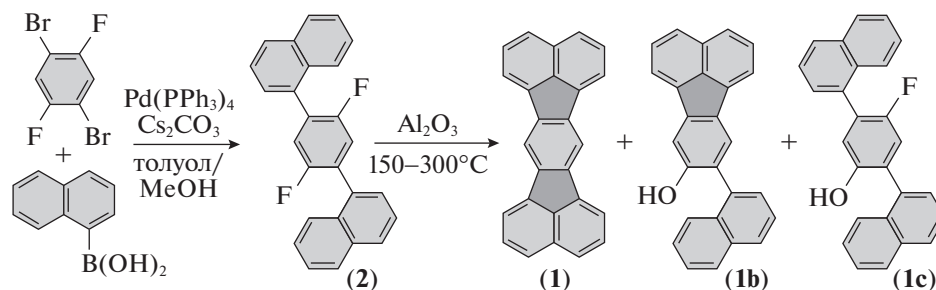


Схема 1. Схема синтеза аценафто[1,2-*k*]флуорантена (**1**) и его предшественника дифторарена (**2**) (также показаны побочные продукты реакции дегидрофторирования, **1b** и **1c**).

торых случаях удастся выявить наличие анионных структур со сродством к электрону больше, нежели у “традиционных” структур анионов, близких по молекулярной геометрии к исходной молекуле [23, 24].

Для оценки энергий вертикального захвата электронов (VAE) по механизму резонанса формы [25, 26] были выполнены расчеты методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(*d*)). Результаты расчетов энергий вакантных молекулярных орбиталей (VOE) были масштабированы в соответствии с эмпирической формулой, полученной в работе [27]:

$$\text{VAE, эВ} = 0.8065 \text{ VOE} + 0.9194. \quad (3)$$

Аналогичные результаты могут быть получены при использовании масштабирующего уравнения из работы [28].

Квантово-химическое моделирование. Расчеты энергий молекул с оптимизацией геометрии в нейтральном и анионном состояниях, энергий орбиталей и их распределения были проведены с использованием метода функционала плотности. Расчет энергий вертикальных переходов и оптимизация геометрии возбужденных состояний были осуществлены с помощью нестационарного метода функционала плотности в приближении линейного отклика (TD-DFT). Все расчеты проведены с использованием гибридного функционала PBE0 [29] и трехэкспонентного базиса с расширенным набором поляризационных функций def2-TZVPP [30] в программном пакете Firefly 8.2.0 [31], частично основанном на GAMESS(US) [32].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез и строение соединений 1 и 2. Нами были воспроизведены синтетические схемы (см. Схема 1), предложенные в работе [9]. Дифторарен **2** был получен Pd-катализируемым кросс-сочетанием по Сузуки в реакции между 1,4-дибром-2,5-дифторбензолом и нафтил-1-бороновой кислотой с

выходом 90% и идентифицирован масс-спектрометрически и методом спектроскопии ЯМР.

Для получения аценафто[1,2-*k*]флуорантена (**1**) синтезированный фторарен **2** был подвергнут дегидрофторированию на активированном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (активирован в динамическом вакууме при 500°C 3 ч) в ампуле при температуре 150°C, согласно методике [9]. Спустя 1 ч после начала нагрева окраска реакционной смеси изменилась с белой на желто-зеленую (свидетельствующей об образовании карбокатионных интермедиатов), а затем приобрела светло-желтую окраску. Однако масс-спектрометрический анализ продуктов реакции показал полную конверсию фторарена **2** в продукты частичной циклизации и замещения фтора на гидроксогруппу (соединения **1b** и **1c**), в то время как целевой продукт **1** отсутствовал.

Ранее не сообщалось об образовании подобных побочных продуктов при синтезе аценафто[1,2-*k*]флуорантена, однако о заметном вкладе побочных процессов свидетельствуют умеренные его выходы (45%) при полной конверсии фторарена **2** [9]. Продукты гидролиза фтораренов были обнаружены среди продуктов дегидрофторирования на активированном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ других фтораренов [9, 33, 34]. Считается, что дегидрофторирование фторарена на активированном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает на льюисовских кислотных центрах. Атом фтора координируется на вакантной позиции в координационной сфере алюминия, что приводит к поляризации C–F-связи вплоть до ее диссоциации с образованием карбокатионного арильного интермедиата [35]. Карбокатионный интермедиат внутримолекулярно атакует соседствующий арильный фрагмент, приводя к электрофильному ароматическому замещению атома водорода и замыканию пятичленного цикла. В присутствии остаточных гидроксильных групп на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ возможен альтернативный процесс: атака нуклеофильным атомом кислорода гидроксильной группы карбокатионного центра интермедиата с образованием алюминийорганического оксопроизводного. Подобные металлоорганические соединения

иммобилизованы на поверхности оксида алюминия и не экстрагируются апротонным растворителем, но подвергаются сольволизу и элюируют под действием протонного растворителя [9].

Замещение атомов фтора на гидроксильные группы во фтораренах при их нагревании с γ - Al_2O_3 доминирует в случае наличия остаточных гидроксильных групп на его поверхности [34, 35]. В связи с этим для эффективной циклизации в ходе дегидрофторирования фтораренов необходима активация γ - Al_2O_3 под вакуумом при температуре 600°C. В литературе также есть сообщения о том, что тандемная циклизация в ходе дегидрофторирования фтораренов на γ - Al_2O_3 не всегда удачно воспроизводится [36], что свидетельствует о необходимости более детального изучения особенностей протекания данного процесса. Проведенный нами поиск условий активации γ - Al_2O_3 показал, что варьирование источника γ - Al_2O_3 и температуры его активации (от 400 до 700°C) не приводит к качественным изменениям состава продуктов синтеза. Установлено, что γ - Al_2O_3 , активированный при 300°C, инертен по отношению ко фторарену **2**. Ранее было показано, что добавление инертного ароматического высококипящего растворителя (оДХБ) значительно облегчает протекание реакции дегидрофторирования фтораренов на активированном γ - Al_2O_3 [37]. Мы также обнаружили, что добавление оДХБ к γ - Al_2O_3 , активированному при 600°C, приводит к появлению целевого продукта **1**, но в следовых количествах при доминировании продуктов частичного гидролиза **1b** и **1c**.

Оптимальным подходом для получения целевого продукта **1** оказался предварительный отжиг в γ - Al_2O_3 в муфельной печи (700°C, 2 ч, воздушная атмосфера) с последующим отжигом в кварцевом реакторе в условиях динамического вакуума (10^{-2} мбар, 650°C, 30 мин). Данные ТГ/ДСК анализа и рентгенофазового анализа для γ - Al_2O_3 , активированного таким способом, указывают, что применяемая двухстадийная подготовка γ - Al_2O_3 , с одной стороны, позволяет его активировать (потеря веса активированного γ - Al_2O_3 менее 5% при нагревании в интервале температур от 25 до 900°C), а, с другой стороны, не приводит к фазовым превращениям γ - Al_2O_3 в химически менее активный δ - Al_2O_3 (образуется в интервале температур 700–800°C) [38, С. 3, 39]. Использование таким образом активированного γ - Al_2O_3 привело к получению целевого аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** наряду с побочными продуктами **1b** и **1c**, которые были выделены в индивидуальном виде с выходами 14, 54 и 11% соответственно. Состав и строение продуктов были установлены методами хроматомасс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР. Строение аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1**

было дополнительно подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. В кристалле молекулы аценафто[1,2-*k*]флуорантена упаковываются в стопки вдоль оси *a* с расстоянием между молекулами 3.815(4) Å.

Спектроскопия ДЗЭ для соединений 1 и 2. Диссоциативный захват электронов молекулами приводит к диссоциации короткоживущих состояний молекулярных отрицательных ионов (ОИ) на стабильные фрагменты, либо к самопроизвольному выбросу (автоотщеплению) избыточного электрона [14, 17, 40, 41]. Образование короткоживущих состояний молекулярных ОИ с наибольшим сечением происходит посредством резонансного захвата электронов с подходящей энергией на вакантные орбитали молекулы, так называемый одночастичный резонанс формы. Если время жизни такого состояния достаточно велико и составляет не менее 10^{-13} – 10^{-12} с, то может произойти внутримолекулярная конверсия — переход молекулярного ОИ из возбужденного состояния в свое основное электронное состояние [15, 42, 43]. Время жизни таких состояний ОИ составляет десятки и тысячи микросекунд и доступно для масс-спектрометрических измерений. Имея измеренное время жизни ОИ τ_a , можно оценить адиабатическое сродство к электрону (EA_a) в приближении Аррениуса.

Методом ДЗЭ были изучены закономерности образования молекулярных ОИ для соединений **1** и **2**, установлены основные каналы фрагментации и оценены величины сродства к электрону.

Масс-спектры ОИ аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** крайне бедны. Кроме долгоживущих молекулярных ионов M^- , наблюдаемых в трех резонансах, регистрируются лишь ионы $[M-H]^-$ с интенсивностями <0.1 и 0.5% соответственно. На рис. 2а показаны кривые эффективности выхода (КЭВ) ионов как функции от энергии захватываемого электрона. Также показаны оценки энергий вертикального захвата электронов (VAE) по механизму резонанса формы в виде вертикальных линий над КЭВ молекулярных ионов.

Зависимость времени жизни молекулярных ОИ от энергии захватываемых электронов показана на рис. 2б. В приближении Аррениуса адиабатическое сродство к электрону EA_a для соединения **1** оценивается равным 1.17 ± 0.12 эВ, с чем хорошо согласуются результаты квантово-химического моделирования $EA_a(\mathbf{1}) = 1.26$ эВ на уровне теории функционала плотности.

Спектры ДЗЭ для фторарена **2** имеют более сложный вид (рис. 3 и 4). Молекулярные ОИ ($m/z = 366$) наблюдаются на пределе временной шкалы прибора: измеренное среднее время автоотщепления электрона составляет 35 и 30 мкс (при температуре стенок ячейки столкновений

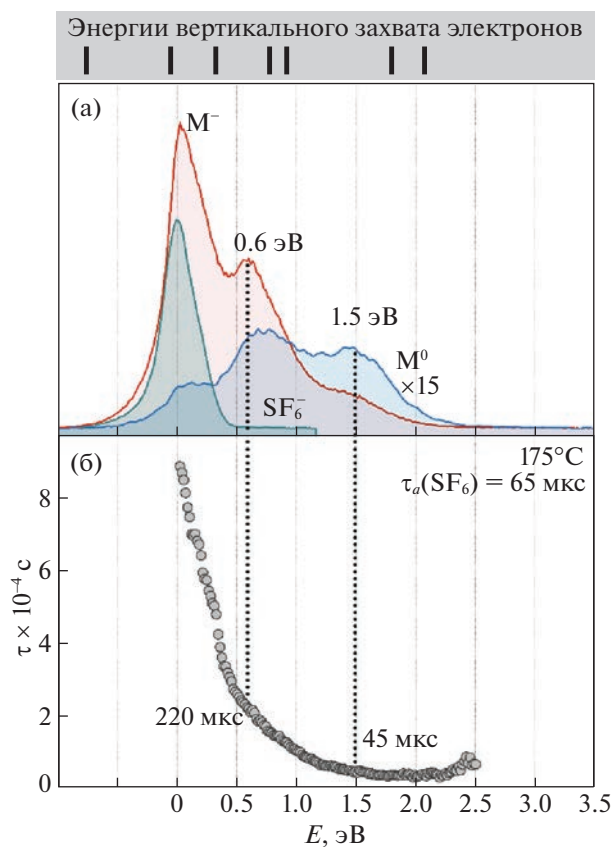


Рис. 2. Кривые эффективного выхода молекулярных ОИ и нейтралей соединения **1**, а также SF_6^- (а). Вертикальными линиями показаны энергии вертикального захвата электронов (VAE). Время жизни молекулярных ОИ в зависимости от энергии электрона (E) (б).

403 и 423 К соответственно), тогда как время пролета данных анионов от момента образования до регистрации оценивается величиной 42 мкс. Поэтому молекулярные ОИ наблюдаются только при нулевой (тепловой) энергии электронов,

форма пика совпадает с формами сигналов нейтральной компоненты и молекулярных ОИ $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$ (рис. 3). С ростом температуры источника ионов время жизни ионов (τ_a) и их относительная интенсивность падают, так как увеличивается запас колебательной энергии молекулы-мишени, что очевидно из формулы:

$$\tau_a = \tau_0 \frac{NEA_a}{EA_a + Nk_B T + \varepsilon}, \quad (4)$$

где обозначения совпадают с обозначениями в формуле (2). Измеренная величина $\tau_a = 35$ мкс при 403 К позволяет оценить величину $EA_a = 0.71 \pm 0.07$ эВ (параметры $N = 120$ и $\tau_0 = 10^{-12}$ с). Аналогичная оценка для температуры 423 К равна 0.73 ± 0.07 эВ. Для сравнения, квантово-химические оценки сродства к электрону дают величину 0.69 эВ, что совпадает с экспериментальными данными в пределах погрешности метода.

На рис. 4а показаны КЭВ для молекулярного и трех фрагментных ОИ фторарена **2**. Токи фрагментных анионов дают ясную картину наличия четырех резонансных состояний для фторарена **2**. Рассчитанные методом ТФП энергии резонансов формы показаны в виде вертикальных линий сверху спектра ДЗЭ молекулы **2**. Как видно, положения некоторых из которых близки к энергии наблюдаемых в спектре пиков ионов.

Наиболее интенсивный распад соответствует отрыву нафтильного радикала ($\text{C}_{10}\text{H}_7^\bullet$) с образованием фрагментного аниона $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7]^-$ ($m/z = 239$). Этот распад наблюдается в двух резонансах при энергиях около 2.7 эВ (плечо) и 4.1 эВ (пик). Правый фронт тока этого аниона явно содержит вклад от резонанса около 5.8 эВ. При этой энергии расположен максимум широкого пика сигнала в 5 раз меньшей интенсивности – образование фрагментного аниона $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{HF}]^-$ ($m/z = 219$). Можно предположить, что отрыв нафталинового заместителя и дегидрофторирова-

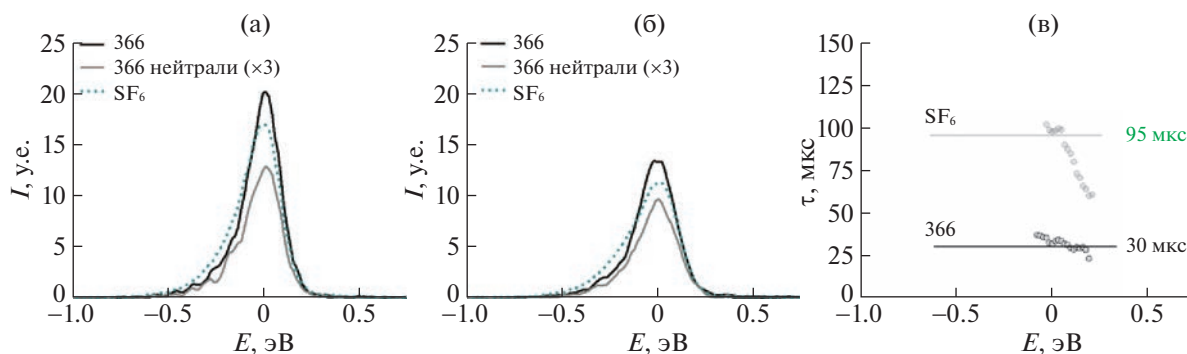


Рис. 3. Кривые эффективного выхода ионов M^- , нейтралей и SF_6^- (температура камеры ионизации 403 (а) и 423 К (б)), а также зависимость времени жизни молекулярных ОИ и SF_6^- (403 К) (в).

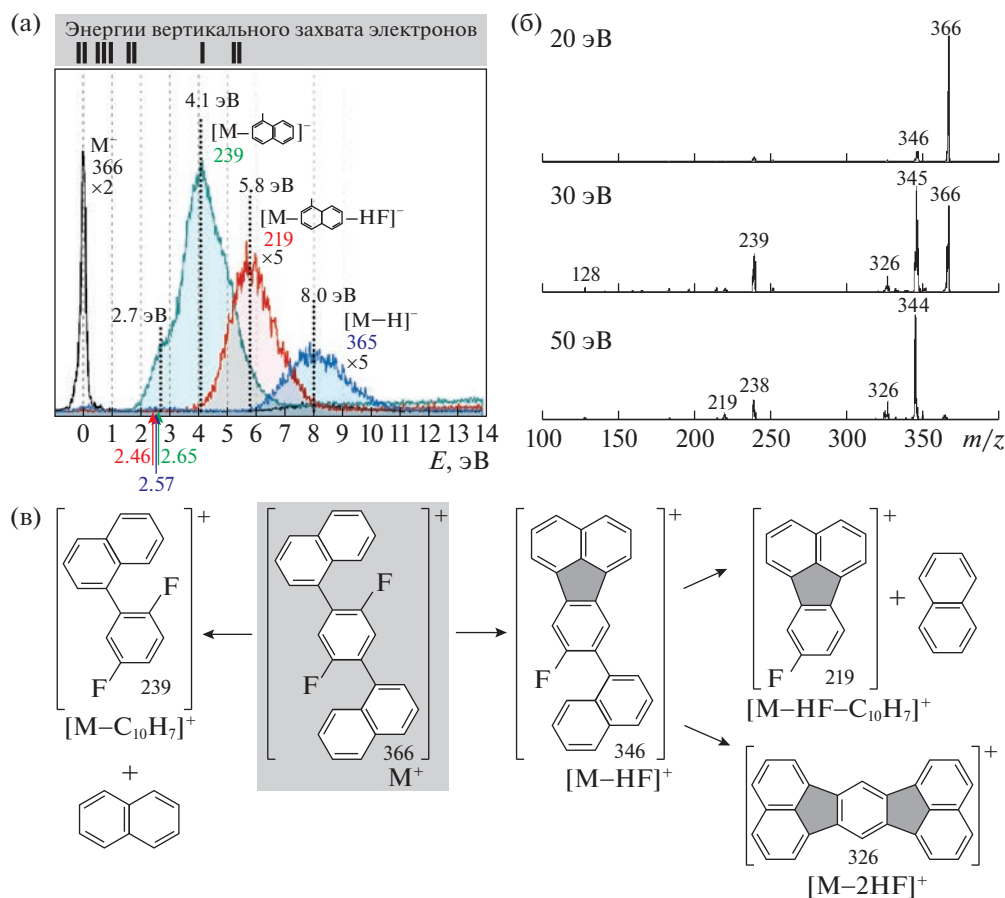


Рис. 4. КЭВ молекулярного и фрагментных ОИ для фторарена **2** (403 К) (а). Положения резонансов формы в сечении рассеяния электронов показаны линиями сверху, а стрелки снизу указывают на положение потенциалов появления соответствующих осколочных ионов (данные ТФП). Фрагментация положительных ионов фторарена **2** в результате столкновительной диссоциации (б). Предполагаемая схема процессов фрагментации положительных ионов **2**(в).

ние сопровождается замыканием пятичленного цикла с образованием электроноакцепторного флуорантенового остова. Следующий по интенсивности резонансный пик находится при энергии 8.0 эВ и соответствует диссоциации связи C—H с образованием фрагмента $[M-H]^-$ ($m/z = 365$).

Экспериментально наблюдаемые потенциалы появления фрагментных ОИ ионов $[M-C_{10}H_7]^-$, $[M-C_{10}H_7-HF]^-$ и $[M-H]^-$ заметно различаются по величине и составляют 1.8, 3.9 и 6.0 эВ соответственно. В то же время расчетные величины соответствующих порогов фрагментации почти неразличимы и составляют, соответственно, 2.65, 2.46 и 2.57 эВ. Поскольку каналы фрагментации определяются строением соответствующих резонансных метастабильных состояний, можно предположить, что более высокий потенциал появления $[M-C_{10}H_7-HF]^-$ в шкале времени нашего эксперимента связан с необходимостью образования более высоколежащих состояний с существенными разрыхляющими вкладами также и по

связям C—H и C—F. Тот факт, что отщепление одного лишь атома водорода происходит при еще более высокой энергии налетающих электронов, может указывать на то, что отрыв молекулы HF является кооперативным эффектом, где связь $H\cdots F$ образуется одновременно с разрывом связей C—H и C—F, понижая активационный барьер процесса. Согласно данным квантово-химического моделирования, наименьшей энергией диссоциации связи C—H в соединении **1** характеризуется отрыв атома водорода из дифторбензольного фрагмента.

В случае положительных ионов картина фрагментации меняется. Фрагментация положительных ионов соединения **2** была исследована методом tandemной масс-спектрометрии с использованием трехквadrupольного масс-спектрометра с химической ионизацией при атмосферном давлении (рис 4б). В масс-спектре соединения **2** в режиме отрицательных ионов полезного сигнала зафиксировано не было, а в режиме положительных ионов доминирует молекулярный ион. При

попадании молекулярных положительных ионов **2** в камеру столкновений фрагментация начинает регистрироваться с энергии столкновений от 20 эВ. Основной канал фрагментации — отрыв HF. Дальнейшее повышение энергии столкновения приводит к увеличению доли фрагментного иона, образованного отрывом одной или двух частиц HF, а также нафтильного радикала (рис. 4в). Это может служить дополнительным свидетельством кооперативности процесса отрыва HF в различных электронных и зарядовых состояниях соединения **2**, в результате чего барьер этого процесса, оказывается, вероятно, ниже барьера отрыва нафтильного радикала.

Оптические и электрохимические свойства. Оптические, флуоресцентные и электрохимические свойства полициклических ароматических углеводородов определяются строением их сопряженной π -системы. Ранее методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) были исследованы семейство полициклических ароматических углеводородов, содержащих как бензолоподобные, так и циклопентадиенильные фрагменты [7], а также индаценопицен [36, 44], родственный аценафто[1,2-*k*]флуорантену. Встраивание в углеродный скелет ПАУ циклопентадиенильных фрагментов приводит к увеличению акцепторных свойств на величину 0.3–0.7 эВ [7], причем наиболее значительный прирост электроакцепторных свойств происходит в случае периферического аннелирования циклопентадиенильных фрагментов.

Насколько нам известно, существует единственная работа [45], в которой исследованы электрохимические свойства аценафто[1,2-*k*]флуорантена. Однако в этой работе были использованы протонный растворитель сложного состава (смесь CH_2Cl_2 , трифторуксусной кислоты и ее ангидрида) и ДМФА, что затрудняет сравнение электрохимических свойств с родственными полиенами, изученными в более распространенных апротонных растворителях. В частности, первые потенциалы восстановления аценафто[1,2-*k*]флуорантена ($\text{C}_{26}\text{H}_{14}$, -1.54 В отн $\text{Fc}^{+/0}$) [45] и индаценопицена ($\text{C}_{26}\text{H}_{12}$, -1.95 В отн $\text{Fc}^{+/0}$) [44] имеют неожиданно большую разницу. Оба соединения образованы конденсацией нескольких бензолоподобных и двух циклопентадиенильных фрагментов, имеют сопряженную 26 π -систему, что должно обеспечивать близость в электроакцепторных свойствах. Наличие в литературе противоречивых данных заставило нас детально исследовать оптические, флуоресцентные и электрохимические свойства аценафто[1,2-*k*]флуорантена и сравнить их со свойствами родственных соединений.

Спектры поглощения соединений **1**, **1b** и **2** представлены на рис. 5. Спектр дифтординаф-

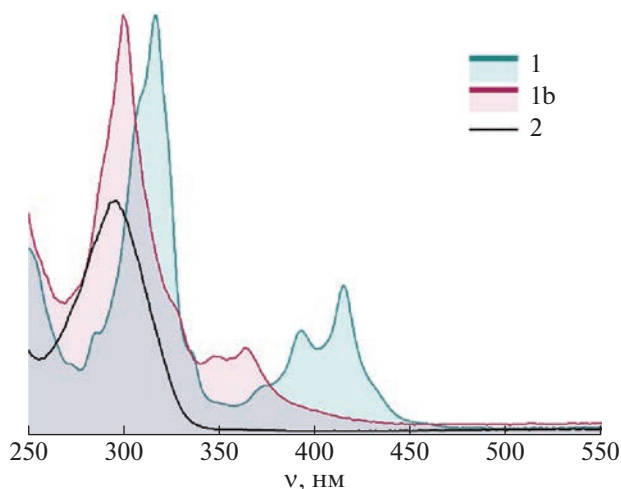


Рис. 5. Спектры поглощения соединений **1**, **1b** и **2** (CH_2Cl_2) в УФ- и видимом диапазонах.

тилбензола **2** имеет интенсивный широкий пик с максимумом при 296 нм в области, характерной для замещенных производных *n*-терфенила [46]. В спектре поглощения соединения **1b** присутствуют полосы при 368, 351 и 330 нм, характерные для флуорантенового ядра [45, 47]. Полосы поглощения в спектре аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** еще больше смещены в область больших длин волн с максимумами при 430, 412, 389, 372, 334, 315, 282 нм, что совпадает с литературными данными [45, 47, 48].

Для соединений **1** и **1b** были зарегистрированы спектры флуоресценции при возбуждении на длинах волн 402 и 355 нм, соответственно (рис. 6) и определены квантовые выходы флуоресценции (Φ_f , табл. 1). Полученные данные были интерпретированы с привлечением квантово-химического моделирования с помощью нестационарного метода теории функционала плотности в приближении линейного отклика (TD-DFT).

Согласно данным TD-PBE0, в соединении **1** состояние S_1 с энергией вертикального возбуждения около 2.9 эВ характеризуется небольшой силой перехода из основного состояния и не дает в зарегистрированном спектре разрешаемой полосы. Оно отвечает переходу ВЗМО–1-НВМО, однако при оптимизации его геометрии происходит перестановка близких по энергии верхних занятых орбиталей, и исходная орбиталь становится ВЗМО (рис. 6). Это состояние отвечает за флуоресценцию соединения **1** с квантовым выходом 0.21. Спектр флуоресценции показывает присутствие слегка разрешимой колебательной прогрессии, и рассчитанная вертикальная энергия испускания около 2.3 эВ хорошо согласуется со спектральными данными. Расчетная

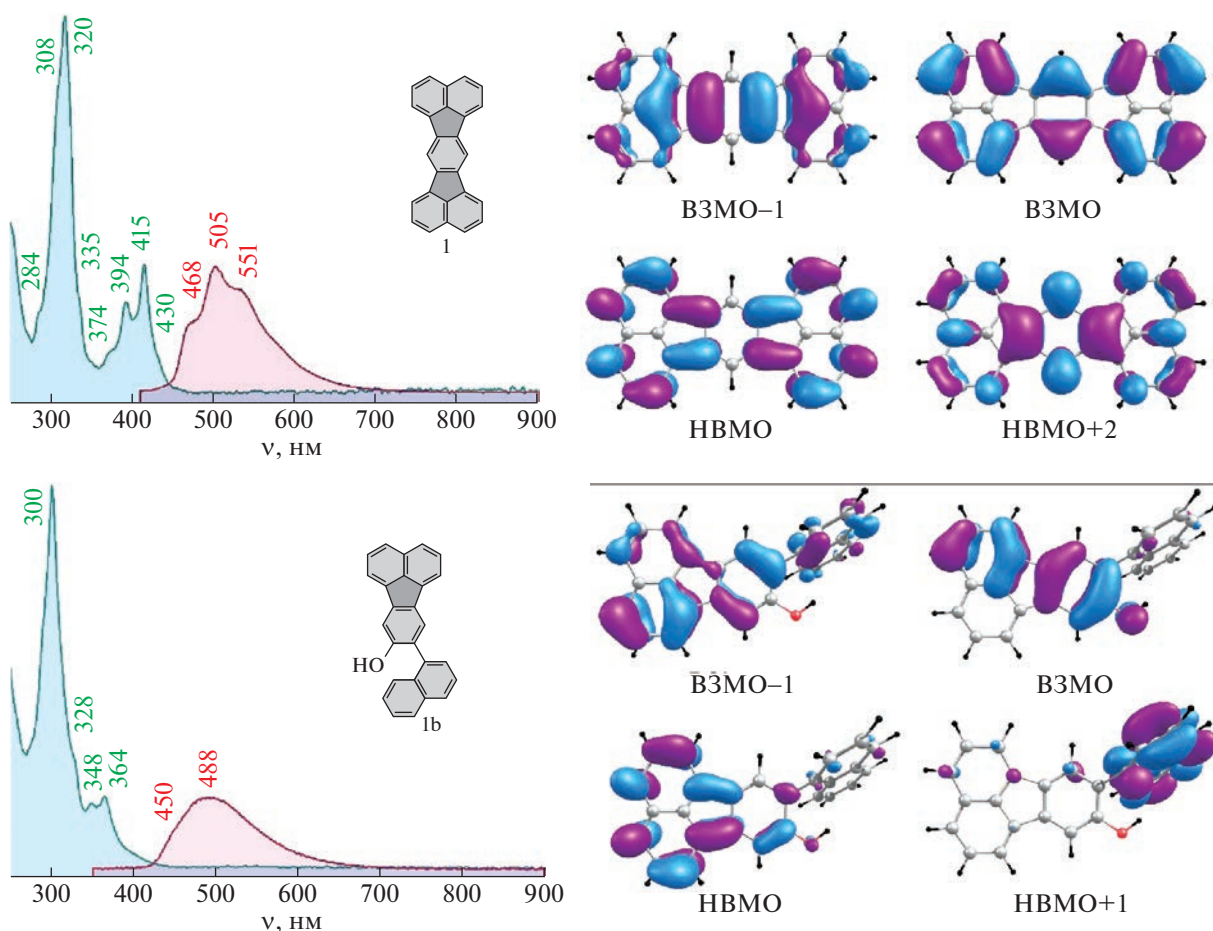


Рис. 6. Спектры поглощения и флуоресценции соединений **1** (сверху) и **1b** (снизу) в CH_2Cl_2 ; распределение молекулярных орбиталей (PBE0/def2-TZVPP).

оценка волнового числа 0–0-перехода составляет 20978 см^{-1} (табл. 1).

Первая интенсивная полоса поглощения в соединении **1** с частично разрешенной колебательной структурой связана с состоянием S_2 , порождаемым переходом ВЗМО–НВМО. Его расчетная

энергия 3.1 эВ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Следующая, более интенсивная полоса поглощения в районе 320 нм относится, видимо, к переходу ВЗМО–1–НВМО+2, порождающему состояние S_8 . Таким образом, в соединении **1** присутствует целый ряд низколе-

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные данные электронных переходов в спектрах поглощения и флуоресценции

Соединение	Эксперимент ^a				TD-DFT-расчет ^b		
	λ , нм			Φ_f	λ_{abs} , нм (S_i, f_{0i})	λ_{em} , нм (f_{0i})	0–0-переход, см^{-1}
	λ_{ex}	λ_{abs}	λ_{em}				
1	402	415	505	0.21	398 (S_2 , 0.42)	534 (0.01)	20978
1b	355	368	488	0.09	343 (S_2 , 0.14); 331 (S_3 , 0.19)	506 (0.02)	22729

^aПриведены длины волн возбуждения (λ_{ex}), максимума поглощения в длинноволновой области (λ_{abs}) и эмиссии (λ_{em}), а также квантовый выход флуоресценции (Φ_f).

^bУказаны рассчитанные методом TD-DFT (PBE0/def2-TZVPP) длины волн электронных переходов поглощения (λ_{abs}) и флуоресценции (λ_{em}), а также соответствующие им возбужденные состояния (S_i) и силы переходов (f_{0i}).

жащих электронных состояний, практически не проявляющихся в спектрах.

Соединение **1b** характеризуется нарушением сопряжения между нафтильным и гидроксильным флуорантеновым фрагментами вследствие стерических факторов. Поэтому граничные состояния в данном соединении, как правило, преимущественно локализованы на каком-то одном из этих фрагментов. Как и в соединении **1**, состояние S_1 , расположенное по расчетным данным около 3.2 эВ и связанное с возбуждением ВЗМО–НВМО в флуорантеновой части молекулы, характеризуется малоинтенсивным переходом, неразличимым в зарегистрированном спектре поглощения. Спектр флуоресценции **1b** является бесструктурным, и рассчитанная вертикальная энергия испускания 2.45 эВ также неплохо согласуется с экспериментальными наблюдениями (рис. 6). Первая интенсивная полоса поглощения связана с близкорасположенными состояниями с расчетными энергиями вертикального возбуждения 3.6 и 3.75 эВ (табл. 1).

Электрохимические свойства аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1**, **1b** и его предшественника фторарена **2** были изучены методом циклической вольтамперометрии (рис. 7). В качестве растворителей для фонового электролита (*n*-Bu₄NBF₄) были использованы *орто*-дихлорбензол (*оДХБ*, часто используемый для электрохимических исследований малорастворимых ПАУ), а также пропиленкарбонат (PC), который позволил расширить окно доступных потенциалов до –3.5 В отн. Fc^{+/0}. Проверка одноэлектронного характера восстановления, а также оценка формальных потенциалов для необратимых редокс-процессов были выполнены методом полуинтегрирования [49]. Формальные потенциалы восстановления и окисления, а также пороговые потенциалы пиков приведены в табл. 2.

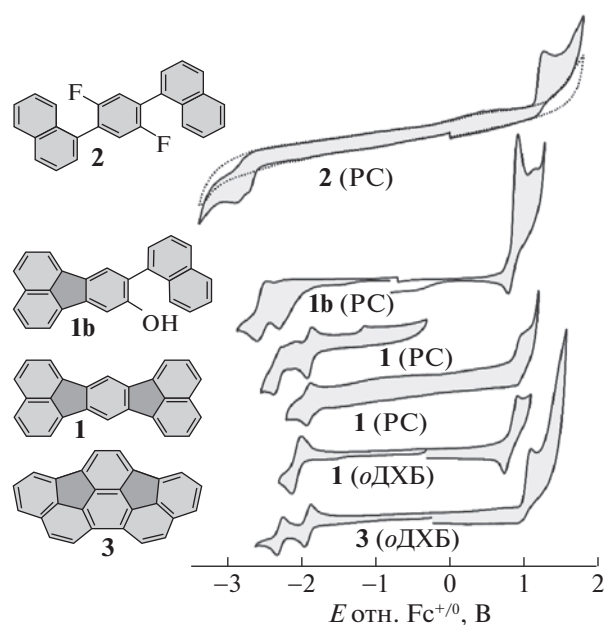


Рис. 7. Кривые ЦВА для аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1**, продукта частичной циклизации **1b** и фторарена **2** (кривая ЦВА для фонового электролита показана пунктирной линией; в скобках указаны использованные растворители – пропиленкарбонат (PC) или *орто*-дихлорбензол (*оДХБ*)). Для сравнения показана кривая ЦВА для индациенопицена (**3**) из работы [44].

Все величины даны относительно редокс-пары Fc^{+/0}, которую использовали в качестве внутреннего стандарта. Как было установлено, использование пропиленкарбоната вместо *оДХБ* смещает потенциалы пиков восстановления и окисления аценафто[1,2-*k*]флуорантена, измеренных относительно Fc^{+/0}, в область более положительных потенциалов на 0.14–0.16 В.

Таблица 2. Электрохимические свойства полиенов **1–3** и *орто*-дихлорбензола

Соединение	Растворитель	<i>E</i> vs Fc ^{+/0} /В			Ссылка
		0/+	0/–	–/2–	
1	<i>оДХБ</i>	+0.82 [+0.75]	–2.08 [–1.99]	–	н.р.
	PC	+0.96 [+0.88]	–1.92 [–1.85]	–2.36 [–2.30]	н.р.
	CH ₂ Cl ₂ /CF ₃ COOH/(CF ₃ CO) ₂ O	+0.94	–	–	[45]
	ДМФА	–	–1.54	–	[45]
1b	PC	+0.88 [+0.70]	–2.28 [–2.01]	–2.57	н.р.
2	PC	+1.22 [+1.15]	–2.67 [–2.60]	–2.80	н.р.
3	<i>оДХБ</i>	+1.09 [+0.98]	–1.95 [–1.85]	–2.33	[44]
<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	PC	–	–3.25 [–3.08]	–	н.р.

Примечание. ЦВА для указанных соединений (1.1–1.3 мМ) зарегистрированы на скорости развертки потенциала 100 мВ с^{–1}, Pt рабочий электрод, 0.1–0.2 М *n*-Bu₄NBF₄ в *оДХБ* или пропиленкарбонате (PC). Потенциалы определены методом полуинтегрирования [49]. Пороговые потенциалы (потенциалы точки отрыва) указаны в квадратных скобках; н.р. – настоящая работа.

Для корректного сопоставления электрохимических свойств аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** с родственными индациенопиценом (**3**) [44] были зарегистрированы кривые ЦВА для **1** в аналогичных условиях с использованием в качестве растворителя *o*ДХБ. Соединение **1** демонстрирует обратимое одноэлектронное восстановление при потенциале -2.08 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$. Окисление происходит при потенциале 0.82 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$, причем разность потенциалов анодного и катодного пиков (около 60 мВ) и близость к единице отношения анодного и катодного токов свидетельствует о квазиобратимом характере окисления **1**. Сравнение формальных потенциалов восстановления и окисления соединений **1** и **3** свидетельствуют о том, что соединение **1** является немного менее электрооакцепторным (пик восстановления смещен в область отрицательных потенциалов на 0.14 В) и легче окисляется (пик окисления смещен в область более положительных потенциалов на 0.27 В).

Электрохимическое поведение соединения **1** было исследовано в более широком окне потенциалов с использованием более полярного пропиленкарбоната в качестве растворителя. Обратимый пик одноэлектронного восстановления и необратимого окисления соединения **1** были обнаружены при схожих потенциалах. Сравнивая формальные потенциалы, зарегистрированные в *o*ДХБ и пропиленкарбонате (измеренные относительно $\text{Fc}^{+/0}$), можно обнаружить, что в пропиленкарбонате потенциалы смещаются в область более положительных величин на 0.14 – 0.16 В. Также была обнаружена вторая волна восстановления при потенциале -2.36 В, протекающая как необратимый процесс. Разница между первым и вторым потенциалами восстановления составляет 0.44 В, что типично для последовательных процессов одноэлектронного восстановления полиенов. После прохождения второго потенциала восстановления на обратном ходе сканирования потенциалов регистрируется необратимый пик окисления с потенциалом -1.20 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$, который, очевидно, обусловлен продуктами превращений **1**, происходящих при его восстановлении до дианиона.

В литературе сообщается об исследовании методом ЦВА электрохимических процессов и потенциалах окисления и восстановления аценафто[1,2-*k*]флуорантена [45]. Исследование процессов окисления было выполнено с использованием сложного растворителя состава $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ ($8 : 1.5 : 0.5$), а процессы восстановления были исследованы в растворе ДМФА, соответствующие формальные потенциалы приведены в табл. 2. Из сравнения этих данных с результатами настоящей работы видно, что потенциалы окисления **1** практически

совпадают (в пропиленкарбонате и смещены на 0.12 В в *o*ДХБ), а потенциалы восстановления значительно отличаются (на 0.4 – 0.5 В). Поскольку пропиленкарбонат и ДМФА являются высокополярными апротонными растворителями, которые в схожей мере стабилизируют анионы, причины такого расхождения остаются не ясны. Лучшая корреляция установленных в настоящей работе электрохимических потенциалов с потенциалами для родственных соединений позволяет рекомендовать измеренные потенциалы в качестве опорных величин.

При исследовании электрохимического поведения фторарена **2** методом ЦВА с использованием *o*ДХБ в качестве растворителя было обнаружено, что его первый потенциал восстановления лежит на границе доступного электрохимического окна потенциалов. Использование в качестве растворителя пропиленкарбоната позволило преодолеть эту проблему, расширив окно доступных потенциалов до -3.5 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$. В частности, был оценен потенциал необратимого восстановления *o*ДХБ (-3.25 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$). Кривая ЦВА для фторарена **2** в РС представлена на рис. 7. Восстановление фторарена **2** протекает через два последовательных необратимых процесса восстановления при потенциалах -2.67 и -2.80 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$ при скорости развертки 100 мВ с^{-1} . Отсутствие пиков реокисления свидетельствует о сопровождающих электронный перенос химических процессах, приводящих к образованию электрохимически неактивных частиц. Анодное окисление фторарена **2** протекает необратимо при потенциале $+1.22$ В отн. $\text{Fc}^{+/0}$.

Сравнивая электрохимические свойства аценафто[1,2-*k*]флуорантена **1** и его предшественника дифтординафтобензола **2**, можно обратить внимание на следующее. Первый и второй потенциалы восстановления **2** смещены в область более отрицательных потенциалов на 0.75 и 0.44 В относительно первого и второго пиков восстановления **1**, соответственно. Потенциал окисления **2**, напротив, смещен в сторону более положительных значений на 0.26 В относительно потенциала окисления **1**.

Методом ЦВА исследовано поведение частично циклизованного продукта **1b**, содержащего флуорантеновое ядро. Кривая ЦВА содержит два необратимых пика восстановления и один пик окисления (рис. 7). Первый потенциал восстановления (-2.28 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$) близок к потенциалу восстановления незамещенного флуорантена (около -2.3 В отн. $\text{Fc}^{+/0}$, ТГФ) [7] и по своей величине занимает промежуточное значение между потенциалами восстановления соединений **1** и **3**. Окисление **1b** происходит при пороговом потенциале на 0.4 В меньше, чем у незамещенного флуорантена, что, вероятно, связано с окислени-

Таблица 3. Электронные свойства исследованных соединений

Соединение	СЭ, эВ	E, эВ		E _g , эВ		
		ВЗМО	НВМО	ЕС	УФ/Вид	ТФП
1	1.17 ± 0.12 [1.26]	–5.85 [–5.99]	–3.11 [–2.30]	2.74	2.65	2.60 [3.70]
1b	– [0.86]	–5.80 [–5.92]	–3.09 [–1.89]	2.71	2.79	2.82 [4.03]
2	0.71 ± 0.07 [0.69]	–6.25 [–6.27]	–2.50 [–1.54]	3.75	3.65	– [4.73]
3	– [1.39]	–6.08 [–6.09]	–3.26 [–2.47]	2.83	2.43	– [3.62]

Примечание. В квадратных скобках указаны результаты квантово-химического моделирования на уровне ТФП, (PBE0/def2-TZVPP); СЭ — определены методом ДЗЭ, 403–423 К; E — энергии уровней граничных молекулярных орбиталей определены из пороговых потенциалов окисления (ВЗМО) и восстановления (НВМО); E_g — ширина энергетического зазора НВМО–ВЗМО, определенная из электрохимических данных (ЕС), края поглощения в оптических спектрах (УФ/Вид) и данных квантово-химического моделирования на уровне нестационарного метода ТФП (PBE0/def2-TZVPP).

ем гидроксогруппы в **1b**, повышающей электронную плотность в сопряженной системе благодаря сопряжению неподеленной электронной пары атома кислорода.

Используя массив экспериментальных и теоретических данных об электронных свойствах соединений **1–3** проведем сравнительный анализ их электронных свойств. В табл. 3 приведены данные о величине сродства к электрону соединений **1** и **2** (газовая фаза, метод ДЗЭ), а также энергии уровней ВЗМО и НВМО, ширины энергетического зазора НВМО–ВЗМО (методы ЦВА, оптической спектроскопии, а также оценка на уровне ТФП). Видно, что теоретически найденные величины СЭ, а также энергии уровня ВЗМО находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Соответственно, следует ожидать хорошего совпадения величины адиабатического сродства к электрону с теоретически предсказываемой для индаценопицена **3**. В то же самое время, квантово-химически рассчитанные методом ТФП уровни энергии НВМО и, соответственно, ширины зазора НВМО–ВЗМО систематически больше экспериментальных оценок на 0.8–1.2 эВ. Применение нестационарного метода ТФП позволяет получать ширины зазора НВМО–ВЗМО близкие к экспериментальным данным.

В ряду исследованных соединений край оптического поглощения систематически снижается по мере роста размера сопряженной π-системы. Данные величины находятся в хорошем согласии с шириной электрохимического зазора НВМО–ВЗМО, которые оказываются шире на 0.1 эВ.

Сродство к электрону возрастает на 0.5 эВ при переходе от дифтординафтилбензола **2**, в котором нафтильные заместители исключены из ароматического сопряжения с центральным бензольным фрагментом, к аценафто[1,2-*k*]флуорантену **1**, в котором завершено формирование 26πe-сопряженной системы, образованной несколькими бензолоподобными и двумя цикlopentadiенильными фрагментами. По сравнению с родствен-

ным индаценопиценом, аценафто[1,2-*k*]флуорантен является на 0.1 эВ менее электроноакцепторным и на 0.2 эВ легче окисляется, что свидетельствует о возможности его применения в качестве материала как с электронным, так и с дырочным типом проводимости.

ВЫВОДЫ

Тандемная циклизация 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола (**2**) при его дегидрофторировании на активированном γ-Al₂O₃ приводит к целевому продукту аценафто[1,2-*k*]флуорантену (**1**) с умеренными выходами и сопровождается процессами частичного гидролиза из-за остаточных гидроксильных групп на поверхности γ-Al₂O₃. В частности, был выделен и охарактеризован доминирующий среди побочных продуктов 9-(1-нафтил)флуорантен-8-ол (**1b**). В связи с этим, описанные в литературе подходы к активации γ-Al₂O₃ для дегидрофторирования фтораренов требуют дополнительной оптимизации с целью снижения доли поверхностных гидроксильных групп и увеличения числа льюисовских кислотных центров на γ-Al₂O₃.

Методом диссоциативного захвата электрона в газовой фазе была оценена энергетика процессов образования и распада анионов 1,4-ди(1-нафтил)-2,5-дифторбензола и аценафто[1,2-*k*]флуорантена. Из данных о временах жизни молекулярных отрицательных ионов изученных соединений была получена оценка сродства к электрону, составившая 0.71 ± 0.07 и 1.17 ± 0.12 эВ соответственно, с чем хорошо согласуются данные квантово-химического моделирования методом теории функционала плотности. Исследование закономерностей фрагментации ионов динафтилдифторбензола свидетельствуют о кооперативности процесса отрыва HF в различных электронных и зарядовых состояниях динафтилдифторбензола в результате чего барьер отрыва HF оказывается ниже барьера отрыва нафтильного радикала.

С привлечением нестационарного метода ТФП интерпретированы электронные переходы для соединений аценафто[1,2-*k*]флуорантена и 9-(1-нафтил)флуорантен-8-ола в оптических спектрах поглощения и флуоресценции. Методом циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства соединений **1**, **1b** и **2**, определены формальные потенциалы восстановления и окисления, на основании которых были оценены уровни граничных молекулярных орбиталей. Лучшая корреляция установленных в настоящей работе электрохимических потенциалов с потенциалами для родственных соединений позволяет рекомендовать измеренные потенциалы в качестве опорных величин.

Энергии граничных молекулярных орбиталей в ряду исследованных соединений закономерно меняются по мере увеличения размера сопряженной π -системы. Формирование 26 π -сопряженной системы в аценафто[1,2-*k*]флуорантене **1**, образованной несколькими бензолоподобными и двумя цикlopentadiенильными фрагментами, увеличивает сродство к электрону соединения на 0.5 эВ по сравнению с его предшественником ди-нафтилдифторбензолом **2**. По сравнению с родственным индацинопиценом (также обладающий 26 π -сопряженной системой и углеродным каркасом с двумя цикlopentadiенильными фрагментами), аценафто[1,2-*k*]флуорантен на 0.1 эВ менее электроноакцепторен и на 0.2 эВ легче окисляется, что свидетельствует о возможности его применения в качестве материала как с электронным, так и с дырочным типом проводимости.

Синтез целевых соединений, спектральные, электрохимические и флуоресцентные исследования выполнены в рамках проекта РФФИ № 20-03-00947А. Исследования соединений методом спектроскопии ДЗЭ, оценки сродства к электрону по измеренным временам автоотщепления и энергий резонансов формы выполнены при поддержке гранта РНФ № 19-13-00021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ostroverkhova O.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 22. P. 13279.
2. *Wang C., Dong H., Hu W. et al.* // Ibid. 2012. V. 112. № 4. P. 2208.
3. *Segawa Y., Ito H., Itami K.* // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1. № 1. P. 15002.
4. *Solà M.* // Front. Chem. 2013. V. 1. P. 22.
5. *Majewski M.A., Stepień M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 1. P. 86.
6. *Amsharov K.Yu., Kabdulov M.A., Jansen M.* // Ibid. 2012. V. 51. № 19. P. 4594.
7. *Koper C., Sarobe M., Jennekens L.W.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. № 2. P. 319.
8. *Lu R.-Q., Zheng Y.-Q., Zhou Y.-N. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 48. P. 20515.
9. *Akhmetov V., Feofanov M., Papaianina O. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 50. P. 11609.
10. *Gracheva S.V., Yankova T.S., Kosaya M.P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. № 4. P. 26998.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. 2008. V. A64. P. 112.
12. *Trasatti S.* // Pure Appl. Chem. 1988. V. 58. P. 955.
13. *Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E. et al.* // Adv. Mater. 2011. V. 23. № 20. P. 2367.
14. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. 163 с.
15. *Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Modelli A.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. № 18. P. 184301.
16. *Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B.* // Ibid. 1962. V. 37. № 4. P. 917.
17. *Пшеничный С.А., Асфандияров Н.Л., Воробьев А.С., Матейчик Ш.* // Успехи. физ. наук. 2022. Т. 192. С. 177 (*Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Vorob'ev A.S. et al.* // Phys.-Usp. 2022. V. 65. № 2. P. 163).
18. *Lorquet J.C.* // Mass Spectrom. Rev. 1994. V. 13. № 3. P. 233.
19. *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2015. V. 29. № 9. P. 910.
20. *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S. et al.* // Ibid. 2014. V. 28. № 14. P. 1580.
21. *Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А.* // Успехи. физ. наук. 2012. Т. 182. С. 1047 (*Makarov A.A., Malinovsky A.L., Ryabov E.A.* // Phys.-Usp. 2012. V. 55. № 10. P. 977).
22. *Chen E.S., Chen E.C.M.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2018. V. 32. № 7. P. 604.
23. *Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Pshenichnyuk S.A. et al.* // J. Chem. Phys. 2021. V. 155. № 24. P. 244302.
24. *Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Rakhmееv R.G. et al.* // J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena. 2022. V. 256. P. 147178.
25. *Schulz G.J.* // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. № 3. P. 378.
26. *Jordan K.D., Burrow P.D.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. № 3. P. 557.
27. *Scheer A.M., Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 36. P. 17751.
28. *Modelli A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 14. P. 2923.
29. *Adamo C., Barone V.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
30. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
31. *Granovsky A.A.* Firefly v. 8.2.0 (Formerly PC GAMESS), <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>. 2016.
32. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
33. *Vladimir A., Mikhail F., Amsharov K.* // RSC Adv. 2020. V. 10. № 18. P. 10879.
34. *Papaianina O., Amsharov K.Yu.* // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 7. P. 1505.
35. *Amsharov K.* // Phys. Status Solidi B. 2016. V. 253. № 12. P. 2473.

36. Bayer J., Herberger J., Holz L. *et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 72. P. 17546.
37. Papaianina O., Akhmetov V.A., Goryunkov A.A. *et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 17. P. 4834.
38. Prins R. // J. Catal. 2020. V. 392. P. 336.
39. Levin I., Brandon D. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 81. № 8. P. 1995.
40. Илленбергер Е., Смирнов Б.М. // Успехи. физ. наук. 1998. Т. 168. С. 731 (Illenberger E., Smirnov B.M. // Phys.-Usp. 1998. V. 41. № 7. P. 651).
41. Christophorou L.G. // Adv. Electron. Electron Phys. 1978. V. 46. P. 55.
42. Collins P.M., Christophorou L.G., Chaney E.L. *et al.* // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 4. № 10. P. 646.
43. Васильев Ю.В., Мазунов В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. С. 129 (Vasil'ev Yu.V., Mazunov V.A. // JETP Lett. 1990. V. 51. P. 144).
44. Spisak S.N., Li J., Rogachev A.Yu. *et al.* // Organometallics. 2016. V. 35. P. 3105.
45. Plummer B.F., Steffen I.K., Braley T.L. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 11542.
46. Berlman I. Handbook of fluorescence spectra of Aromatic Molecules. 2nd Edition. New York and London: Academic Press. 1971. P. 473.
47. Clar E., Stephen J.F. // Tetrahedron. 1964. V. 20. № 6. P. 1559.
48. Plummer B.F., Plummer J.M., Reese W.G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 31. P. 7470.
49. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. New York: Wiley, 2001. P. 833.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 66.081.6

АНАЛИЗ СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ АКТИВНОГО СЛОЯ МЕМБРАН
УАМ-50 И УАМ-100 В ПРОЦЕССЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПАВ

© 2023 г. С. И. Лазарев^{a,*}, Ю. М. Головин^a, И. В. Хорохорина^a, М. И. Михайлин^a,
Э. Ю. Яновская^b, К. К. Полянский^c

^aФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000, Россия

^bФедеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова"
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, 117997, Россия

^cВоронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, Воронеж, 394030, Россия

*e-mail: lazarev.sergey.1962@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2022 г.

После доработки 19.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Установлено, что доли относительных интегральных интенсивностей колебаний ОН-групп, отнесенных к внутримолекулярным Н-связям типа ОЗ–Н...О5, О2–Н...О6 и межмолекулярным – Н-связям типа О6–Н...О3 для воздушно-сухих образцов мембран УАМ-100 равны – 0.12, 0.1, 0.2, а для УАМ-50 – 0.12, 0.1, 0.19. Показано, увеличение интегральной интенсивности полосы поглощения гидроксильных $\nu(\text{ОН})$ с 9.55 до 10.3 рабочего образца мембраны УАМ-100 и уменьшения индекса симметрии до 0.75 объясняется окислением альдегидных групп при С1 пиранозного цикла до карбоксильных –СООН. Доказано, что доли межмолекулярных связей при О6–Н...О3 и внутримолекулярных Н-связей при ОЗ–Н...О5, О2–Н...О6, равны: 0.15, 0.09, 0.13, что свидетельствует не только о перестройке системы водородных связей, но и, возможно, об образовании слабых водородных связей между гидроксильными группами пиранозных циклов и молекулами осадочного слоя.

Ключевые слова: мембрана, ацетатцеллюлоза, ИК-спектры, осадочный слой, конформация, надмолекулярная структура, деградация $\beta(1-4)$

DOI: 10.31857/S0044453723070154, **EDN:** SLIMFE

Исследование структурной перестройки активного слоя полупроницаемых мембран является одной из актуальных задач наноиндустрии и мембранной технологии, так как в процессе ультрафильтрационного разделения на них действует высокое трансмембранное давление, что ведет к трансформации активного слоя мембраны. Известно, что полимерные ультрафильтрационные мембраны имеют анизотропную структуру и состоят из прочного поддерживающего слоя, на который нанесен активный разделяющий слой, обладающий селективно-проницаемыми свойствами [1, 2].

Авторы работы [3] в экспериментальных исследованиях исследовали процесс набухания полимерной мембраны Нафион методом ИК-спектроскопии. Экспериментальные исследования показали, что происходит переход исследуемого полимера из гидрофобного состояния в гидрофильное с изменяющимися особенностями мем-

браны, зависящими от ее вида предварительной обработки, физического состояния и размера. В работе [4] авторами получены ультрафильтрационные мембраны на основе интерполиэлектrolитных комплексов сульфатсодержащего ароматического сополиамида, сополимера акрилонитрила с N,N-демитил-N,N-диаллиламмонийхлоридом и поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида. Исследованы их структура и электроповерхностные свойства. Установлена связь способа проведения интерполимерной реакции, ее степени превращения в составе образующегося комплекса с характеристиками мембран. Значения электрокинетического потенциала мембранных образцов изменяется в интервале 35.2 ± 3.1 мВ. Авторы работы [5] методом ИК-спектроскопии исследовали графеновые мембраны. Показаны ИК-спектры диффузного отражения мембран, изготовленных с использованием графена, которые указывают на низкую дефектность однослой-

ной графитовой структуры, тогда как мембраны на основе оксида графена, помимо графеновых слоев, содержат аморфный углерод с sp^3 -гибридизованными атомами и кислородсодержащие функциональные группы. В работе [6] оценена набухаемость, толщина и их отношение к водопроницаемости четырех типов полиамидных мембран (SWC4+, ESPA, XLE и BW30) с помощью атомно-силовой микроскопии и ИК-спектроскопии. Выявлено, что эффективность водопроницаемости полиамидов зависит от набухания пленок. Исследованы пленки из регенерированной целлюлозы, которые подвергали окислению раствором ТЕМПО–NaBr–NaClO. Затем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено образование функциональных групп и оценено их влияние на адгезию при ламинировании тонкого слоя ($<10 \text{ мг/м}^2$) поливиниламина на целлюлозе, где найдена прямая зависимость между адгезией и содержанием альдегидных и полуацетальных групп в целлюлозе [7].

В [8] методом ИК-спектроскопии исследован механизм абсорбции фенилаланина формованной ионообменной мембраной (МК) со стирол-дивинилбензольной матрицей. Обобщение результатов исследований показало, что в основе сорбционного взаимодействия лежит сорбция по обмену ионов через протонирование. В работе [9] методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и спектроскопии протонного ядерного магнитного резонанса (^1H -ЯМР) оценивалось изготовление хлорметилированной нанофильтрационной мембраны PSF. Функциональность приготовленных мембран PSF в качестве нанофильтра была проанализирована путем создания ячейки периодического действия с перемешиванием и оценена по отношению к исходному раствору, содержащему различные концентрации ионов Sr(III) . Способом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в работе [10] авторами исследовался химический состав и структура наноразмерных полимерных покрытий, осажденных на поверхности трековых мембран. Анализ спектров показал различие электронной структуры и химического состояния углерода в исходных полимерах и осажденных покрытиях: для полимеров – химическое состояние углерода в составе связей C–C и C–H , для осажденных покрытий – в составе кислородсодержащих функциональных групп C–OH и C–OR . Для анализа ультрафильтрационных пористых мембран авторами работы [11] на основе методов сфокусированного ионного пучка и последовательной блочной сканирующей электронной микроскопии предложен новый алгоритм для оценки пористости и среднего размера пор в различных слоях, ортогональных и параллельных поверхности мембраны. В работе [12] показаны

данные по ФРП (функция радиального распределения), которые, в целом, иллюстрируют связь с геометрией структуры воздушно-сухих и водонасыщенных образцов. Сделан вывод, что проявление дополнительного пика с радиусами $r_3 = 6.18$ и $6.44 \text{ \AA}$ с небольшими координационными числами в водонасыщенных образцах свидетельствует о наличии атомов молекул воды в межплоскостном $d(hk0)$ пространстве. Установлено, что вода снижает рентгеновскую степень кристалличности на 26% в образце мембраны УАМ-50 и на 36% в мембране УАМ-100. Авторами работы [13] сделано предположение, что связанная и капиллярная вода в мембране не явно влияют на перенос воды и растворенного вещества. Молекулы воды сорбируются в кристаллические и аморфные области, образуя слой связанной воды, не обладающей растворяющей способностью. Образование прочных водородных связей с поверхностными ионами пор в аморфных областях и дефектах кристаллитов мембраны ведет, в той или иной степени, к нарушению надмолекулярной структуры полимерной мембраны.

Выполненный литературный обзор работ по исследованию структурных характеристик мембран и влиянию их на транспортные характеристики [1–13] показали, что спектроскопические методы являются современными методами для исследования структурной перестройки активного слоя ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран, обладающих селективно-проницаемыми свойствами. Поэтому целью работы является исследование структурной перестройки селективно-проницаемого (активного) слоя мембран УАМ-50 и УАМ-100 в процессе ультрафильтрационного разделения водных растворов, содержащих ПАВ, на основе ИК-спектроскопического метода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы ультрафильтрационные мембраны УАМ-50 и УАМ-100, промышленно выпускаемые в России: воздушно-сухие образцы и рабочие образцы, которые получали в баромембранной установке при разделении раствора, содержащего анионные поверхностно-активные вещества (лаурилсульфат натрия) [14]. Характеристики мембран приведены в табл. 1 [15]. Воздушно-сухие образцы хранили в темном эксикаторе. Рабочие образцы, полученные после воздействия трансмембранного давления, помещали в темный эксикатор.

Для исследования перестройки активного слоя исходных (воздушно-сухих) и рабочих образцов мембран использовался ИК-Фурье-спектрометр марки FT/IR-6200 (JASCO Corporation, Япония) с микроприставкой для нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спек-

Таблица 1. Характеристики исследуемых ультрафильтрационных мембран

Рабочие характеристики мембраны	Вид мембраны	
	УАМ-50	УАМ-100
Коэффициент задержания, %	98.5	95
Трансмембранное давление, МПа	0.15	0.15
Удельный выходной поток по воде, мл/(см ² мин)	0.002	0.01
Вещество активного слоя	ацетат-целлюлоза	ацетат-целлюлоза
Материал подложки мембраны	лавсан тканый	лавсан валяльный

тры регистрировали на спектрофотометре в диапазоне 4000–600 см⁻¹ с использованием микроприставки НПВО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые ИК-спектров НПВО представлены на рис. 1 и 2 в двух спектральных областях без исправлений за исключением частотной области от 2000 до 2500 см⁻¹, включающей поглощения CO₂. Диапазоны ИК-спектров были распределены в соответствии частотам колебаний атомов в ОН-группах (3000–3700 см⁻¹) и колебаниям СН-групп (2700–3000 см⁻¹) первой и второй, так называемой, области “отпечатка пальцев”, соответствующих различным колебаниям функциональных групп ацетата целлюлозы (900–1800 см⁻¹). При этом, из-за малой интенсивности полосы поглощения ОН-групп, диапазон ИК-спектров в интервале частот от 2700 до 3700 см⁻¹ представлен в увеличенном масштабе. Идентификацию характерных полос поглощения проводили на основе предыдущих исследований [2, 16, 17]. Поэтому, прежде чем проводить сравнительный анализ ИК-спектров НПВО, мы остановимся на качественном описании наблюдаемых изменений в спектрах. Прежде всего, обратим внимание на изменения формы полос поглощения валентных колебаний атомов гидроксильных групп в области частот 3000–3700 см⁻¹ исследуемых мембран. Для образца мембраны УАМ-50 контур более пологий с низкочастотной стороны и наблюдается резкий подъем в области высоких частот, а для мембраны УАМ-100 он значительно уширен с четко выраженной асимметрией. Максимумы полосы поглощения смещаются в высокочастотную область от 3367 до 3495 см⁻¹ на 128 см⁻¹ для УАМ-50 и с 3346 до 3419 см⁻¹ на 73 см⁻¹ — для УАМ-100 (рис. 1 и 2). Наблюдаются изменения поглощения характеристических полос в области 2900–2850 см⁻¹, отнесенных к валентным колебаниям атомов в С–Н-связях метильных, метиленовых и метинных групп при 2882, 2941 и 2881 см⁻¹, 2938 см⁻¹ для воздушно-сухих образцов мембран УАМ-50 и УАМ-100, а для рабочих образцов мем-

бран при 2892, 2938 см⁻¹; и 2861, 2923, 2958 см⁻¹ соответственно. Спектральная область “отпечатков пальцев” — 900–1800 см⁻¹ представлена полосами поглощения колебаний атомов карбонильной группы С=О ~ 1735–1742 см⁻¹, колебаниями С₁–О–С₄-групп (пиранозный мост ~1033–1339 см⁻¹), С–О–С-групп (ацетильный мост ~1222–1227 см⁻¹), деформационными колебаниями метильных $\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$ ~ 1368 см⁻¹ и метиленовых групп $\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ ~ 1430 см⁻¹. При этом ИК-спектры рабочих образцов мембран демонстрируют уменьшение интенсивности полос поглощения, вызванное загрязненностью поверхности осадочным продуктом: так для УАМ-50 на ~40%, а для УАМ-100 на ~65%.

При сравнении ИК-спектров НПВО исследуемых образцов мембран особый интерес представляют поглощения гидроксильных групп в области частот от 3000 до 3700 см⁻¹. Общепринято, что полоса поглощения валентных колебаний атомов гидроксильных групп ацетатцеллюлозных полимеров является комплексной и формируется водородными связями между незамещенными, статистически распределенными, гидроксильными группами у атомов С₆, С₂ и С₃ глюкопиранозных звеньев. Пиранозные звенья соединены гликозидными связями С₁–О–С₄, которые находятся в одной экваториальной плоскости кольца и гидроксильных групп [18, 19] по отношению к объемным (–ОСОСН₃) ацетильным группам. То есть, молекулы ацетатцеллюлозы (или их фрагменты-олигомеры) сохраняют цепочечную структуру, подобную молекуле целлюлозы, которые, за счет межцепочечных водородных связей свободных гидроксильных групп пиранозного кольца формируют плоскую текстуру полимера. Следовательно, факторы влияющие на спектральный профиль полосы поглощения валентных колебаний атомов ОН-групп, потенциально можно выявить, определив: 1) индексы симметрии; 2) относительные интегральные интенсивности в области частот 3000–3700 см⁻¹; 3) интегральные интенсивности полосы в интервале частот: 3340–3375, 3410–3460 см⁻¹; 3230–3310 см⁻¹, отвечающих за внутримолекулярные Н-связи ти-

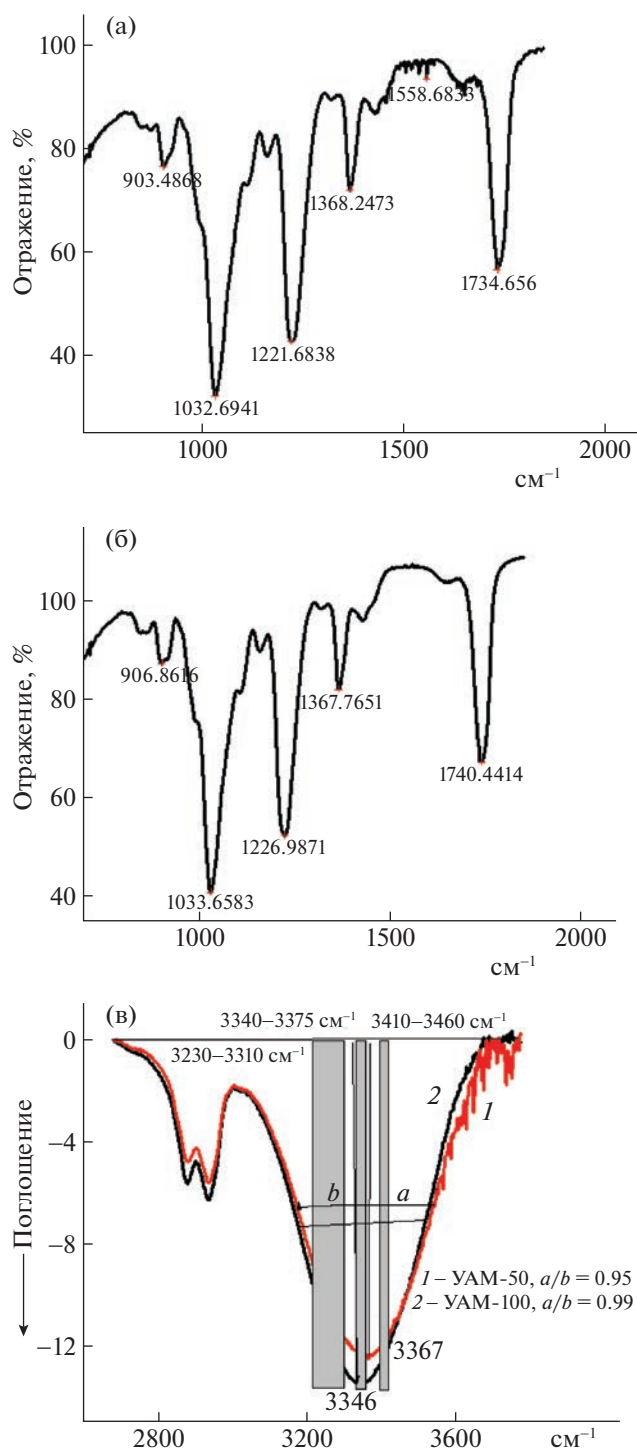


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения от поверхности воздушно-сухих образцов ацетатцеллюлозных мембран: а – YAM-50; б – YAM-100; в – совместный график мембран YAM-50 (1) и YAM-100 (2) для ОН-групп.

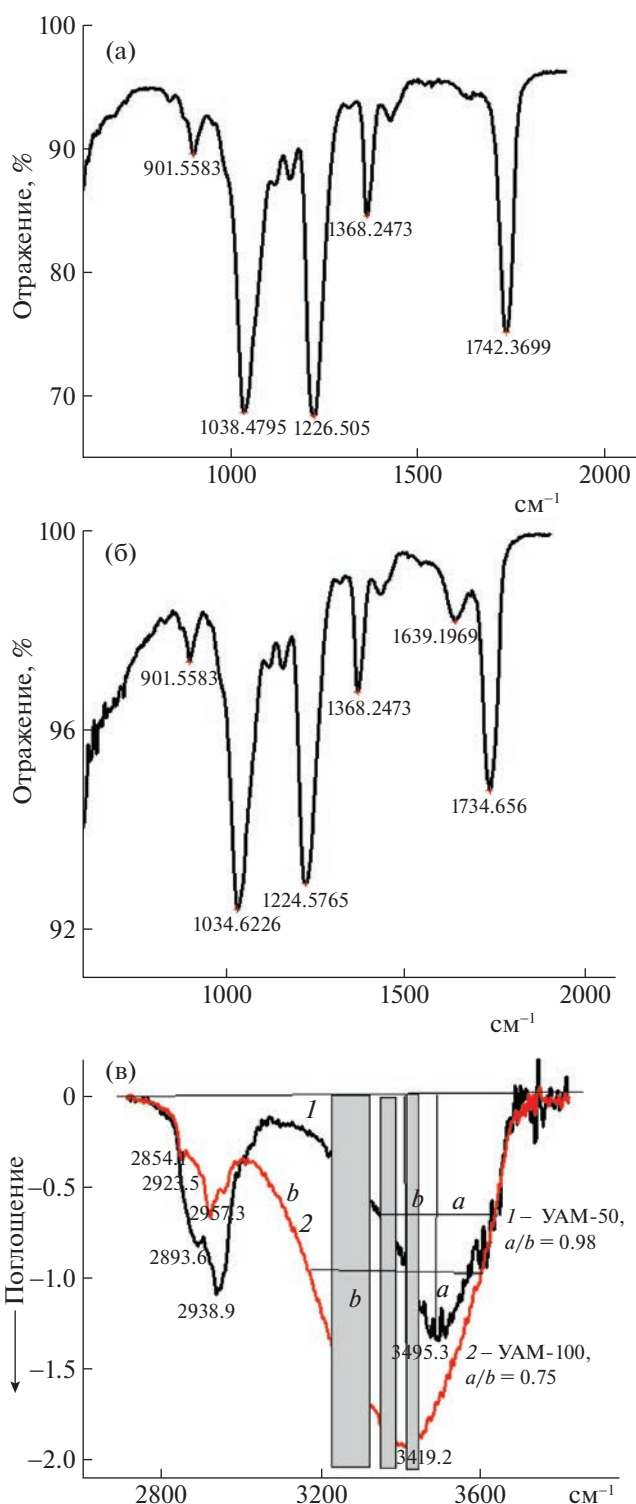


Рис. 2. ИК-спектры диффузного отражения от поверхности рабочих образцов ацетатцеллюлозных мембран: а – YAM-50; б – YAM-100; в – совместный график мембран YAM-50 (1) и YAM-100 (2) для ОН-групп.

па ОЗ–Н...О5, О2–Н...О6, и межмолекулярные (межцепочечные) Н-связи типа О6–Н...ОЗ (см. рис. 1, 2 с отмеченными участками). Рассчитан-

ные величины представлены в табл. 2. Анализ ИК-спектров НПВО в области “отпечатков пальцев” выполняли сравнением численных значе-

Таблица 2. Характерные параметры полос поглощения валентных колебаний ОН-групп

Тип и состояние мембраны	I	$\nu_{\max}$, см ⁻¹	X	α			
				O2–H...O6 ^I	O3–H...O5 ^{II}	O6–H...O3 ^{III}	$\Sigma_{\text{коэф}}$
УАМ-50 ¹	8.50	3367	0.95	0.12	0.10	0.19	0.41
УАМ-50 ²	1.40	3495	0.98	0.14	0.06	0.08	0.28
УАМ-100 ¹	9.55	3346	0.99	0.12	0.10	0.20	0.42
УАМ-100 ²	10.3	3419	0.75	0.13	0.09	0.15	0.37

Примечание: I – относительная интегральная интенсивность; X – индекс симметричности, оценивали по отношению полуширин полосы поглощения ОН-групп (a/ν), измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум полосы поглощения ОН-групп и базисной линии (a – со стороны больших волновых чисел, т.е. от 3650 см⁻¹ до максимума, ν – со стороны меньших волновых чисел от 3000 см⁻¹ до максимума); α – коэффициент (величина) относительных интенсивностей – отношение площади полосы поглощения, лежащей в интервале от 3460 до 3410 см⁻¹, к площади полосы поглощения ОН-группы в интервале от 3000 до 3650 см⁻¹; ^I – 3460–3410 см⁻¹ внутримолекулярные связи, ^{II} – 3375–3340 см⁻¹ внутримолекулярные связи, ^{III} – 3310–3230 см⁻¹ межмолекулярные связи; ¹ – воздушно-сухой образец исследуемой мембраны; ² – рабочий образец исследуемой мембраны.

Таблица 3. Частоты колебаний C₁–O–C₄–, C–O–C–, $\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ –, C=O-групп и относительные оптические плотности (D) соответствующих полос поглощения

Тип и состояние мембраны	$\nu_{\max}$, см ⁻¹	D_1	$\nu_{\max}$, см ⁻¹	D_2	$\nu_{\max}$, см ⁻¹	D_3	$\nu_{\max}$, см ⁻¹	D_4
УАМ-50 ¹	1032.7	3.27	1221.7	2.47	1429.9	0.45	1734.6	1.67
УАМ-50 ²	1038.5	2.33	1226.5	2.38	1430.9	0.3	1742.4	1.67
УАМ-100 ¹	1033.6	3.2	1226.9	2.3	1431.4	0.46	1740.4	1.5
УАМ-100 ²	1034.6	2.0	1224.6	2.05	1431.8	0.34	1734.6	1.5

Примечание: ¹ – воздушно-сухой образец исследуемой мембраны; ² – рабочий образец исследуемой мембраны;

$$D_1 = \frac{C_1-O-C_2}{1368 \text{ см}^{-1}}; D_2 = \frac{C-O-C}{1368 \text{ см}^{-1}}; D_3 = \frac{\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_2)}{1368 \text{ см}^{-1}}; D_4 = \frac{C=O}{1368 \text{ см}^{-1}}.$$

ний приведенных оптических плотностей полос поглощения валентных и деформационных колебаний $\nu\text{C=O}$, $\nu\text{C}_1\text{--O--C}_4$, $\nu\text{C--O--C}\cdots\delta_{\text{sim}}\text{CH}_2$ -групп. С целью минимизации погрешности, базисную линию устанавливали на уровне шкалы 100% отражения для всех полос в области от $\nu \approx 900 \text{ см}^{-1}$ до $\nu \approx 1800 \text{ см}^{-1}$. За внутренний стандарт была принята оптическая плотность (или интегральная интенсивность) полосы поглощения, соответствующая деформационным колебаниям $\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$, которая проявляется при $\nu = 1368 \text{ см}^{-1}$. Количественные данные представлены в табл. 3.

Из табл. 2 и рис. 1 и 2 видно, что форма полос поглощения валентных колебаний ОН-групп для образцов воздушно-сухих мембран достаточно симметрична: с индексом симметрии для УАМ-100–0.99, для УАМ-50–0.95. Максимальные частоты полос поглощения соответственно равны $\nu = 3346$ и 3366 см^{-1} , что указывает на преобладание водородных связей типа $3\text{H}\cdots\text{O5}$.

Доли интегральных интенсивностей участков полосы поглощения ОН-групп, отнесенных к внутримолекулярным (табл. 2) – O3–H $\cdots$ O5, O2–H $\cdots$ O6 и межмолекулярным Н-связям типа O6–H $\cdots$ O3 для мембраны УАМ-100 равны – 0.12, 0.1, 0.2, а для мембраны УАМ-50 – 0.12, 0.1, 0.19. Если подсчитать сумму долей ОН-групп, включенных в Н-связи, формирующие слоевую структуру, то она равна 0.42 для УАМ-100 и 0.41 для УАМ-50. То есть, оставшиеся 60% гидроксильных групп, можно утверждать, образуют иную (могут быть свободными), на наш взгляд, более слабую систему водородных связей на над- и внутримолекулярном уровнях структуры пленки. Не удивительно, этот факт может указывать и на соотношения аморфно-кристаллических фаз поверхностного слоя пленки. Таким образом, отмеченные спектральные признаки полосы поглощения ОН-групп, свидетельствуют о том, что структура ацетатцеллюлозного слоя нерабочих мембран имеет однородную текстуру [2, 20].

В ИК-спектре рабочего образца мембраны УАМ-50 максимум полосы поглощения ОН-групп смещается в высокочастотную область до $\nu = 3495 \text{ см}^{-1}$ (на 128 см^{-1}). Индекс симметрии практически не меняется и равен 0.98 (см. табл. 2). При этом увеличивается доля слабых Н-связей $\text{O2H}\cdots\text{O6}$ до 0.14, и уменьшается доля более сильных внутримолекулярных Н-связей $\text{O3H}\cdots\text{O5}$ до 0.06 (табл. 2). Поскольку данная связь играет доминирующую роль в образовании линейной формы целлюлозной цепи, то это является фактом конформационного изменения некоторых участков молекул вокруг $\text{C}_1\text{—O—C}_4$ -пиранозного мостика. Доля Н-связей $\text{O6H}\cdots\text{O3}$ уменьшилась с 0.19 до 0.08. Согласно работе [21], разрыв этой межмолекулярной связи происходит из-за нарушения одной из конформаций положения С6 и возможном образовании межслоевой Н-связи типа $\text{O6H}\cdots\text{O2}$. Суммарная доля водородных связей, которая в основном определяет форму полосы поглощения и ее индекс симметрии, уменьшилась с 41 до 28% по отношению к образцу воздушно-сухой мембраны. Кроме того, интегральная интенсивность полосы поглощения ОН-групп изменилась с 8.5 до 1.4 (на 83% меньше водородных связей), дополнительных полос поглощения в ИК-спектрах не обнаружено, что указывает, вероятнее всего, на частичную утилизацию ОН-групп пиранозного цикла в результате химического взаимодействия с молекулами осадочного слоя. Таким образом, анализ основных изменений наблюдаемых в области частот $3000\text{—}3700 \text{ см}^{-1}$, позволяет резюмировать, что в структуре активного слоя рабочего образца мембраны УАМ-50: а) произошло перераспределение системы водородных связей на над- и внутримолекулярном уровнях вследствие конформационных проявлений; б) сформирована однородная более рыхлая аморфно-кристаллическая текстура пленки; в) уменьшилось количество гидроксильных групп на поверхности за счет химического взаимодействия с молекулами осадочного продукта.

Для рабочего образца мембраны УАМ-100 максимум полосы валентных колебаний гидроксильных $\nu(\text{OH})$ сместился в область высоких частот с 3346 до 3419 см^{-1} (73 см^{-1}), соответствующих внутримолекулярным Н-связям типа $\text{O2H}\cdots\text{O6}$, доля которых незначительно увеличилась до 0.13, а доля Н-связей типа $\text{O3H}\cdots\text{O5}$ уменьшилась до 0.09, что предопределяет незначительную конформацию молекул. Уменьшение доли Н-связи типа $\text{O6H}\cdots\text{O3}$ с 0.2 до 0.15 свидетельствует об увеличении свободного межмолекулярного пространства (табл. 2). Оставшиеся 63% гидроксильных групп (могут не образовывать Н-связи, но увеличивают заряд поверхности) образуют систему слабых водородных связей между атомами кислорода пиранозных циклов и, возможно, мо-

лекулами осадочного слоя, на что указывает уменьшение индекса симметрии до 0.75. Изменения интегральной интенсивности полосы поглощения гидроксильных $\nu(\text{OH})$ с 9.55 до 10.3, нами объясняется окислением альдегидных групп при С1 пиранозного цикла до карбоксильных —COOH . Вследствие чего на ИК-спектре наблюдается заметное увеличение интенсивности полосы поглощения при 1639 см^{-1} , которая характерна для колебаний атомов C=O в карбоксильной группе (рис. 2).

Проведенный анализ полос поглощения ИК-спектров НПВО в области “отпечатков пальцев” позволил нам найти ключ к пониманию некоторых причин структурных превращений в ацетатной пленке. Из табл. 3 видно, что относительная плотность полосы поглощения колебаний атомов гликозидной связи $\text{—C}_1\text{—O—C}_4$ для рабочих образцов мембран УАМ-50 уменьшилась на $\approx 30\%$ (с 3.27 до 2.33), а для УАМ-100 на $\approx 37\%$ (с 3.2 до 2.0). В то же время, относительные оптические плотности полос поглощения отнесенных к C=O -, C—O—C -группам атомов остаются практически постоянными (табл. 3) с незначительными изменениями частот. Оптическая плотность деформационного симметричного колебания метиленовой группы $\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ в обоих образцах уменьшилась на $\approx 30\%$. Поскольку эта полоса относится к полосе кристалличности, то этот факт предполагает уменьшение кристалличности структуры в рабочих образцах мембран. Уменьшение оптической плотности полос поглощения атомов гликозидной связи свидетельствует о молекулярной деструкции (олигомеров) ацетатцеллюлозной пленки при эксплуатации УАМ-мембран. Известно, что химическая деструкция целлюлозы происходит через разрушение гликозидной связи с образованием оксоаниона под действием воды в присутствии кислотных катализаторов [22]. Таким образом, деструкцию можно проследить по увеличению нередуцирующего или редуцирующего звена макромолекул. Если расщепление гликозидной связи происходит со стороны С1 с образованием нередуцирующего, а со стороны С4 — редуцирующего звена, то за счет индуктивного эффекта происходит перенос заряда на молекулярные связи атомов ближайших к карбокатиону пиранозного звена могут быть затронуты —OH - или —COCH_3 -группы, частоты колебаний которых в ИК-спектрах должны меняться. Поэтому наибольший интерес представляет карбонильная группа C=O , чувствительная к окружающим функциональным группам [23]. Прежде всего отметим удивительный факт (табл. 3), что частота карбонильной группы ацетатных заместителей для рабочего образца мембраны УАМ-50 сместилась в область высоких частот на $\sim 7.8 \text{ см}^{-1}$, а для УАМ-100 в низкочастот-

ную область на $\sim 5.8 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что частота $\text{C}=\text{O}$ -группы зависит от положительного заряда на карбонильном атоме углерода, либо за счет индуктивного эффекта или за счет образования водородной связи при атаке нуклеофила на карбонильный атом кислорода. Следовательно, если принять частоту поглощения карбонильной группы за “репер”, то можно утверждать, что разрыв гликозидной связи в мембране УАМ-50 происходит со стороны С1 и образованием нередуцирующего звена с перераспределением положительного заряда на связи окружающих атомов. Поэтому незамещенная гидроксильная группа при С2 пиранозного цикла поляризуется в сторону кислорода, облегчая ионизацию протона выделяемого в воду, что уменьшает рН пермеата. Если при С2 есть ацетатный заместитель, то поляризация происходит в сторону кислорода ацетильного моста влияющего на карбонильный углерод как электроакцептор. При этом частота карбонильной группы увеличивается. Что касается мембраны - УАМ-100, то разрыв гликозидной связи происходит со стороны С4 с образованием редуцирующего открытого звена и альдегида $-\text{C}=\text{O}-\text{H}$ при С1 с последующим окислением до карбоксильной $\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{H}$ -группы, которая в ИК-спектре фиксируется полосой поглощения при 1639 см^{-1} . Смещение частоты поглощения карбонильной группы ацетатных заместителей в низкочастотную область на 5.8 см^{-1} и расщепление полосы поглощения $\text{C}-\text{H}$ -групп на три составляющих при $2861, 2923, 2958 \text{ см}^{-1}$, свидетельствует об образовании водородных связей между $\text{C}=\text{O}$ - и свободными OH -группами.

Проведенная нами интерпретация ИК-спектров рабочих и воздушносухих образцов мембран УАМ согласуется с данными по кислотно-щелочным показателям пермеата при изменяющемся воздействии трансмембранного давления (см. табл. 4). Где, в результате приложенного трансмембранного давления от 0.15 до 0.55 МПа, на мембране УАМ-50 пермеат от рН 6 с повышением давления смещался в более кислую сторону до рН 4.25, а на мембране УАМ-100 пермеат от рН 6 смещался в щелочную сторону до рН 7.2 [24].

Таким образом, выполненные исследования по анализу структурной перестройки активного слоя ультрафильтрационных мембран методом колебательной спектроскопии на воздушно-сухих образцах и образцах полученных в результате ультрафильтрационного разделения растворов, содержащих анионные поверхностно-активные вещества, позволяют сделать следующие выводы:

1) Смещение максимума полосы поглощения валентных колебаний OH -групп в рабочем образце мембраны УАМ-50 в область слабых H -связей типа $\text{O}_2\text{H} \dots \text{O}_6$ на 128 см^{-1} с практически не меняющимся индексом симметрии (0.98) свидетель-

Таблица 4. Изменение рН пермеата в зависимости от трансмембранного давления (p)

p , МПа	рН пермеата (исходный рН 6)	
	мембрана УАМ-50	мембрана УАМ-100
1.5	4.75	6.70
2.5	4.55	6.95
3.5	4.40	7.10
4.5	4.35	7.15
5.5	4.25	7.20

ствует, что в структуре активного слоя рабочего образца мембраны УАМ-50 произошло перераспределение системы водородных связей на над- и внутримолекулярном уровнях вследствие конформационных проявлений, в результате чего сформирована однородная более рыхлая аморфно-кристаллическая текстура пленки, а уменьшение количества гидроксильных групп на поверхности вызвано взаимодействиями с молекулами осадочного продукта на химическом уровне.

2) Увеличение интегральной интенсивности полосы поглощения гидроксильных νOH с 9.55 до 10.3 рабочего образца мембраны УАМ-100 и уменьшения индекса симметрии до 0.75 объясняется окислением альдегидных групп при С1 пиранозного цикла до карбоксильных ($-\text{COOH}$); уменьшение индекса симметрии до 0.75 свидетельствует не только о перестройке системы водородных связей, но и, возможно, об образовании слабых водородных связей между гидроксильными группами пиранозных циклов и молекулами осадочного слоя.

3) Образование более рыхлой текстуры в активном слое рабочих образцов мембран УАМ-50 и УАМ-100 и взаимодействие OH -групп с молекулами осадочного слоя подтверждается и кислотно-щелочными показателями пермеата, где в результате действия трансмембранного давления на мембране УАМ-50 пермеат от рН 6 с повышением давления смещался в более кислую сторону до рН 4.25, а на мембране УАМ-100 пермеат от рН 6 смещался в щелочную сторону до рН 7.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zuo K., Wang K., DuChanois R.M. et al. // Materials Today. 2021. V. 47. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.06.013>
2. Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Полянский К.К. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22. № 2. С. 190.
3. Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Кирьянова М.С. и др. // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. № 4. С. 472. <https://doi.org/0.21883/OS.2021.04.50777.241-20>

4. Смирнова Н.Н., Кутровская С.В. // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 2. С. 265.
5. Сейтжанова М.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 5. С. 494.
6. Drazević E., Kosutic K., Freger V. // Water Research. 2014. V. 49. P. 444.
7. Di Flavio J.-L., Pelton R., Leduc M. et al. // Cellulose. 2007. V. 14. № 3. P. 257.
8. Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Selemenov V.F. et al. // Rus. J. of Phys.Chem. A. 2019. V. 93. № 3. P. 542. <https://doi.org/10.1134/S0036024419030221>
9. Mahendran R., Bhattacharya P.K. // J. of Polymer Engineering. 2013. V. 33. № 4. P. 36.
10. Алтынов В.А., Кравец Л.И., Рогачев А.А., Ярмоленко М.А. // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № S2. С. 303. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.2s.303.311>
11. Sundaramoorthi G., Hadwiger M., Ben Romdhane M. et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. I. 12. P. 3689.
12. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Левин А.А. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 900.
13. Шиповская А.Б. Фазовый анализ систем эфир целлюлозы-мезофазогенный растворитель. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. С.: Ин-т, 2009. С. 41.
14. Lazarev S.I., Nagornov S.A., Kovalev S.V. et al. // J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2022. V. 16. № 1. P. 73.
15. <http://www.vladipor.ru/catalog/show/> (дата обращения: 08.02.2022).
16. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S. // J. of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 5. P. 835.
17. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и её производных. Минск: Наука и техника, 1964. 108 с.
18. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 298 с.
19. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
20. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
21. Jarvis M. // Nature. 2003. V. 426 (6967). P 611.
22. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие. СПб.: СПбГТУРП. 2014. Ч. 1. 53 с.
23. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. М. 1963. 590 с.
24. Лин Маунг Маунг. Разработка технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов методами нанофильтрации и ионного обмена: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Москва: Ин-т, 2018. 16 с.

РЕЗОНАНСНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ УРАЦИЛА, ЦИТОЗИНА И ИХ 5-МЕТИЛ- И 5-ГИДРОКСИМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ

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

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

*e-mail: LMSNI@anrb.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Исследованы электронно-индуцированные реакции с урацилом, тиминном, 5-гидроксиметилурацилом, цитозином, 5-метилцитозином и 5-гидроксиметилцитозином. Обнаружена идентичность процессов образования отрицательных ионов в исследованных объектах. Некоторые особенности формирования масс-спектров гидроксиметилпроизводных связаны с отрывом и разрушением заместителей. Определены сечения ионов $[M-H]^-$ в области энергий <3 эВ: для урацилов эти значения находятся в диапазоне $(1.1-2.6) \times 10^{-18}$ см², для цитозинов — в диапазоне $(3.6-5.0) \times 10^{-19}$ см².

Ключевые слова: масс-спектрометрия, резонансный захват электронов, отрицательные ионы, урацил, цитозин, тимин, 5-метилцитозин, 5-гидроксиметилурацил, 5-гидроксиметилцитозин

DOI: 10.31857/S004445372307018X, **EDN:** SLMRON

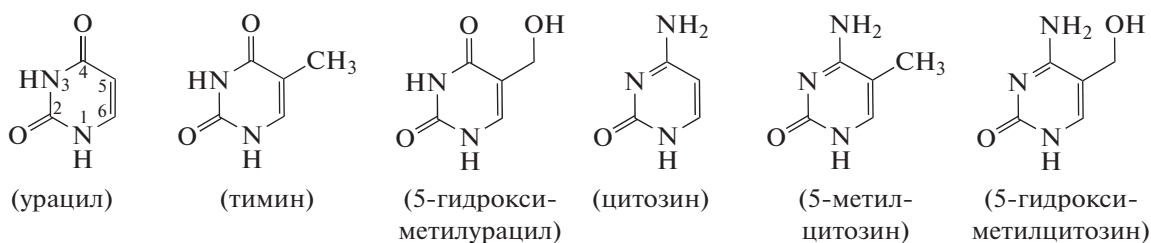
Некоторые азотистые основания входят в состав нуклеиновых кислот, поэтому процессы с участием отрицательных ионов из этих малых молекул представляют интерес для многих разделов биологии, медицины и т.д. Начиная с 2000 года исследования резонансных процессов образования отрицательных ионов (ОИ) из пуринов и пиримидинов [1–6] были связаны с выяснением роли вторичных процессов в живых организмах, происходящих в результате радиационного облучения. Регистрируемый в масс-спектрах интенсивный ион $[M-H]^-$ в области энергии <3 эВ рассматривался в контексте возможного процесса при взаимодействии вторичных электронов с РНК/ДНК с образованием чрезвычайно реакционного радикала водорода, могущего повредить живые клетки. Целью работ [7, 8] было выяснение механизмов действия галоген-урацилов (как возможных радиосенсибилизаторов) при лечении раковых опухолей посредством лучевой терапии. В [9] выявлялась связь процессов образования отрицательных ионов с антиоксидантными и антиоксическими свойствами некоторых производных аденина, входящих в класс цитокининов. В [10] исследовалась оротовая кислота, которая является витаминоподобным веществом, влияющим на обмен веществ и стимулирующим рост

живых организмов. Масс-спектры отрицательных ионов ксантина и его метилпроизводных регистрировались в [11].

Введение в молекулу оснований тяжелых атомов или групп изменяет электронную и пространственную структуру молекул, что влияет на формирование резонансных состояний молекулярных ионов и на их распад. В масс-спектрах галоген-урацилов были обнаружены интенсивные пики ионов нехарактерных для незамещенных оснований; похожая картина наблюдалась при исследовании других производных. В продолжение исследований электронно-индуцированных реакций в основаниях в настоящей работе изучались 5-гидроксиметилурацил, 5-метилцитозин и 5-гидроксиметилцитозин. Последние два объекта относятся к так называемым минорным основаниям и при замещении цитозина в ДНК влияют на активность генов. 5-гидроксиметилурацил — редкое пиримидиновое основание, входящее в состав ДНК мезокариот. Это соединение является иммуномодулятором клеточного и гуморального ответа и используется для лечения язвенной болезни желудка и при эрозивном поражении кишечника. Для сравнительного анализа также были получены масс-спектры отрицательных ионов урацила, тимина и цитозина. Целью настоящей работы являлось выяснение влияния 5-метил- и 5-гидроксиметил-замещения цитозина и урацила

на процессы образования отрицательных ионов в азотистых основаниях для прогнозирования возможных распадных процессов в ДНК и РНК, в

состав которых входят исследуемые молекулы, в условиях радиации. Ниже представлены структурные формулы исследуемых соединений:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент выполнен на магнитном масс-спектрометре МИ-1201В (СССР, 1987 г.). Прибор модифицирован для работы с отрицательными ионами [12], но при этом сохранена возможность работы с положительными ионами; блок-схема приведена в [13]. Электроны, эмитируемые катодом, проходят через камеру ионизации, где взаимодействуют с парами образцов, что приводит к образованию ионов. Последние извлекаются из камеры, формируются в пучок, ускоряются, масс-анализируются, регистрируются вторично-электронным умножителем с заземленным первым диодом. В области приемника ионов установлен дополнительный электрод, с помощью которого осуществляется отклонение заряженной компоненты ионного пучка в поперечном электрическом поле и регистрация нейтралей, образующихся выбросом электрона при пролете ионами второй бесполовой области [12]. Для калибровки шкалы электронной энергии использовали кривые выхода ионов SF_6^- из SF_6 (~0 эВ) и $[\text{M}-\text{H}]^-$ из CH_3COOH (~1.55 эВ, [14]). Методика определения сечения образования фрагментных ионов описана в [15].

Образцы исследованных соединений урацил (Uracil, 98%), тимин (Thymine, 99%), 5-гидроксиметилурацил (5-(Hydroxymethyl)uracil, 97%), цитозин (Cytosine, 97%), 5-метилцитозин (5-Methylcytosine, 99%), 5-гидроксиметилцитозин (4-Amino-5-(Hydroxymethyl)pyrimidin-2-ol, 95%) приобретены в Sigma/Aldrich Chemical Co и в ABCR. Исследуемый образец помещался на дно камеры ионизации, откуда происходило его испарение в результате нагрева. Экспериментальные условия регистрации масс-спектров пиримидинов (в том числе, кривых эффективного выхода ионов как функции от электронной энергии) приведены в подписях к рисункам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Резонансный захват электронов молекулами исследованных пиримидинов происходит в диапазоне энергии 0–14 эВ и приводит к образованию различных осколочных ионов, рис. 1–6. Для улучшения восприятия ключевых закономерностей по диссоциативному захвату электронов молекулами пиримидинов экспериментальные данные сведены в табл. 1. На рисунках не показаны ионы с $m/z = 26$, 16 и 1. Источником ионов H^- , NH_2^- и O^- являются вода и аммиак, присутствующие в образцах. Происхождение ионов CN^- требует специального доказательства, поскольку они образуются из всех азотсодержащих органических соединений. Вследствие чего кривые выхода этих ионов частично могут быть обусловлены примесями в образцах. Весь диапазон энергии мы условно разделили на две области, в которых зарегистрированы резонансные пики ионов: низкоэнергетическая (<4.5 эВ) и высокоэнергетическая (>4.5 эВ). Согласно результатам работ [1, 16] короткоживущие молекулярные ионы в области энергии менее 4.5 эВ образуются посредством одностичных резонансов. Следовательно, в области энергии электронного возбуждения молекул (>4.5 эВ [17]) основным механизмом электронного захвата является двухчастичный резонанс. Распад молекулярных ионов в низкоэнергетической области осуществляется по меньшему числу каналов, чем в остальных областях энергии, но с большей интенсивностью, благодаря ионам $[\text{M}-\text{H}]^-$. Другие каналы фрагментации молекулярных ионов обусловлены разрывом связей в цикле, а в гидроксиметилпроизводных – также разрушением заместителей.

В ранних исследованиях электронно-индуцированных реакций в азотистых основаниях наиболее полные масс-спектры отрицательных ионов урацила, тимина и цитозина были получены в [2, 3]. В дополнении к экспериментальным данным из этих работ мы обнаружили несколько новых малоинтенсивных ионов благодаря повы-

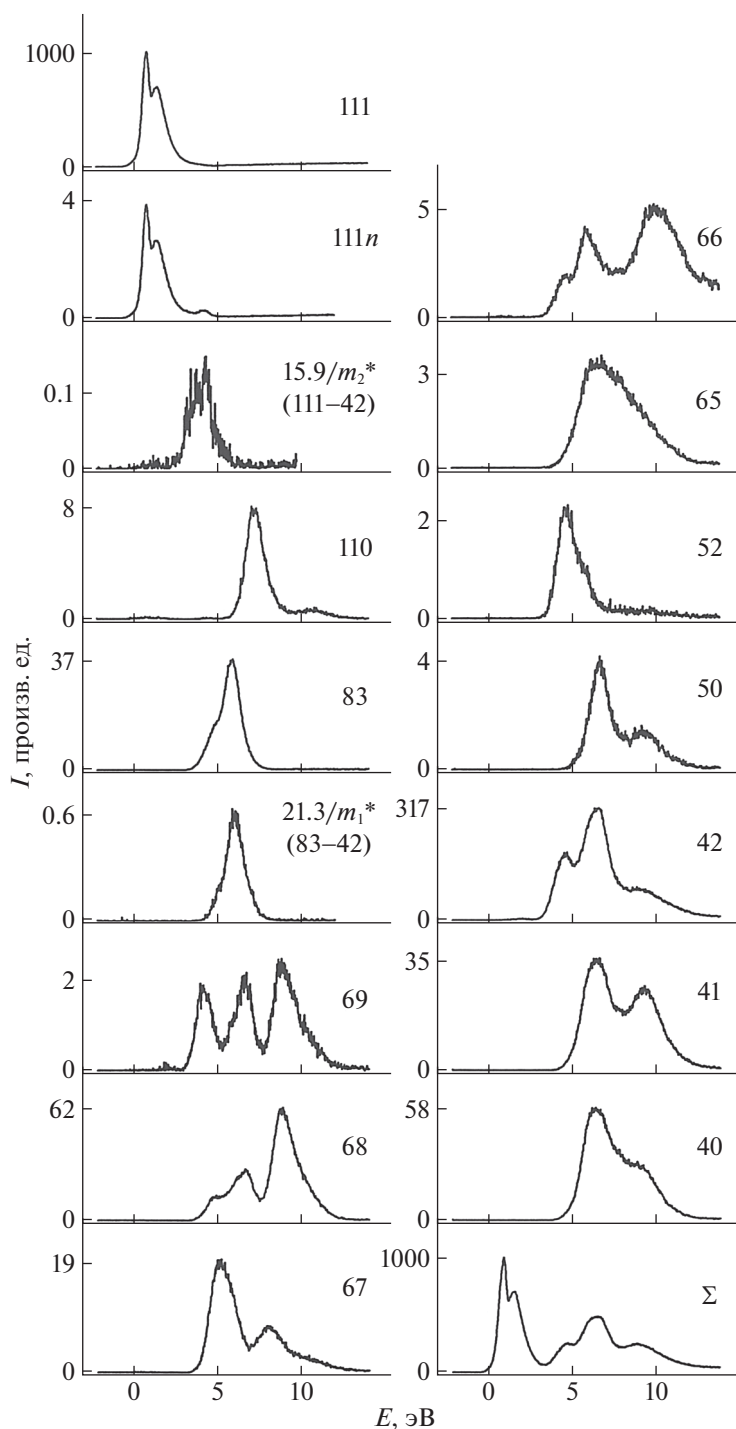


Рис. 1. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из урацила. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с m/z 111 электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 111n); на панели со значком “Σ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Кривая выхода ионов с $m/z = 69$ в диапазоне энергии 8–12 эВ обусловлена изотопным пиком от ионов с $m/z = 68$. Интенсивности всех ионов нормированы к интенсивности ионов с $m/z = 111$ при 1.0 эВ принятой за 1000 единиц и соответствующей сечению образования $2.6 \times 10^{-18} \text{ см}^2$. Получено при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.46 \text{ эВ}$, температура камеры ионизации $T \sim 121^\circ\text{C}$.

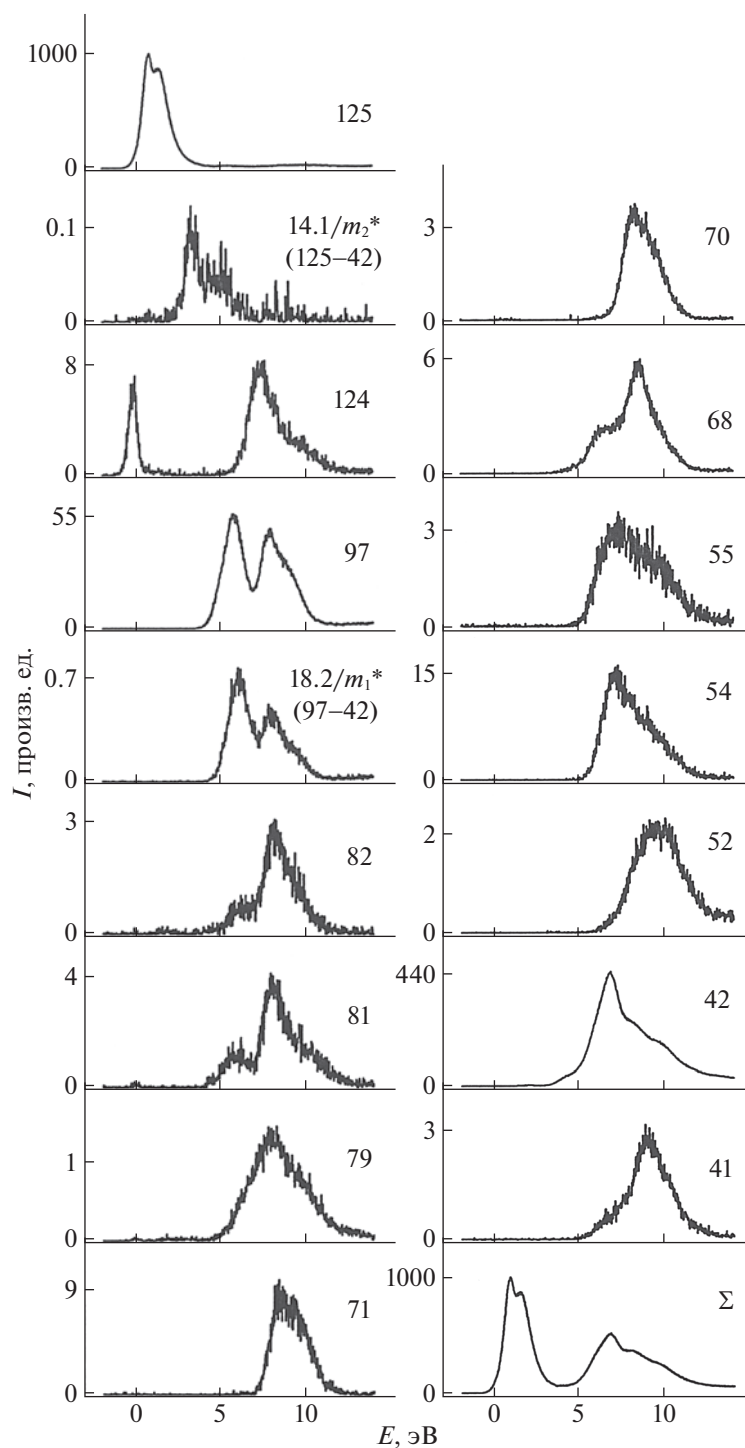


Рис. 2. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из тимина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов; на панели со знаком “ Σ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Интенсивности всех ионов нормированы к интенсивности ионов с $m/z = 125$ при 1.0 эВ принятой за 1000 единиц и соответствующей сечению образования $1.1 \times 10^{-18} \text{ см}^2$. Получено при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.55 \text{ эВ}$, температура камеры ионизации $T \sim 119^\circ\text{C}$.

шенной чувствительности прибора. Последнее было достигнуто значительным увеличением интенсивности ионизирующих электронов за счет

ухудшения их разброса по энергии. Эти объекты эффективно образуют ионы $[\text{M}-\text{H}]^-$ в низкоэнергетической области, и, согласно результатам

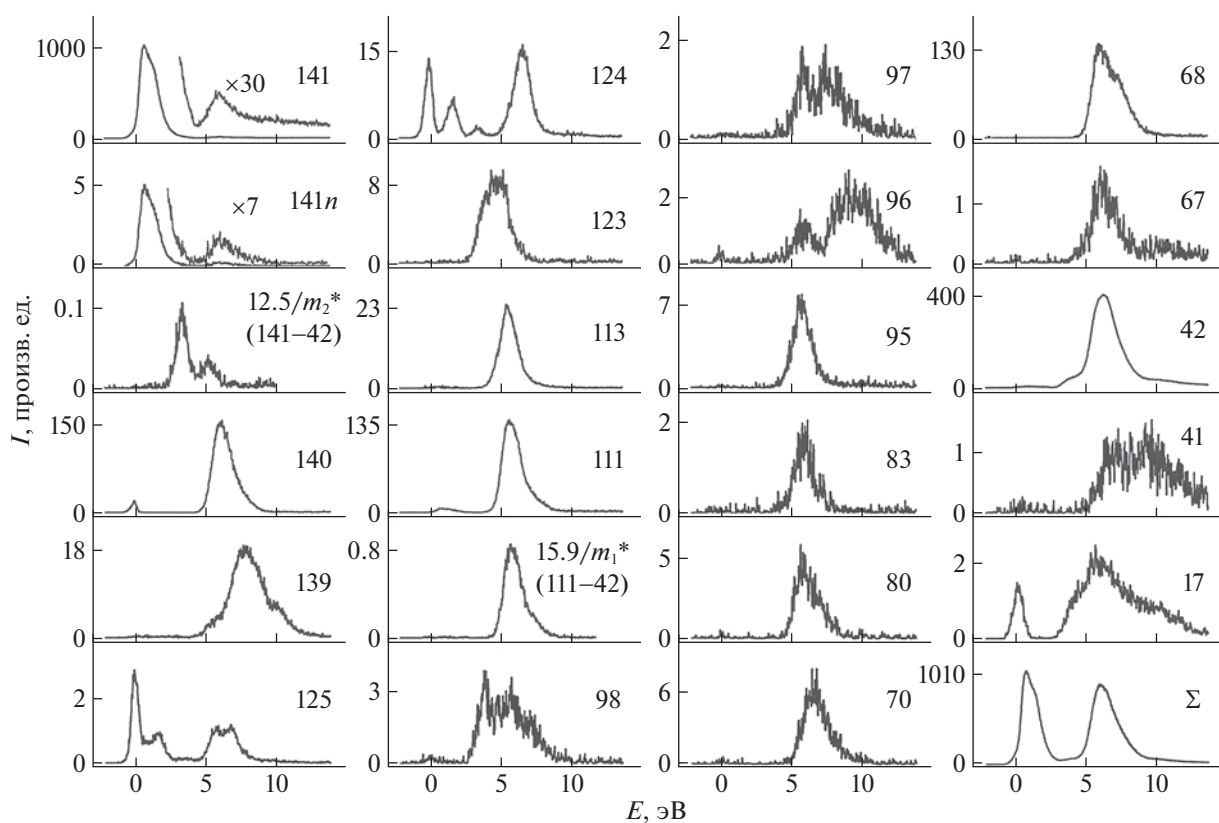


Рис. 3. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из 5-гидроксиметилурацила. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с $m/z = 141$ электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как $141n$); на панели со значком “ Σ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Кривая выхода ионов с $m/z = 125$ в диапазоне энергии ~ 6 – 9 эВ обусловлена изотопным пиком от ионов с $m/z = 124$. Интенсивности всех ионов нормированы к интенсивности ионов с $m/z = 141$ при 0.86 эВ принятой за 1000 единиц и соответствующей сечению образования 2×10^{-18} см². Получено при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.48$ эВ, температура камеры ионизации $T \sim 124^\circ\text{C}$.

[2, 18], сечения ионов составляют 3×10^{-20} м² (урацил), 1.2×10^{-19} м² (тимин) и 2.3×10^{-20} м² (цитозин).

Полученные нами данные по сечениям этих ионов (см. подписи к рис. 1, 2, 4) существенно отличаются в меньшую сторону, причиной чего могут быть различия в методике измерений. Для ионов $[\text{M}-\text{H}]^-$ из 5-гидроксиметилурацила, 5-метилцитозина и 5-гидроксиметилцитозина также определены сечения (см. подписи к рис. 3, 5, 6). В области высоких энергий резонансные пики ионов $[\text{M}-\text{H}]^-$ в урациле и тимине слабо проявляются на фоне вторичных процессов. Об их существовании в урациле в диапазоне энергии 4–5 эВ свидетельствует лишь кривая эффективного выхода нейтралей $[\text{M}-\text{H}]^0$, которая обусловлена потерей ионами $[\text{M}-\text{H}]^-$ электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра (на рис. 1 отмечена как $111n$). В низкоэнергетической области они в точности повторяют кривую выхода ионов, но с интенсивностью на два порядка мень-

ше. Здесь ионы образуются вблизи порога, поэтому потеря электрона возможна лишь в результате столкновения ионов с молекулами собственного или остаточного атмосферного газа. В области высоких энергий соотношение интенсивностей пиков ионов и пиков их нейтралей отличается от такового в низкоэнергетической области и свидетельствует о том, что кроме “столкновительного процесса” происходит процесс спонтанного выброса электрона ионами, образовавшимися потерей различных типов Н-атомов. Такой же процесс зарегистрирован в 5-гидроксиметилурациле, цитозине и 5-метилцитозине (рис. 3–5). Об образовании ионов $[\text{M}-\text{H}]^-$ в тимине в области энергии выше 3 эВ указывает метастабильный пик с кажущейся массой ~ 14.1 m/z (рис. 2), свидетельствующий об их фрагментации в ионы OCN^- (42 m/z). Аналогичный метастабильный пик был зарегистрирован в масс-спектрах урацила (рис. 1) и 5-гидроксиметилурацила (рис. 3). Из-за малой интенсивности метастабильных пиков не представлялось возможным получить четкие рисунки

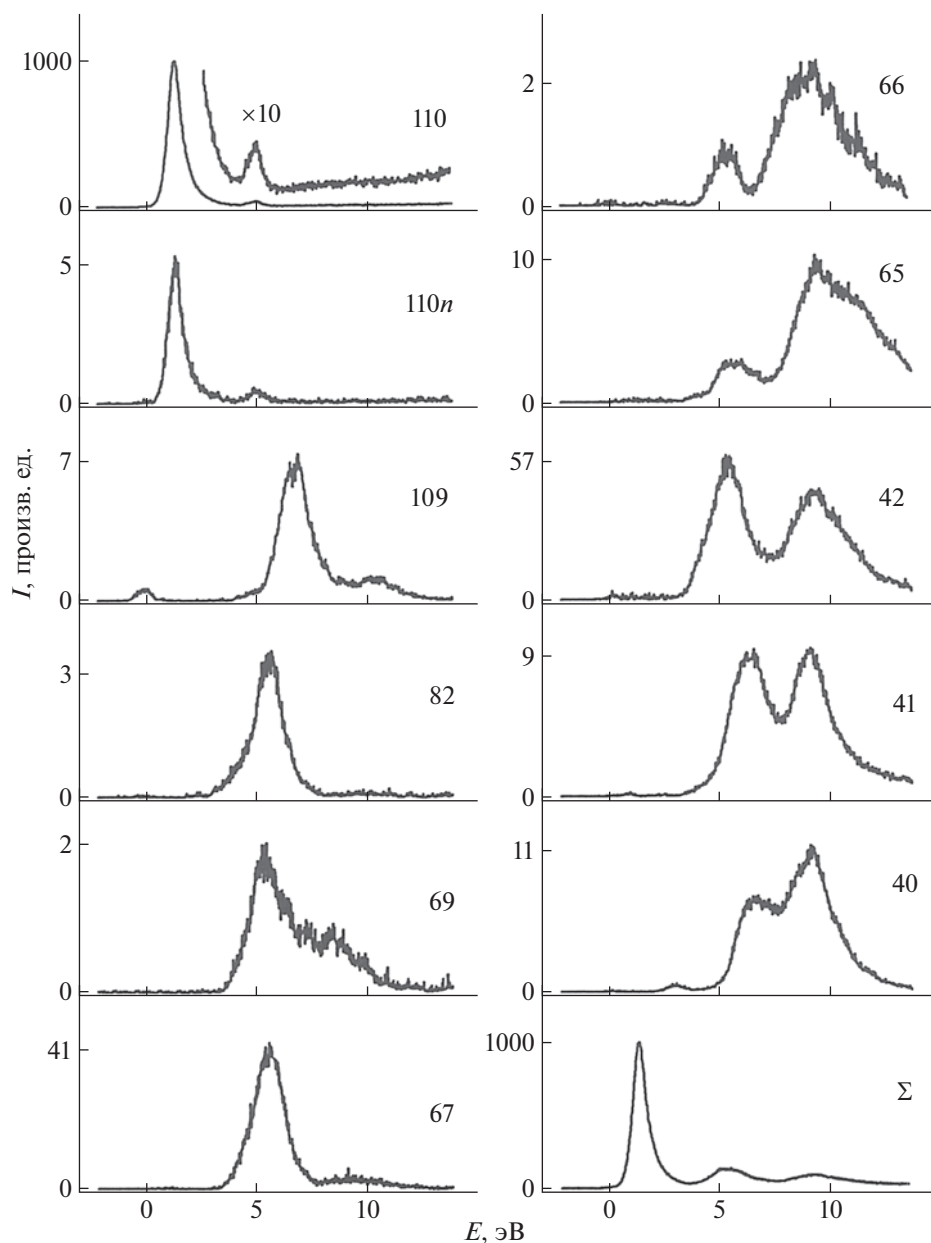


Рис. 4. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из цитозина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с $m/z = 110$ электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как $110n$); на панели со значком “ Σ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Интенсивности всех ионов нормированы к интенсивности ионов с $m/z = 110$ при 1.52 эВ принятой за 1000 единиц и соответствующей сечению образования $4.4 \times 10^{-19} \text{ см}^2$. Получено при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.48 \text{ эВ}$, температура камеры ионизации $T \sim 140^\circ\text{C}$.

участков масс-спектров в области распространности метастабильных пиков при фиксированной энергии электронов. Их кривые выхода в функции от энергии электронов удовлетворительного качества были получены за счет длительного накопления сигнала.

Ионы OCN^- эффективно образуются в высокоэнергетической области и вносят основной

вклад в полный ионный ток. В урацилах он составляет от 48% до 86%, а относительная интенсивность пиков этих ионов в масс-спектрах достигает 32–44%. Аналогичные данные для цитозина составляют 33–58% (вклад в полный ионный ток) и 6–10% (относительная интенсивность пиков в масс-спектрах). Это позволяет заключить, что в состав обсуждаемых ионов входит карбонильная группа преимущественно из поло-

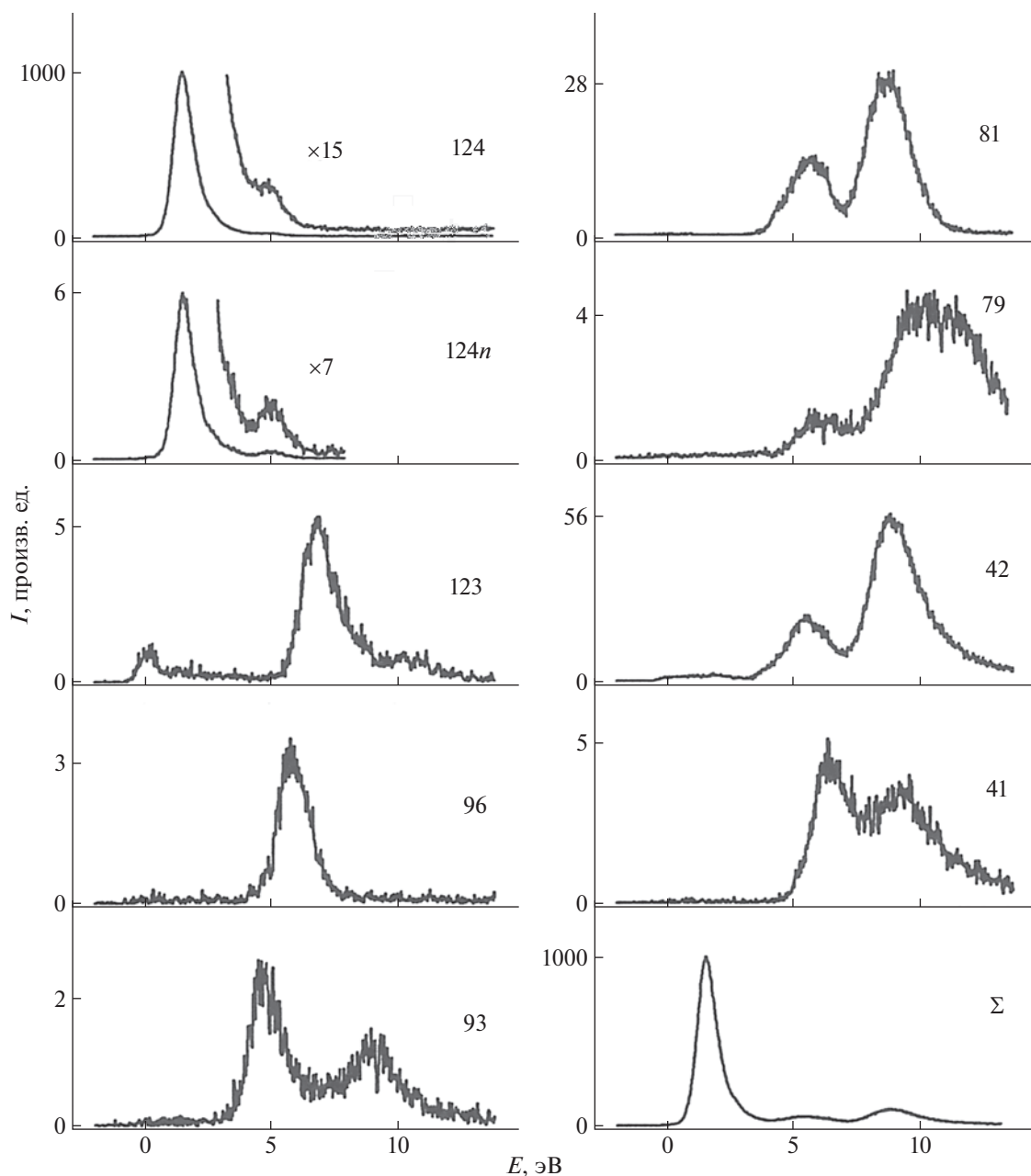


Рис. 5. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из 5-метилцитозина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов (кривая выхода нейтралей, обусловленная потерей ионами с $m/z = 124$ электронов во второй бесполовой области масс-спектрометра, отмечена как 124n); на панели со значком “Σ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Интенсивности всех ионов нормированы к интенсивности ионов с $m/z = 124$ при 1.6 эВ принятой за 1000 единиц и соответствующей сечению образования $3.6 \times 10^{-19} \text{ см}^2$. Получено при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.63 \text{ эВ}$, температура камеры ионизации $T \sim 160^\circ\text{C}$.

жения 4 цикла. Для ионов OCN^- родительскими ионами могут быть как молекулярные, так и осколочные ионы, о чем свидетельствуют метастабильные пики в масс-спектрах. Так в масс-спектре 5-гидроксиметилурацила метастабильный пик с кажущейся массой $\sim 15.9 \text{ } m/z$ указывает на их частичное образование из ионов $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^-$ (111 m/z), рис. 3, 7. А в масс-спектрах

урацила (рис. 1, 7) и тимина (рис. 2, 7) метастабильные пики с кажущимися массами $\sim 21.3 \text{ } m/z$ и $\sim 18.2 \text{ } m/z$ соответственно свидетельствуют о частичном образовании ионов OCN^- из ионов $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}]^-$ (83 m/z и 97 m/z соответственно).

Ионы $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}]^-$ образуются во всех исследованных объектах, но как и в случае ионов OCN^- относительная интенсивность их пиков в масс-

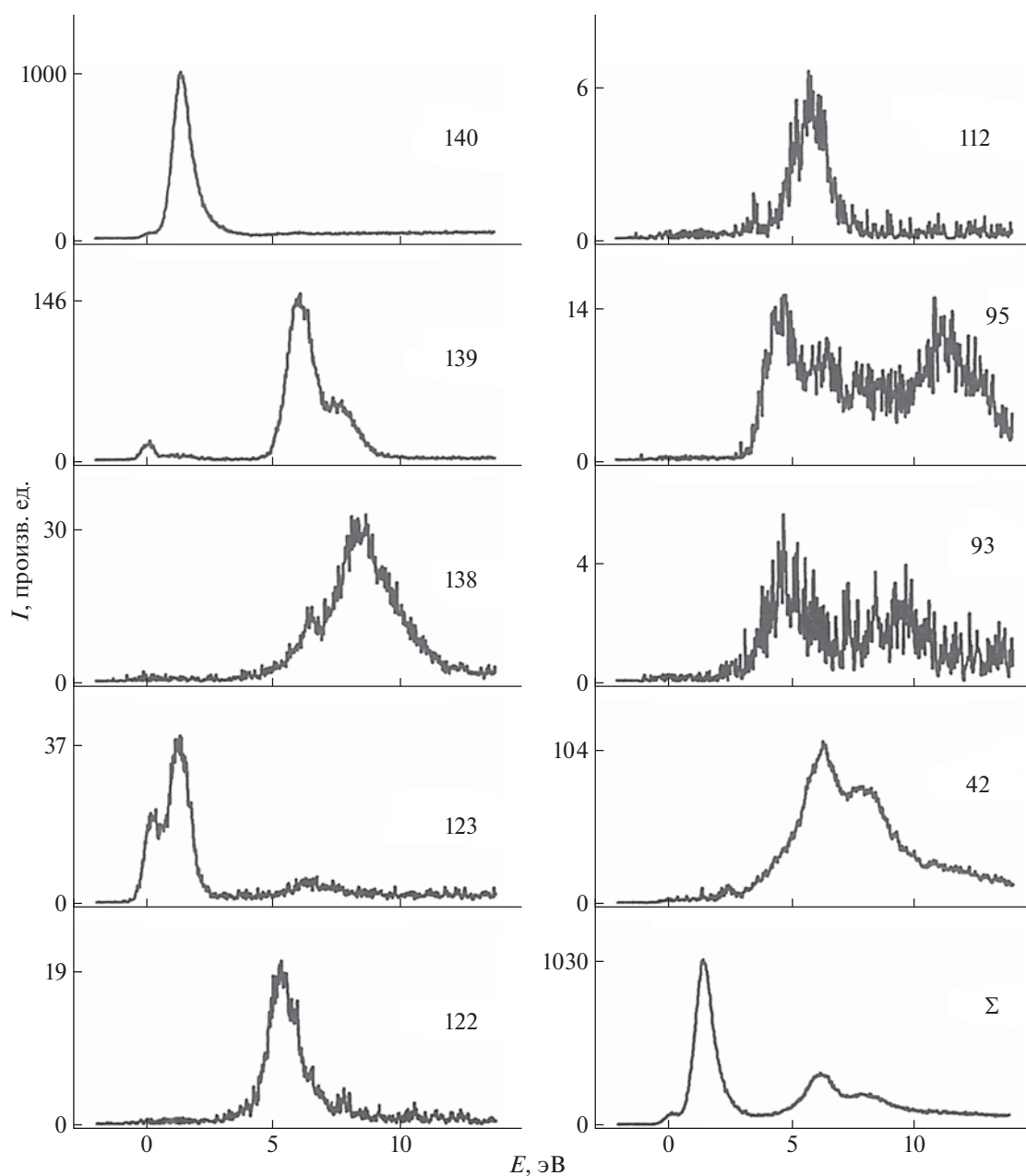


Рис. 6. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов в функции от электронной энергии из 5-гидроксиметилцитозина. На панелях справа указано массовое число (m/z) ионов; на панели со значком “ Σ ” приведен суммарный ток осколочных ионов. Интенсивности всех ионов нормированы к интенсивности ионов с $m/z = 140$ при 1.48 эВ принятой за 1000 единиц и соответствующей сечению образования $5 \times 10^{-19} \text{ см}^2$. Получено при условиях: разрешение по энергии электронов $\Delta E_{1/2} = 0.54 \text{ эВ}$, температура камеры ионизации $T \sim 197^\circ\text{C}$.

спектрах урацилов (2.3–5.5%) выше, чем таковая в цитозинах (0.3–0.5%). Вероятно, в этом процессе отрывается карбонильная группа преимущественно из положения 4 цикла.

При фрагментации молекулярных ионов вместе с Н-атомом могут отщепляться и другие атомы и группы атомов. Пики ионов $[\text{M}-2\text{H}]^-/[\text{M}-\text{H}_2]^-$ зарегистрированы в масс-спектрах всех об-

ъектов, но выброс трех атомов водорода (ионы $[\text{M}-\text{H}_2-\text{H}]^-$) характерен только для гидроксиметилпроизводных. Вероятно, источником дополнительно отрываемого Н-атома в последнем процессе является ОН-группа заместителя. Ионы $[\text{M}-\text{H}-\text{HNCO}]^-$ зарегистрированы только в урацилах, а в тимине и 5-гидроксиметилурациле дополнительно обнаружены аналоги этих ионов

Таблица 1. Энергии (эВ) максимумов кривых эффективного выхода характеристичных ионов пиримидинов

Ионы	Урацил	Тимин	5-Гидроксиметилурацил	Цитозин	5-Метилцитозин	5-Гидроксиметилцитозин
$[M-H]^-$	1/1.6/~4	1/1.6/~4/5.5	0.86/~1.5/6.1	1.52/5.16	1.6/~5	1.48/~6
$[M-2H]^-$	1/4.5/7.3/10.7	7.5/~10	6.2	~4.6/6.9/~9/10.5	6.9/10.5	6.2/~7.9
$[M-3H]^-$			~5.5/7.9/~10.5			~6.5/8.6
$[M-H-CO]^-$	~4.7/6	5.9/8/~9.2	0.84/5.8	~4/5.7	5.9	6
$[M-H_2O]^-$			1.84/3.66/6.9			1.34/~6.5
$[M-H-H_2O]^-$			5			5.4
$[M-NH_3-CH_3]^- / [M-NH_3-CH_2OH]^-$					4.7/9.1	5/9.5
$[M-H-HNCO]^- / [M-CH_3-HNCO]^- / [M-CH_2OH-HNCO]^-$	4.8/~6/6.7/8.84	~6/8.3/~9.6 ~6.4/8.5	4.1/6 6.2/7.6			
$[M-HNCO]^- / [M-NH_2CN]^-$	4.3/6.7			5.5/~8.5		
$[M-2H-HNCO]^- / [M-2H-NH_2CN]^-$	5.2/8.1/~10.5	5.8/8.1/~10	6/8	5.6/9.5	5.8/9	
$[M-3H-HNCO]^- / [M-3H-NH_2CN]^-$	~4.7/6.1/~10		6/9.5	5.5/9.5		
$(CN)_2CH^- / (CN)_2CCH_3^- / (CN)_2CCH_2OH^-$	6.8/~9.5	~6.5/8/~10	5.9	5.8/9.7/~12	6/10/~12	4.7/6.5/~8.5/11.2
OCN^-	4.7/6.6/9.5	~4/6.8/~8.4/~10	~4/6.5/~11	5.6/9.6	5.6/9.2	~4.5/6.3/8
$OC_2H^- / NC_2H_3^-$	6.6/9.5	6.5/9/~10.5	7/9.7	6.6/9.4	6.6/9.5	
$HNC\equiv CH^- / HNC\equiv CCH_3^- / HNC\equiv CHCH_2OH^-$	6.6/~9.5	7.1	6.7	6.8/9.3		

$[M-CH_3-HNCO]^-$ и $[M-CH_2OH-HNCO]^-$ соответственно, где вместо Н-атома элиминируется заместитель. В урацилах обнаружен процесс, в котором выброс молекулы HNCO сопровождается выбросом даже двух Н-атомов (ионы $[M-2H-HNCO]^- / [M-H_2-HNCO]^-$), а в масс-спектре 5-гидроксиметилурацила зарегистрирован аналог этих процессов, в котором вместо одного из Н-атомов отрывается заместитель (ион $[M-H-CH_2OH-HNCO]^-$ (67 m/z), в таблице 1 не приведен). В цитозине и 5-метилцитозине регистрируются аналоги этих ионов $[M-2H-NH_2CN]^- / [M-H_2-NH_2CN]^-$, где в реакции вместо молекулы HNCO элиминируется молекула NH_2CN . Вместе с молекулами HNCO/ NH_2CN могут отщепляться до трех атомов водорода, как, например, в урациле, цитозине и 5-гидроксиметилурациле, но реак-

ции выброса упомянутых молекул без сопутствующего отрыва Н-атомов или других групп зарегистрированы только в урациле и цитозине (ионы с 69 m/z).

Ионы с 93 m/z обнаружены в производных цитозина и мы предполагаем для них элементный состав $[M-NH_3-CH_3]^-$ и $[M-NH_3-CH_2OH]^-$. Согласно этому предположению, аналогичный процесс в производных урацила маловероятен, поскольку эти ионы возникают выбросом заместителя и молекулы аммиака.

Для образовавшихся в урациле и цитозине ионов с элементным составом $C_3HN_2^-$ (65 m/z) предполагается структура $N\equiv CCHC\equiv N^-$ по следующей причине. Ионы с 65 m/z не регистрировались в производных урацила и цитозина, но обна-

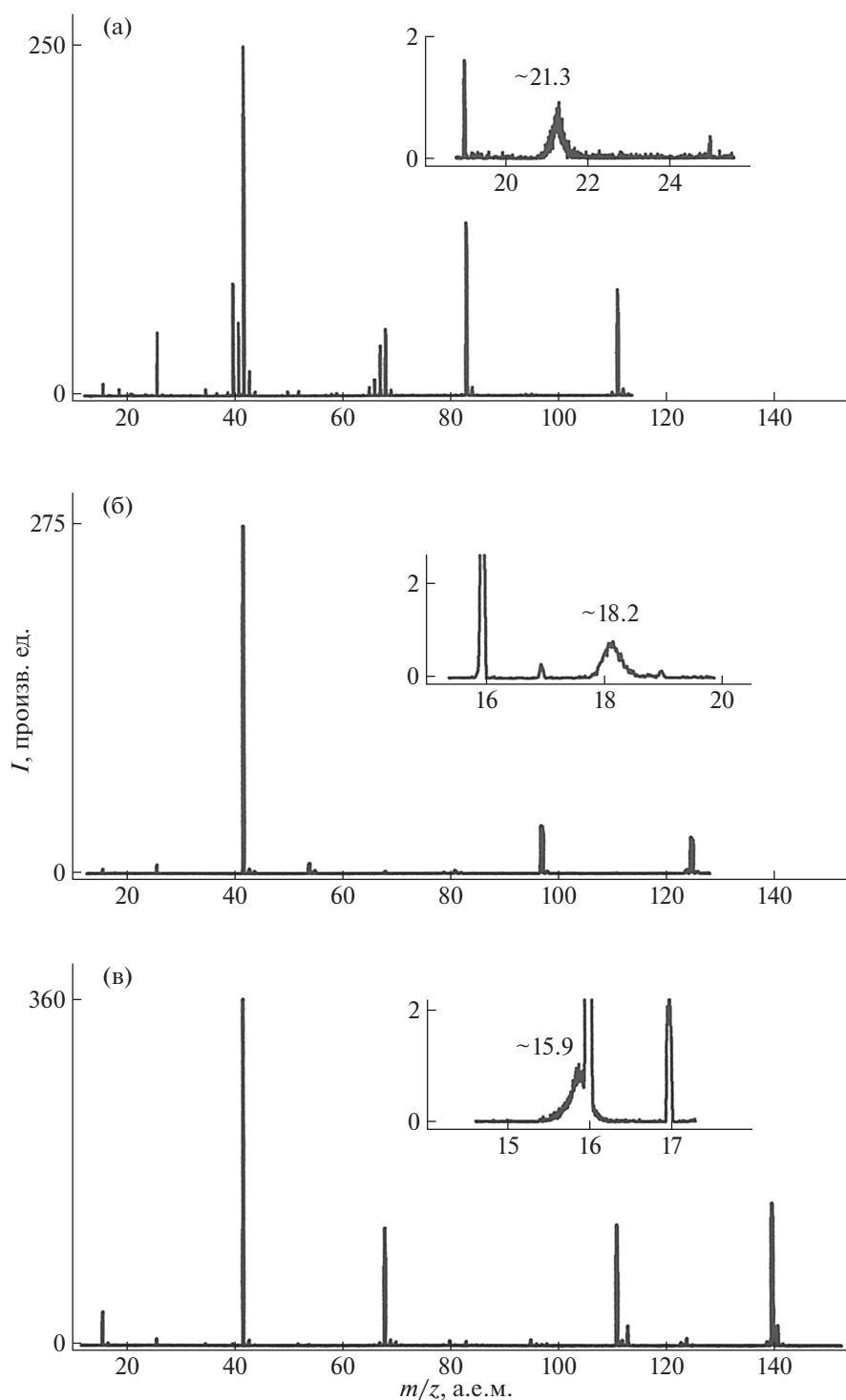


Рис. 7. Масс-спектры отрицательных ионов из урацила (а), тимина (б) и 5-гидроксиметилурацила (в) при энергии электронов 6 эВ. На врезках в увеличенном масштабе показаны области распространения метастабильных пиков. Условия экспериментов представлены в подписях к рис. 1–3.

ружены их аналоги, где вместо Н-атома присутствует заместитель: 1) ионы $C_4H_3N_2^-$ ($79\ m/z$) в тимине и 5-метил-цитозине; 2) ионы $C_4H_3N_2O^-$ ($95\ m/z$) в 5-гидроксиметилурациле и 5-гидроксиметилцитозине.

Ионы с $41\ m/z$ могут иметь элементный состав $NC_2H_3^-$, а в урациле — дополнительно OC_2H^- . Возможно, что ион с $55\ m/z$ в тимине (в таблице 1 не приведен) представляет аналог этих ионов, где вместо Н-атома присутствует метильная группа.

Ионы $\text{HNC}\equiv\text{CH}^-$ ($40\ m/z$) образуются глубоким распадом цикла в урациле и цитозине, а в тимине и 5-гидроксиметилурациле обнаружены их аналоги $\text{HNC}\equiv\text{CCH}_3^-$ ($54\ m/z$) и $\text{HNC}\equiv\text{CHCH}_2\text{OH}^-$ ($70\ m/z$) соответственно, где вместо одного из H-атомов присутствует заместитель.

Введение в молекулы новых структурных элементов в качестве заместителей иногда сильно влияет на процессы ионообразования. Однако заметных изменений в масс-спектрах метилпроизводных урацила и цитозина по сравнению с незамещенными основаниями мы не увидели. В ранних исследованиях электронно-индуцированных реакций в тимине ионы CH_3^- и $[\text{M}-\text{CH}_3]^-$ не были обнаружены; аналогичный результат получен и в настоящей работе, в том числе, для 5-метилцитозина. Мы предположительно идентифицировали лишь единичные процессы, в которых отрыв заместителя сопровождается выбросом какой-либо группы (см. текст выше и таблицу 1). При формировании масс-спектров гидроксиметилпроизводных оснований наблюдается большее разнообразие по ионному составу. Во-первых, как и в метилпроизводных регистрируются процессы одновременного отрыва заместителя и другой группы (см. текст выше и таблицу 1); во-вторых, происходит разрушение заместителя разрывом в нем C—O-связи с выделением ионов $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^-$ / $[\text{M}-\text{H}-\text{HO}]^-$ и $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^-$ / $[\text{M}-\text{H}_2-\text{HO}]^-$ ($123\ m/z$ и $122\ m/z$ в 5-гидроксиметилцитозине, $124\ m/z$ и $123\ m/z$ в 5-гидроксиметилурациле), а также ионов $[\text{M}-\text{HO}]^-$ ($125\ m/z$) и HO^- ($17\ m/z$) в последнем соединении (в таблице 1 не приведены). Отметим, что только в 5-гидроксиметилурациле образуется ион $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^-$ ($111\ m/z$) выбросом заместителя (в таблице 1 не приведен). Кривая выхода этого иона в низкоэнергетической области (рис. 3) содержит паразитный вклад от процесса образования ионов $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($111\ m/z$) из примеси урацила (рис. 1). Была ли эта примесь изначально в образце или же возникла в результате частичного разложения 5-гидроксиметилурацила при его нагреве в ионизационной камере ($\sim 0.5\%$), нам неизвестно. При исследовании образца 5-гидроксиметилцитозина тоже обнаружена примесь незамещенного основания ($\sim 0.6\%$). Однако здесь кривая выхода малоинтенсивных ионов с $110\ m/z$ (на рис. 6 не приведена) полностью соответствует кривой выхода ионов $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($110\ m/z$) из цитозина. Мы полагаем, что эти примеси не вносят (или почти не вносят) искажений в кривые выхода других ионов.

Обнаружены и другие артефакты, например, — малоинтенсивные пики в области тепловых энергий ($\sim 0\ \text{эВ}$) на кривых выхода ионов $[\text{M}-\text{H}]^-$, $[\text{M}-\text{H}_2]^-$ (рис. 1 — 6). Поскольку эти пики реги-

стрировались ниже пороговой энергии соответствующих процессов, в [2, 3] их происхождение объяснялось взаимодействием реперных газов CCl_4 и SF_6 с парами образца. Мы полагаем, что есть и другие причины их появления, поскольку в наших экспериментах эти низкоэнергетические пики регистрировались и в отсутствие реперов. Аналогичные пики наблюдаются на кривых выхода ионов с $125\ m/z$, $124\ m/z$, $17\ m/z$ из 5-гидроксиметилурацила (рис. 3) и на кривой выхода ионов с $123\ m/z$ из 5-гидроксиметилцитозина (рис. 6). Дополнительные эксперименты показали, что относительная интенсивность этих пиков растет с повышением температуры ионизационной камеры. Возможные причины такого поведения этих пиков следующие: 1) занижение экспериментальной энергии появления относительно пороговой энергии реакций образования ионов обусловлено захватом электронов колебательно-возбужденными молекулами из высокоэнергетического “хвоста” больцмановского распределения молекул по внутренней энергии; 2) наличие примесных ионов в масс-спектрах с большей константой скорости процесса сублимации примеси, чем таковой для исследуемого соединения; 3) частичное разложение соединения и т.д.

Некоторым ионам из урацилов выше не было уделено внимания, поскольку они не представляют характеристические процессы в исследованных основаниях. Для ионов с $50\ m/z$ из урацила в [2] предложен элементный состав C_3N^- . Ионы с $52\ m/z$ из урацила и тимина могут иметь состав $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^-$ или C_3O^- . Для ионов с $71\ m/z$ из тимина в [3] предложен элементный состав $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}^-$; возможно, что ионы с $70\ m/z$ имеют состав $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}^-$. Для ионов с $83\ m/z$ и $80\ m/z$ из 5-гидроксиметилурацила мы предполагаем элементный состав $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}^-$ и $\text{C}_4\text{H}_2\text{NO}^-$ соответственно.

Полученные результаты исследования процессов образования отрицательных ионов из изолированных молекул пиримидинов не являются исчерпывающими применительно к возможным электронно-индуцированным реакциям в ДНК и РНК, поскольку азотистые основания в составе нуклеиновых кислот окружены другими структурными элементами. Они, например, связаны с фрагментами углеводов, а последние, в свою очередь, связаны с фосфатными группами. Наличие этих связей может внести коррективы в картину разрушения оснований и для их выявления необходимы исследования более сложных структурных единиц ДНК- и РНК-нуклеозидов, нуклеотидов и т.д. Предпринятые нами эксперименты с нуклеотидами не увенчались успехом из-за относительно низкой температуры разложения объектов, но недостаточной для их сублимации в вакууме. Для ряда нуклеозидов нами были получены удовлетворительные результаты, изложенные в

[19–22]. Сравнительный анализ этих результатов с полученными в настоящей работе данными, показывает некоторое различие электронно-индуцированных реакций в азотистых основаниях и нуклеозидах. Наиболее интенсивным процессом в основаниях является разрыв связи С–Н в положении 1 цикла с образованием иона $[M-H]^+$ и радикала водорода в низкоэнергетической области. В нуклеозидах реализуется аналог этого процесса при разрыве связи основание–углевод (гликозидная связь) без образования водородного радикала, причем интенсивность этого процесса мала в низкоэнергетической области. Другие различия обусловлены одновременным разрушением основания и углевода без повреждения гликозидной связи или распадом только углевода. В нуклеозидах регистрировался интенсивный процесс выделения ионов $[M-H]^+$ разрывом связи С–Н в положении 3 цикла в низкоэнергетической области, однотипный с процессом в основаниях [1]. Но в ДНК эта реакция может быть затруднена из-за наличия водородных связей между основаниями, принадлежащими разным спиральям. Возможно, что Н-атомы или их заместители в положении 5 оснований не взаимодействуют или слабо взаимодействуют с соседними элементами в ДНК. Тогда связанные с ними фрагментационные процессы в изолированных основаниях можно рассматривать в качестве модельных процессов для протекающих в нуклеиновых кислотах процессов. Косвенным подтверждением тому являются результаты наших исследований электронно-индуцированных реакций в 5-Вг-урациле и 5-Вг-дезоксисуридине [23]. В основании наиболее интенсивным процессом фрагментации является выделение ионов Bg^+ в низкоэнергетической области и его лидирующее положение сохраняется и в нуклеозиде, то есть, наличие углевода в составе молекулы не препятствует этому процессу. Поэтому реакции разрушения заместителя в 5-гидроксиметилурациле и 5-гидроксиметилцитозине, вероятно, могут происходить и в том случае, когда молекулы находятся в составе ДНК. Здесь определенный интерес представляют ионы $[M-NO]^+$ и $[M-H_2O]^+$, образующиеся в области низких энергий, поскольку в клетках источником ионизирующих электронов для них могут быть не только радиация, но и различные биохимические процессы (гидратированные электроны). Абсолютное сечение этих реакций в изолированных основаниях мало (рис. 3, 6), но в ДНК их интенсивность может значительно возрасти из-за отсутствия основных конкурентов – реакций выделения ионов $[M-H]^+$ отрывом Н-атомов из положений 1 и 3 цикла основания.

Полученные в настоящей работе данные по электронно-индуцированным реакциям в пиримидинах были проанализированы и в контексте

существования похожих процессов при их метаболизме в живых организмах. Утилизация азотистых оснований в клетках происходит в ходе последовательных реакций [24]. Распад цитозина начинается его дезаминированием в урацил, а распад урацила включает в качестве первой стадии восстановление его в 5,6-дигидроурацил. Следовательно, реакции катаболизма цитозина и урацила не могут иметь аналогов среди электронно-индуцированных процессов, в ходе которых не предусмотрена подобная модификация молекул. И детальное изучение энергетических и кинетических характеристик различных стадий распада азотистых оснований в клетках, по-видимому, возможно в модельных экспериментах по ионно-молекулярным взаимодействиям в газовой фазе. Этот же вывод касается и возможных модельных исследований характеристик биохимических превращений 5-метилцитозина и 5-гидроксиметилцитозина в ДНК. В геноме млекопитающих последний образуется из первого в результате его гидроксирования и далее окисляется до 5-формилцитозина и 5-карбоксилцитозина, которые затем в CpG-сайтах специфически распознаются и удаляются из ДНК [25].

Таким образом, при исследовании электронно-индуцированных реакций с урацилом, цитозином и их производными обнаружена идентичность процессов образования отрицательных ионов. 5-замещение в молекулах почти не влияет на относительную интенсивность ионов в масс-спектрах и их сечение. Вероятная причина наблюдаемого факта кроется в донорной природе заместителей, которые не способствуют эффективному захвату и длительному удержанию добавочного электрона в резонансных состояниях. Некоторые особенности формирования масс-спектров гидроксиметилпроизводных связаны с отрывом и разрушением заместителя. Для 5-гидроксиметилурацила обнаружено большее число таких каналов распада молекулярных ионов, чем для 5-гидроксиметилцитозина. Это может быть связано с различием акцепторных свойств карбонильной и амидной групп в гетероциклах, влияющих на термодинамическую стабильность образующихся ионов. Аналогичные процессы могут происходить в этих модифицированных основаниях в составе ДНК и РНК при их взаимодействии с электронами, источниками которых являются радиация и биохимические реакции в клетках. Таким образом, эти процессы будут вносить дополнительный вклад в распад нуклеиновых кислот. Особое значение они будут иметь при взаимодействии с низкоэнергетическими электронами в условиях отсутствия конкуренции со стороны интенсивных реакций дегидрирования, происходящих в изолированных основаниях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burrow P.D., Gallup G.A., Scheer A.M. et al.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 12. P. 124310.
<https://doi.org/10.1063/1.2181570>
2. *Denifl S., Ptasin'ska S., Hanel G. et al.* // Ibid. 2004. V. 120. № 14. P. 6557.
<https://doi.org/10.1063/1.1649724>
3. *Denifl S., Ptasin'ska S., Probst M. et al.* // Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 6562.
<https://doi.org/10.1021/jp049394x>
4. *Gohlke S., Abdoul-Carime H. and Illenberger E.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. № 5–6. P. 595.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.013>
5. *Abdoul-Carime H., Langer J., Huels M.A. and Illenberger E.* // Eur. Phys. J. D. 2005. V. 35. P. 399.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2005-00194-5>
6. *Dawley M.M., Tanzer K., Carmichael I. et al.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. P. 215101.
<https://doi.org/10.1063/1.4921388>
7. *Abdoul-Carime H., Huels M.A., Illenberger E. and Sanche L.* // Int. J. Mass. Spectrom. 2003. V. 228. P. 703.
8. *Denifl S., Matejcik S., Gstir B. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 4107.
<https://doi.org/10.1063/1.1540108>
9. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* // Chemical Physics Letters. 2020. V. 739. P. 136967.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136967>
10. *Муфтахов М.В., Шукин П.В., Хатымов Р.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1534.
<https://doi.org/10.7868/S0044453717090254>
11. *Муфтахов М.В., Туктаров Р.Ф.* // Там же. 2023. Т. 97. № 2. В печати.
12. *Мазунов В.А., Шукин П.В., Хатымов Р.В., Муфтахов М.В.* // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 1. С. 11.
13. *Khvostenko O.G., Shchukin P.V., Tuimedov G.M. et al.* // Int. J. Mass Spectrom. 2008. V. 273. P. 69.
14. *Muftakhov M.V., Vasil'ev Yu.V., Mazunov V.A.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1999. V. 13. P. 1104.
15. *Khatymov R.V., Muftakhov M.V., Mazunov V.A.* // Ibid. 2003. V. 17. P. 2327.
16. *Aflatoon K., Gallup G.A., and Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 31. P. 6205.
<https://doi.org/10.1021/jp980865n>
17. *Isaacson M.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 5. P. 1803.
<https://doi.org/10.1063/1.1677456>
18. *Denifl S., Ptasin'ska S., Cingel M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 377. P. 74.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01096-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01096-0)
19. *Муфтахов М.В., Шукин П.В.* // Журн. технической физики. 2018. Т. 88. № 5. С. 770.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.05.45907.2425>
20. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2019. V. 33. P. 482.
21. *Muftakhov M.V., Shchukin P.V., Khatymov R.V.* // Radiation Physics and Chemistry. 2021. V. 184. P. 109464.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109464>
22. *Муфтахов М.В., Туктаров Р.Ф.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 5. В печати.
23. *Shchukin P.V., Muftakhov M.V., Khatymov R.V., and Tuktarov R.F.* // The J. of Chemical Physics. 2022. V. 156. P. 104304.
<https://doi.org/10.1063/5.0077009>
24. *Мецлер Д.* Биохимия. Химические реакции в живой клетке. Т. 3. М.: Мир, 1980. 488 с.
25. *Ефимова О.А., Пендина А.А., Тихонов А.В. и др.* // Экологическая генетика. 2014. Т. 12. № 1. С. 3.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ТЕРМОВ АТОМА ВОДОРОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ: ВАРИАЦИОННЫЙ ПОДХОД В БАЗИСЕ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ СПИНОРОВ

© 2023 г. Г. К. Озеров^{a,*}, А. А. Бодунов^b, Д. С. Безруков^{a,b}

^aСколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

^bМГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: ozerow.georgiy.c@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 06.12.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

С применением подхода неполной диагонализации гамильтониана Дирака в базисе состояний невозмущенного атома были получены решения уравнения Дирака атома водорода в постоянном однородном магнитном поле для широкого диапазона изменения напряженности. Полученные конечные выражения для матричных элементов оператора возмущения произвольного водородоподобного атома были использованы для оценки действия операторов в методе минимизации функционала дисперсии энергии. Реализованный подход позволил дать прецизионные и хорошо согласующиеся с результатами предшествующих исследований оценки энергии основного состояния и значения энергий переходов. Было показано, что предложенная техника минимизации функционала дисперсии энергии допускает приложения к методам неполной диагонализации операторов для произвольно выбранного блока целевых состояний при условии корректности исходного приближения

Ключевые слова: атом водорода, магнитное поле, метод Ланцоша

DOI: 10.31857/S0044453723070208, **EDN:** SLRJBT

Исследование свойств молекул и атомов в магнитном поле является зарекомендовавшим себя направлением спектроскопических исследований [1], ведущее начало с открытия Зеемана расщепления атомных линий в магнитном поле [2]. В частности, свойства водородоподобных атомов в сильном магнитном поле представляют интерес, мотивированный приложениями в атомной спектроскопии [3–7] и физике твердого тела [8–10], а также рядом направлений астрофизических исследований [11–13], включающих изучение межзвездного вещества, низкотемпературной плазмы звездных корон и атмосфер компактных объектов. Описание вещества в последних, помимо учета эффектов общего релятивизма (например, как это сделано в [14]), требует рассмотрения сверхсильных магнитных полей: для белых карликов характерны значения напряженностей порядка 10^6 – 10^9 Гс, для нейтронных звезд порядка 10^{13} Гс [1, 15–17] и у магнитаров эта величина имеет порядок 10^{15} Гс [18, 19]. При таких напряженностях вклады в разложениях квантовой электродинамики для гамильтониана, обусловленные взаимодействием с внешним магнитным полем, становятся сопоставимыми или домини-

рующими над кулоновскими, определяя физико-химические свойства вещества. Эта особенность типична в астрономических приложениях делает перспективным развитие направлений релятивистской квантовой химии, включающих соответствующие амплитудные слагаемые в эффективных операторах одно- и двухчастичных взаимодействий.

В связи с отмеченными приложениями и доминирующим вкладом водорода в составе звездных атмосфер исследование спектров атомарного водорода в магнитном поле представляет существенный интерес. Несмотря на видимую простоту соответствующая проблема оказывается в ряду классических аналитически нерешаемых задач за счет сильного падения симметрии при совместном наложении кулоновского и однородного магнитного полей как в релятивистском, так и в нерелятивистском случаях. В связи с этим спектральная проблема водорода активно исследовалась вариационными методами, подходами теории возмущений и в адиабатическом приближении как в нерелятивистском [20–29], так и в релятивистском [30–39] случаях. Для последнего из перечисленного ряда подходов прецизионные

оценки энергий низших состояний были получены в рамках подхода прямой теории возмущений [33] для слабых полей и вариационными подходами [35, 36, 39] также в области средних и больших напряженностей. Однако, при рассмотрении уравнения Дирака вариационные методы сталкиваются с проблемой неограниченности гамильтониана снизу. По этой причине соответствующие исследования затрагивают проблему спектра квадрата или обратного к гамильтониану Дирака либо специальные вариационные оценки, использующие функционал дисперсии энергии [36]. Такое рассмотрение позволяет с высокой точностью воспроизводить энергии целевых электронных состояний, но препятствуют использованию полученных собственных векторов для расчета одночастичных свойств или, в дальнейшем, конструировании базисов многочастичных решений для случая средних и сильных полей. Естественный способ преодолеть этот недостаток может быть найден в построении приближения к результатам полной диагонализации гамильтониана на подходящем базисе состояний в невозмущенном пределе Ландау [40] или Кулона [41]. В обоих случаях функции изначально включают необходимые релятивистские поправки и позволяют обойти проблему вариационного коллапса решений [42]. Использование базиса решений кеплеровой задачи обладает рядом преимуществ в отношении приложений теории к четырехкомпонентным расчетам атомов, для которых двухэлектронные интегралы операторов Брейта или Кулона–Гонта [43] допускают простую аналитическую оценку. К недостаткам данного подхода можно отнести вычислительную погрешность оценок ввиду численных проблем с расчетом матрицы оператора возмущений.

Цель настоящей работы состояла в решении спектральной проблемы оператора Дирака водорода во внешнем магнитном поле в диапазоне малых и средних напряженностей с применением вариационного метода в базисе решений гамильтониана Дирака–Кулона. При этом особое внимание уделялось точности оценки матричных элементов зависящих от поля слагаемых гамильтониана на решениях релятивистского водорода, которые характеризуются численными проблемами при больших значениях моментов и главных квантовых чисел.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Электронный гамильтониан Дирака–Кулона для движения электрона с координатой $\mathbf{r} = r\hat{r}$ в поле заряда Z с учетом внешнего магнитного поля $\mathbf{B} = (0, 0, B) = B\hat{z}$ в атомных единицах дается выражением

$$H = \begin{pmatrix} \frac{-Z}{r} + c^2 & c\sigma\left(p + \frac{1}{c}A\right) \\ c\sigma\left(p + \frac{1}{c}A\right) & \frac{-Z}{r} - c^2 \end{pmatrix} = c\alpha\left[p + \frac{1}{c}A\right] + \beta c^2 - \frac{Z}{r} = H_0 + H_1,$$

где $c = 137.0359895$ а.е. – скорость света, $r = |\mathbf{r}|$, $\hat{r}$, $\hat{z}$ – единичные векторы в направлении соответствующей координаты, через σ обозначены матрицы Паули, $\alpha = \sigma_x \otimes \sigma$, $\beta = \sigma_z \otimes 1$. Гамильтониан невозмущенного атома

$$H_0 = c(\alpha\hat{r})\left(p_r + \frac{\beta K}{r}\right) + \beta c^2 - \frac{Z}{r}$$

включает оператор момента Дирака $K = \beta[\Sigma L + 1]$, в котором $\Sigma = 1 \otimes \sigma$, и $p_r = -i\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r$. При выборе калибровки $f = 0$ векторного потенциала $A = \frac{1}{2}B \times \mathbf{r} + \nabla f$ возмущение приобретает форму

$$H_1 = \alpha A = \sigma_x \otimes \frac{1}{2}Br\sigma(\hat{z} \times \hat{r}) = \sigma_x \otimes \frac{1}{2}Br \sin \theta (\sigma\hat{\phi}),$$

где θ и ϕ – сферические углы.

Биспиноры невозмущенной проблемы имеют общую форму [41]

$$\Psi_e = \begin{pmatrix} F\chi_{\kappa\mu} \\ iG\chi_{-\kappa\mu} \end{pmatrix},$$

в которой угловая часть является собственными функциями оператора момента Дирака K и проекции полного момента на направление поля

$J_z = L_z + \frac{1}{2}\sigma_z$ с собственными значениями $-\kappa$ и μ .

С учетом действия $(\sigma\hat{r})\chi_{\kappa\mu} = -\chi_{-\kappa\mu}$ для кулоновой задачи легко получить радиальные уравнения, решениями которых оказываются хорошо известные функции F и G , принимающие в области дискретного спектра форму

$$r^{-1} \sqrt{\frac{Z}{2}} \frac{(1 \pm E_{0,n\kappa}/c^2)(n+2s)n!}{n^{*2} (n^* - \kappa)(n+2s-1)!} x^s e^{-x/2} \times \\ \times \left[L_{n-1}^{2s}(x) \pm \frac{\kappa - n^*}{n+2s} L_n^{2s}(x) \right]$$

для F и G соответственно, где через L_n^{2s} , L_{n-1}^{2s} обозначены полиномы Лагерра, $s = s(\kappa) = \sqrt{\kappa^2 - Z^2/c^2}$, $n = n(n, \kappa) = \sqrt{n^2 + 2ns + \kappa^2}$, $x = 2Zr/n$, а невозмущенные энергии имеют вид $E_{0,n\kappa} = (n+s)/n$.

Включение магнитного поля приводит к взаимодействию между блоками состояний с κ и $\kappa' = \kappa, -\kappa + 1, -\kappa - 1$, оставляя от исходной симметрии кеплеровой задачи [44] сохранение проекции момента и четности $(-1)^\pi$. Последнее приводит к разделению пространств с данным μ на подпространства с $\pi = 0, 1$, отвечающие базисам с $\kappa = (-1)^{\pi+n} n$ для натуральных n . Наконец, набор электронных решений ψ_e необходимо дополнить функциями $\psi_p = \beta \alpha_2 \psi_e$, в которых учтено обращение знака моментов κ, μ , и знака заряда в соответствующем блоке невозмущенного гамильтониана.

ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

Искомые решения спектральной проблемы могут быть приближенно найдены с помощью решения задачи на экстремали функционала энергии экстремальной проблемы $\delta \langle \psi | H | \psi \rangle = 0$ на пространстве $\|\psi\| = 1$, и $\psi \sim a\psi$ при $|a| = 1$. При этом, если экстремали ищутся в форме нормированных разложений $\sum_{\alpha} C_{\beta}^{\alpha} \chi_{\alpha}$ по некоторой линейно независимой системе состояний $\{\chi_{\alpha}\}_{\alpha}$, вариационная задача становится эквивалентной обобщенной проблеме собственных значений

$$Hc = SCE,$$

где S обозначена матрица перекрытия системы функций $\{\chi_{\alpha}\}_{\alpha}$. В контексте данной работы применяется базис нормированных собственных функций H_0 , в котором матрица перекрытия $S = 1$, H_0 диагональна, и единственный нетривиальный вклад в систему уравнений представлен матрицей H_1 .

Хотя решение проблемы собственных значений путем полной диагонализации матрицы $H_0 + H_1$ приводит к искомой системе одночастичных решений, такой подход сильно ограничивает точность вычисления для средних и больших напряженностях поля, в области которых оказывается необходимым использовать слишком большие базисы функций невозмущенной задачи. Один из простейших способов избежать ограничений, сопутствующих этой проблеме, состоит в применении методов неполной диагонализации матриц нормальных операторов, типичным представителем которых является метод Ланцоша [45]. В приложении к четырехкомпонентным расчетам прямая реализация этой идеи сталкивается с проблемой неограниченности снизу оператора Дирака, которая затрудняет прямой перенос итерационной процедуры построения пространства решений. Трудности, связанные с этой особенностью подхода, оказалось возможным обойти с по-

мощью модификации подхода Ланцоша, основанной на применении функционала дисперсии энергии $\langle \psi | H | \psi \rangle - \langle \psi | H | \psi \rangle^2$. Аналогично с тем, как это происходит в традиционном методе Ланцоша, градиенты этого функционала в функциональном пространстве

$$\begin{aligned} & [H^2 - 2\langle \psi | H | \psi \rangle H] |\psi\rangle - \\ & - [\langle \psi | H | \psi \rangle - 2\langle \psi | H | \psi \rangle^2] |\psi\rangle \end{aligned}$$

использовались в качестве базиса модельного пространства, спектр и состояния оператора H на котором рассматривались как приближение к точным решениям.

Несмотря на то, что данный подход обладает рядом преимуществ относительно процедуры полной диагонализации, он предполагает адекватный выбор стартового приближения набора целевых состояний. В этой связи для сильных полей охватить высшие возбужденные состояния оказывается проблематичным, не захватывая предшествующие, что является существенным недостатком метода.

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВОЗМУЩЕНИЯ

Так как угловая часть действия оператора H_1 легко выводится из общих свойств сферических спиноров [46]

$$\begin{aligned} -i\sigma_{\varphi} \sin \theta \chi_{\kappa\mu} &= \frac{4\mu\kappa}{4\kappa^2 - 1} \chi_{\kappa\mu} + \\ &+ \frac{\sqrt{(\kappa + 1/2)^2 - \mu^2}}{|2\kappa + 1|} \chi_{\kappa+1\mu} - \frac{\sqrt{(\kappa - 1/2)^2 - \mu^2}}{|2\kappa - 1|} \chi_{\kappa-1\mu}, \end{aligned}$$

угловое интегрирование допускает простое отделение, оставляя проблему расчета парциальных радиальных интегралов

$$\int_0^{\infty} e^{-r/n^* - r/n^{**}} r^{s+s'+3} L_{n+\eta}^{2s} (2r/n^*) L_{n'+\eta'}^{2s'} (2r/n^{**}) dr,$$

$$\eta, \eta' = 0, -1.$$

Вычисление последних для больших $|\kappa|$ и n характеризуется проблемами численной неустойчивости, что является одной из причин, по которым такие базисы не использовались при описания связанных состояний в области сильных полей. В данном исследовании эта проблема была решена применением рациональной арифметики произвольной точности с приближением иррациональных значений цепными дробями. Это позволило вычислять с любой заданной точностью

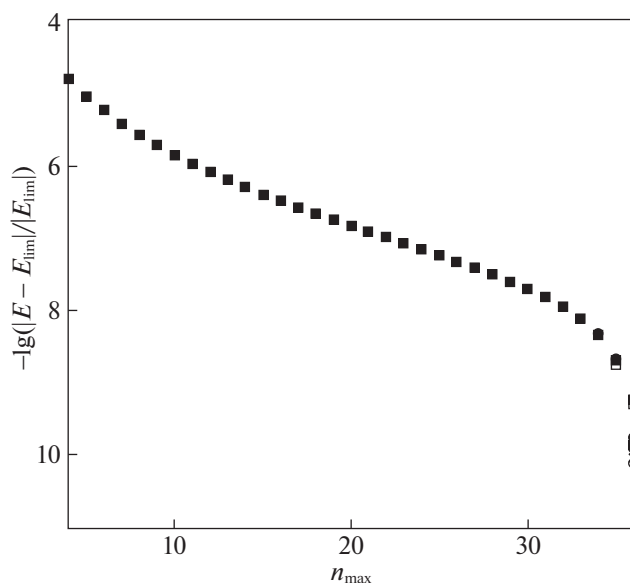


Рис. 1. Зависимость относительной ошибки оценки энергии основного состояния атома водорода в зависимости от размера базиса $\kappa_{\max}$ и $n_{\max}$ при $B/c = 0.1$ а.е. Разными точками показаны энергии для $\kappa_{\max} = 4, \dots, 16$, и на оси абсцисс отложены значения $n_{\max} = 4, \dots, 36$.

возникающие в матричных элементах H и H^2 выражения вида

$$\int_0^\infty t^{\alpha-1} e^{-pt} L_m^\lambda(at) L_n^\beta(bt) dt = \frac{\Gamma(\alpha)(\lambda+1)_m(\beta+1)_n}{p^\alpha m! n!} \times \sum_j^m \sum_k^n \frac{(-m)_j (-n)_k (\alpha)_j (\alpha+j)_k}{(\lambda+1)_j j! (\beta+1)_k k!} \left(\frac{a}{p}\right)^j \left(\frac{b}{p}\right)^k.$$

Таблица 1. Сравнение релятивистских энергий основного состояния атома водорода в магнитном поле. Значения сопоставляются прецизионным результатам более ранних релятивистских расчетов работы [37], а также верхним и нижним оценками из [38]

B/c (а.е.)	E (а.е.)	E (а.е.) [37]	E (а.е.) [38]
0.000	−0.500006656		
0.001	−0.500499750		
0.025	−0.512350305		
0.05	−0.524382965		
0.1	−0.547532408	−0.5475324083429	−0.5475324083429 −0.5475324083434673
1	−0.831173226	−0.831173226	
2	−1.022218030	−1.022218029	−1.0222180290 −1.0222182

Используя данный подход, оказалось возможным воспроизводить единичную матрицу перекрывания и диагональную матрицу невозмущенного гамильтониана с точностью до 10^{-15} а.е. для базисов $35 < \kappa_{\max}$, $50 < n_{\max}$ и всех $|\mu| < \kappa_{\max}/2 - 1/2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания спектра релятивистского водорода в магнитном поле применялись базисы кулоновских решений с $|\kappa| \leq 25$ со сдвигом на $|\mu| - 1/2$ и радиальными квантовыми числами $n \leq 50$, при этом основное внимание уделялось состояниям с $\mu = \pm 1/2$. Напряженность поля варьировалась от $B/c = 0$ до 2 а.е. в единицах скорости света согласно соглашению работы [23], где 1 а.е. соответствует 2.35×10^9 Гс. Наибольшее значение $n_{\max}$ выбиралось так, чтобы обеспечить сходимость энергии основного состояния ($\pi = 0$, $\mu = -1/2$) при $B/c = 0.1$ с относительной ошибкой, $E_{\lim} = -0.54753240834$, которая была принята достаточной в данном качественном рассмотрении. Результат этого анализа представлен на рис. 1.

Сравнение энергий основного состояния, полученных в данном исследовании, с результатами наиболее точных расчетов для собственных значений квадрата оператора Дирака [37] и оценок по ограничениям Като [38] приводится в таблице 1. В ней в том числе можно видеть, что с ростом напряженности различие с референсными значениями становится более значимым. Зависимости энергий основного и первых трех возбужденных состояний для слабых полей приведено на рис. 2, а для полного интервала исследуемых напряжен-

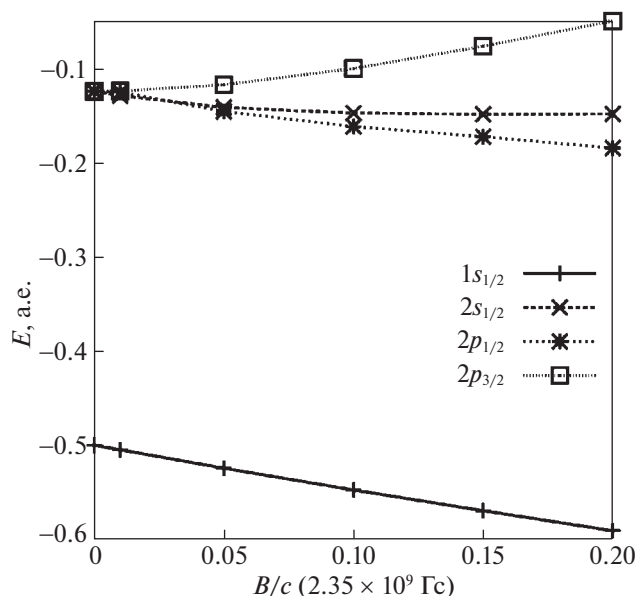


Рис. 2. Энергии первых четырех состояний $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ в серии $\pi = 0$, $\mu = -1/2$ в интервале $B/c = 0.0, \dots, 0.2$ а.е.

ностей — на рис. 3. При этом, судя по данным работы [37], при дальнейшем возрастании поля предложенный метод для выбранных максимальных размеров базиса начинает переоценивать энергию связывания.

Таким образом, в данной работе реализован и апробирован метод расчета матричных элементов взаимодействия релятивистского водорода с магнитным полем на решениях задачи Дирака—Кулона, а также подход неполной диагонализации неограниченного снизу эрмитового оператора, которые позволили воспроизводить релятивистский спектр энергий электронных состояний водородоподобных атомов в области слабых и средних полей ($B/c < 1$ а.е.). Показано, что базис водородоподобных решений может применяться для прецизионных расчетов атомов в магнитных полях средних напряженностей, не приводя к проблеме вариационного коллапса. Анализ энергии основного состояния выявил быструю сходимость по размеру базиса в области умеренных полей.

Тот факт, что разработанный метод в отличие от упомянутых во введении альтернативных вариационных подходов предоставляет непосредственный доступ к орбитальным без необходимости решения отдельной задачи поиска фундаментальных решений или обращения гамильтониана, делает его удобным средством в приложениях, связанных с четырехкомпонентными многочастичными расчетами релятивистских атомов в магнитном поле. При этом преимущество до-

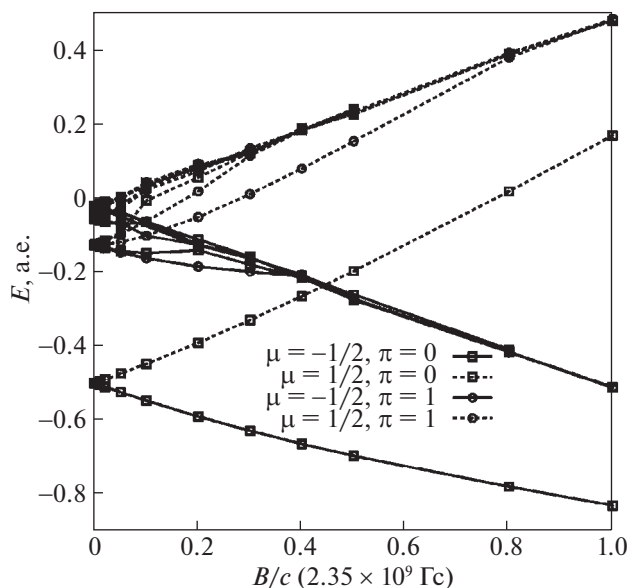


Рис. 3. Зависимости энергий основного и первых возбужденных состояний от напряженности магнитного поля. Серии $\mu = -1/2$ зависимости изображены квадратами со сплошной и пунктирной линиями для $(-1)^\pi = \pm 1$ соответственно, а аналогичные результаты для $\mu = 1/2$ показаны кругами.

ступности одночастичных базисов дополняется представленностью почти аналитических схем расчета интегралов двухчастичных взаимодействий, типичными представителями которых являются, например, слагаемые Брейта—Кулона или Гонта—Кулона, на невозмущенных решениях водородоподобных атомов. Последнее открывает путь к исследованию спектров более сложных атомных частиц вблизи и на поверхностях компактных объектов, а приближение атомных релятивистских решений системой гауссовых функций — к расчету более сложных молекулярных систем.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ гранта 22-23-01180).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hanns Ruder, Günter Wunner, Heinz Herold, Florian Geyer. Atoms in Strong Magnetic Fields: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
2. Zeeman P. // Nature. 1897. V. 55. № 1424. P. 347.
3. Holle A., Wiebusch G., Main J. et al. // Physical review letters. 1986. V. 56. № 24. P. 2594.
4. Main J., Wiebusch G., Holle A., Welge K.H. // Ibid. 1986. V. 57. № 22. P. 2789.
5. Holle A., Main J., Wiebusch G. et al. // Ibid. 1988. V. 61. № 2. P. 161.
6. Iu Chun-ho, Welch G.R., Kash M.M. et al. // Physical review letters. 1991. V. 66. № 2. P. 145.

7. Welch G.R., Kash M.M., Iu Chun-ho et al. // Ibid. 1989. V. 62. № 8. P. 893.
8. Yafet Y., Keyes R.W., Adams E.N. // J. of Physics and Chemistry of Solids. 1956. V. 1. № 3. P. 137.
9. Elliott R.J., Loudon R. // Ibid. 1960. oct. V. 15. № 3–4. P. 196.
10. Cabib D., Fabri E., Fiorio G. // Il Nuovo Cimento B (1971–1996). 1972. V. 10. № 1. P. 185.
11. Ruderman M. // Annual Review of Astronomy and Astrophysics. 1972. V. 10. P. 427.
12. Kemp J.C., Swedlund J.B., Landstreet J.D., Angel J.R.P. // The Astrophysical J. 1970. V. 161. P. L77.
13. Garstang R.H. // Reports on Progress in Physics. 1977. V. 40. № 2. P. 105.
14. Lasenby A., Doran C., Pritchard J. et al. // Physical Review D. 2005. V. 72. № 10. P. 105014.
15. Schmidt G.D., Allen R.G., Smith P.S., Liebert J. // The Astrophysical J. 1996. may. V. 463. P. 320.
16. Lai D. // Rev. Mod. Phys. 2001. Aug. V. 73. P. 629.
17. Mori K., Ho W.C.G. // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2007. May. V. 77. № 2. P. 905.
18. Duncan R.C., Thompson C. // The Astrophysical J. 1992. Jun. V. 392. P. L9.
19. Kouveliotou C., Dieters S., Strohmayer T. et al. // Nature. 1998. May. V. 393. P. 235.
20. Praddaude H.C. // Physical Review A. 1972. Oct. V. 6. № 4. P. 1321.
21. Friedrich H. // Ibid. 1982. V. 26. № 4. P. 1827.
22. Liu C.-R., Starace A.F. // Ibid. 1987. V. 35. № 2. C. 647.
23. Rau A.R.P., Spruch L. // The Astrophysical J. 1976. V. 207. P. 671.
24. Rosner W., Wunner G., Herold H., Ruder H. // J. of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968–1987). 1984. V. 17. № 1. P. 29.
25. Forster H., Strupat W., Rosner W. et al. // J. of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968–1987). 1984. V. 17. № 7. P. 1301.
26. Handy C.R., Bessis D., Sigismondi G., Morley T.D. // Physical review letters. 1988. V. 60. № 4. P. 253.
27. Shertzer J. // Physical Review A. 1989. V. 39. № 8. P. 3833.
28. Fonte G., Falsaperla P., Schiffner G., Stanzial D. // Ibid. 1990. V. 41. № 11. P. 5807.
29. Stubbins C., Das K., Shiferaw Y. // J. of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 2004. V. 37. № 10. P. 2201.
30. Lindgren K.A.U., Virtamo J.T. // Ibid. 1979. V. 12. № 21. P. 3465.
31. Manakov N.L., Rapoport L.P., Zapryagaev S.A. // Ibid. 1974. V. 7. № 9. P. 1076.
32. Szmytkowski R. // Physical Review A. 2002. V. 65. № 3. P. 032314.
33. Poszwa A., Rutkowski A. // Ibid. 2004. V. 69. № 2. P. 062320.
34. Rutkowski A. // J. of Physics B: Atomic and Molecular Physics. 1986. V. 19. № 2. P. 149.
35. Chen Z., Goldman S.C. // Physical Review A. 1991. V. 44. № 7. P. 4459.
36. Chen Z., Goldman S.C. // Ibid. 1992. V. 45. № 3. P. 1722.
37. Goldman S.C., Chen Z. // Physical review letters. 1991. V. 67. № 11. P. 1403.
38. Chen Z., Fonte G., Goldman S.C. // Phys. Rev. A. 1994. Nov. V. 50. P. 3838.
39. Hill R.N., Krauthausen C. // Physical review letters. 1994. V. 72. № 14. P. 2151.
40. Weaver D.L. // Journal of Mathematical Physics. 1977. V. 18. № 2. P. 306.
41. Swainson R.A., Drake G.W.F. // J. of Physics A: Mathematical and General. 1991. V. 24. № 1. P. 79.
42. Kutzelnigg W. // Chemical Physics. 2012. feb. V. 395. P. 16.
43. Sun S., Stetina T.F., Zhang T. et al. // J. of Chemical Theory and Computation. 2021. V. 17. № 6. P. 3388.
44. Chen J.-L., Deng D.-L., Hu M.-G. // Physical Review A. 2008. V. 77. № 3. P. 034102.
45. Lanczos C. // J. of Research of the National Bureau of Standards. 1950. V. 45. № 4. P. 255.
46. Judd B.R. Operator techniques in atomic spectroscopy: New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1963. V. 276. P. 82.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.18

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА CO₂

© 2023 г. Д. В. Голубев^а, А. С. Сигов^а, А. И. Колобанов^а, В. В. Фомичев^{а,*}

^аМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

*e-mail: valeryfom@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.09.2022 г.

После доработки 15.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Рассмотрен возможный механизм формирования наноразмерных оксидов в среде сверхкритического флюида CO₂ исходя из изопропоксидов титана и алюминия. Показано, что сверхкритический флюид в силу межмолекулярных взаимодействий и высокого давления в системе приобретает свойства конденсированной среды, главная роль которой состоит в “сдерживании” процессов гидролиза. На первом этапе гидролиза изопропоксида титана, молекула воды координируется во внешней сфере центрального атома за счет образования межмолекулярных водородных связей, затем следует координация ее во внутреннюю сферу с образованием пятикоординационного переходного состояния и его разрушение с образованием замещенного на гидроксо-группу продукта. Дальнейшие стадии протекают аналогично. Описанный механизм согласуется с экспериментом и приводит к образованию наноразмерного рентгеноаморфного оксида титана, в то время как в случае изопропоксида алюминия, может быть, образуется только гидролизованная гидроксо-форма. Полученные результаты позволяют предполагать, что получение наноразмерных оксидов исходя из изопропоксидов в среде сверхкритического флюида CO₂ возможно для переходных d-элементов.

Ключевые слова: сверхкритический флюид CO₂, гидролиз, механизм реакции, квантово-химическое моделирование, модель поляризуемого континуума

DOI: 10.31857/S0044453723070117, **EDN:** SKRHQM

ВВЕДЕНИЕ

Сверхкритические флюидные (СКФ) технологии все шире используются в реальных секторах экономики – фармацевтике [1, 2], парфюмерии [3], пищевой промышленности [4], позволяя получать высокочистые наноразмерные продукты.

Однако, до настоящего времени сверхкритические флюиды не нашли широкого применения в производстве неорганических продуктов. Некоторые примеры использования СКФ-технологии при получении неорганических веществ представлены в следующих публикациях [5–9]. Однако, потребности техники в высококачественных наноразмерных материалах, в частности простых и сложных оксидах возрастают.

На сегодня разработан обширный набор методов получения наноразмерных материалов. Наибольшее распространение получили: механохимический и плазмохимический синтез, гидротермальный и сольватермальный синтез, золь-гель-метод. Недостатками перечисленных методов являются либо проблемы с получением наночастиц в узком размерном интервале, либо трудность (а в ряде случаев и невозможность) очистки конечно-

го продукта от примесей компонентов-предшественников, которые могут образовывать “шубу” на поверхности наночастицы [10]. Эти проблемы решаются при использовании сверхкритических флюидных технологий (СКФ), в частности метода SAS (сверхкритический антирастворитель) с флюидом CO₂ [11].

Отличительной особенностью СКФ-технологии является возможность получать продукты в рентгеноаморфном состоянии в силу большой скорости выделения твердой фазы из флюида CO₂. Это определяет их большую удельную поверхность и высокую реакционную способность в последующих этапах производственного цикла материалов. Необходимая в технологии материалов электронной техники высокая степень чистоты получаемых наноразмерных оксидов обеспечивается тем, что исходные вещества не содержат посторонних неорганических компонентов, а используемые органические реагенты и побочные продукты реакции могут быть легко отделены от целевого продукта.

Нами были выполнены исследования по синтезу диоксида титана [12], пентаоксидов ниобия и

тантала [13], диоксида циркония и его твердых растворов с диоксидом титана по методу SAS [14]. В качестве прекурсоров были использованы алкоксиды (метоксиды или изопропоксиды) соответствующих металлов. Однако, нам не удалось получить оксид алюминия из среды сверхкритического флюида CO_2 , исходя из изопропоксида. В связи с этим встает вопрос об ограничении метода SAS при получении наноразмерных оксидов с использованием СКФ CO_2 и алкоксидов металлов в качестве исходных веществ. Исчерпывающий ответ на этот вопрос может быть получен при анализе механизмов процессов, протекающих в СКФ. Экспериментальное исследование этих процессов сопряжено с рядом трудностей. Авторы ряда исследований высказывали соображения относительно возможных схем реакций, приводящих к образованию оксида [15, 16]. Однако, до настоящего времени не описан механизм процессов, протекающих в сверхкритическом флюиде и не ясна роль самого флюида CO_2 в этих процессах.

Задача исследования — используя квантово-химические методы дать анализ процесса гидролиза в рассматриваемых системах и установить различия в процессах, протекающих с участием изопропоксида титана и изопропоксида алюминия.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для получения энтальпий сольватации и других термодинамических данных удобно использовать континуальные модели. Наиболее перспективной в нашем случае является C-PCM (проводниковоподобная модель поляризуемого континуума с инверсией матрицы, масштабирование заряда составляет $(\epsilon_{\text{ps}} - 1.0)/\epsilon_{\text{ps}}$) с параметризацией на основе имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических физических констант среды сверхкритического флюида (CO_2 + + изопропанол): диэлектрическая проницаемость среды составляет 1.57 [17]; радиус сольватации составляет 1.385 Å; показатель преломления равен 1.2; коэффициент теплового расширения составляет 0.024 1/K [18]; молярный объем составляет 116.9 мл/моль, который равен отношению суммы молярных масс компонентов смеси (диоксид углерода + изопропанол) к плотности смеси [19] при заданных давлении и температуре (323.15 K и 10 МПа); поверхностное натяжение составляет 0 дин/см [20].

При вычислении энтальпии кавитации [21] для всех атомов растворенных веществ использовали значения ван-дер-ваальсовых радиусов [22] и значение абсолютной температуры 323.15 K, согласно экспериментальным данным из работы [12]; применяли алгоритм Claverie's disp-rep formalism с заданным значением концентрации ча-

стиц (т.е. число частиц в единице объема) $0.0054746 \text{ м}^{-27}$, известным из экспериментальных данных.

Оптимизацию геометрий всех основных и переходных состояний выполняли методом DFT (теория функционала плотности) в программе GAMESS 2020 R2 [23] с применением обменно-корреляционного функционала PBE0 [24], учитывающего $\frac{1}{4}$ точной хартри-фоковской корреляционной энергии в базисе *ss-rVDZ*; для титана применялся скалярно-релятивистский псевдопотенциал *small core* десяти-электронный Stuttgart_RSC_1997 и валентный базис $(8s, 7p, 6d, 1f)/[6s, 5p, 3d, 1f]$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматриваемая среда (CO_2 + изопропанол + + вода, вносимая в систему в небольших количествах всеми компонентами) в сверхкритическом состоянии является, в значительной степени, инертной и главная ее роль состоит в “сдерживании” процессов гидролиза. Данное заключение следует из малости энергий сольватации, получаемой для каждого продукта по результатам расчетов C-PCM. Влияние среды на энергетику элементарных стадий протекания гидролиза также прослеживается и на последующих этапах процесса.

Отдельно следует отметить значительность дисперсионной составляющей свободной энергии — она для большинства соединений оказывается близкой к значению для электростатической составляющей. Так, для соединения $\text{Ti}_2\text{O}(\text{OH})_6$ вклады (ккал/моль) в свободную энергию составляют: электростатический –5.40, кавитационный +2.14, дисперсионный –6.51, энергия отталкивания +0.93. Приводимые вклады — это результаты, полученные авторами, и являются иллюстрацией свободной энергии сольватации. Отсюда следует, что растворение обусловлено высокими дисперсионными силами, превышающими в ряде случаев даже электростатические, и вносящие существенный вклад в общую энергию сольватации.

Таким образом, среда препятствует образованию крупных агломератов получаемых фаз. Тем не менее, процессы гидролиза протекают в этой среде и при этом оказывается возможным получить частицы малого размера. Для протекания реакции по предложенному нами механизму, аналогично описанному в работе [16], необходимо наличие воды. Естественно, на последующих этапах вода выделяется, но для старта процесса она должна присутствовать в системе. Очевидно, что вода содержится в исходных компонентах. Это и изопропиловый спирт, и рабочий газ — CO_2 .

Данный механизм является ассоциативным и требует повышения координационного числа

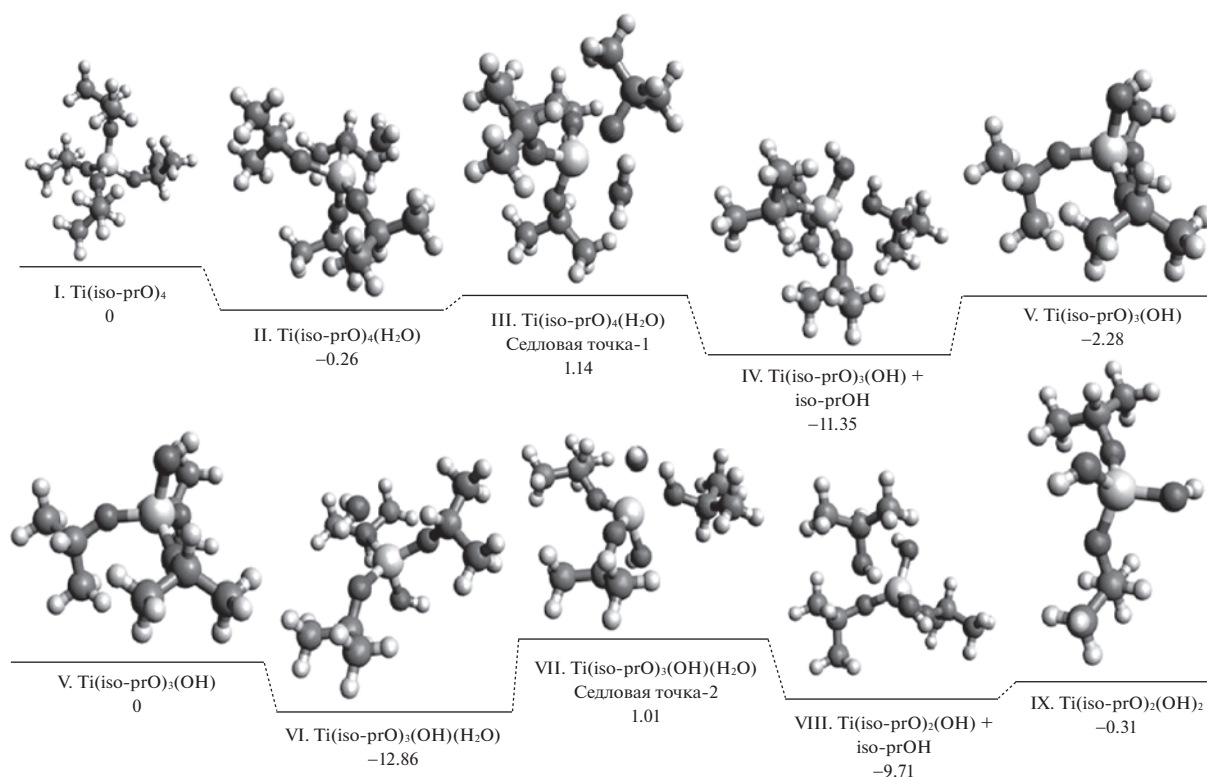


Рис. 1. Изменение энергии (ккал/моль) при гидролизе изопропоксида титана по стадиям (I–IX).

центрального атома на каждом новом этапе гидролиза, впоследствии за счет отщепления молекул спирта координационное число понижается. Для каждой формульной единицы рисунки оптимизированной геометрии представлены в приведенных схемах для основных состояний и седловых точек (рис. 1, 2). Изменение в ккал/моль (понижение или повышение энергии) относительно начального выбранного для данного этапа механизма продукта приведены под формульными единицами: С-PCM сольватационная модель с заданными физическими константами среды, DFT, PBE0/cc-pVDZ-basis. За нулевое значение энергии принята сумма энергий изопропоксида и воды.

На первом этапе гидролиза изопропоксида титана (рис. 1, структура I) молекула воды координируется во внешней сфере центрального атома за счет образования межмолекулярных водородных связей (рис. 1, структура II), затем следует координация ее во внутреннюю сферу с образованием пятикоординационного переходного (рис. 1, структура III) состояния, которое разрушается вдоль колебательной моды с мнимой частотой и образует замещенный на гидроксо-группу по одному из положений продукт (рис. 1, структура IV). Спирт на этом этапе также координирован к центральному атому, отщепление его является следующим этапом гидролиза. Дальнейшие стадии протекают аналогично с небольшими вариациями

в выборе переходных состояний и оптимизации седловых точек. Так, например, вторая молекула воды координируется предпочтительно в *транс*-положение по отношению к первой молекуле воды (рис. 1, структура VI), и образуется состояние, соответствующее второй седловой точке (рис. 1, структура VII). После образования гидроксидов следуют процессы оляции и осколения, которые и приводят к образованию оксидных фаз, содержащих также гидроксо-формы. Первоначальным этапом этих процессов является образование димеров (рис. 2, структуры XI–XIII), которые довольно легко (термодинамические данные) могут дополнить координационную сферу посредством образования аква-форм (рис. 2). Отдельно следует отметить возможность образования более сложных, чем димеры, образований: так, для титана возможно образование частиц $\text{Ti}_3(\text{OH})_{10}\text{O}$ и $\text{Ti}_5(\text{OH})_{14}\text{O}_3$ (рис. 3 а, б), которые являются базовыми для формирования оксидных структур конечных продуктов, получаемых экспериментально в рассматриваемых условиях.

Для некоторых возможных уравнений реакций, протекающих в рассматриваемой системе расчет значений энергии Гиббса реакций, дает следующие значения, представленные в табл. 1. В данной таблице приведен термодинамический

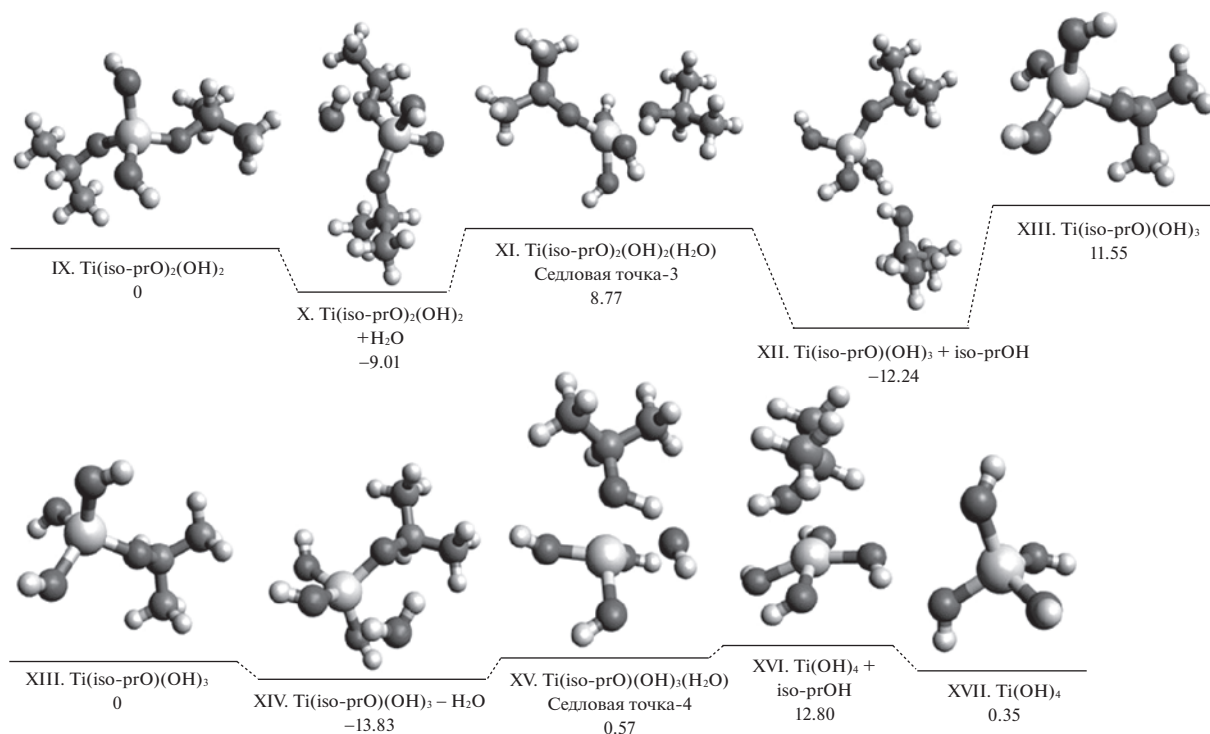


Рис. 2. Изменение энергии (ккал/моль) при гидролизе изопропоксида титана по стадиям (IX–XVII).

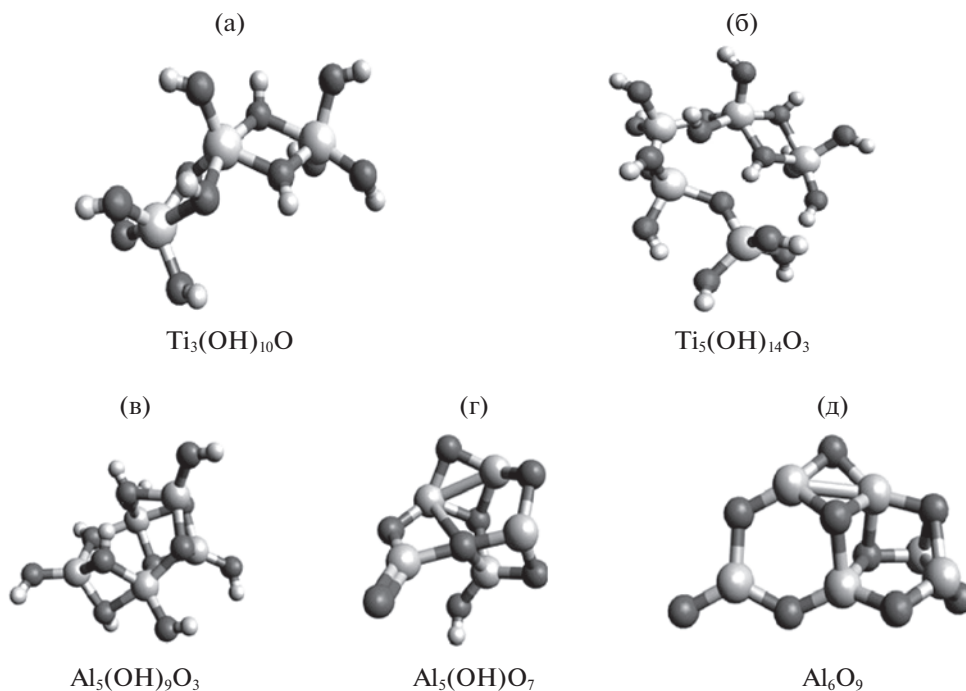


Рис. 3. Структуры более сложные, чем димеры, которые могут являться основой для формирования оксидов титана (а, б) и алюминия (в, г, д).

анализ возможности протекания процессов (“суммарных” реакций), для которых механизмы подробно не рассматривались, а продукты выбраны, исходя из экспериментальных данных.

В случае изопропоксида алюминия мы рассматривали аналогичный ассоциативный механизм гидролиза. В отличие от титана, КЧ которого повышается до пяти при координации воды и

образовании переходного состояния, КЧ алюминия повышается до четырех. Главное отличие гидролиза изопропоксида алюминия состоит в большей легкости протекания гидролиза в целом и в гораздо большей легкости образования гидроксо-форм по сравнению с оксо-формами, в частности (рис. 4, 5). Образование оксо-форм требует преодоления довольно высокого потенциального барьера в 40–50 ккал/моль (рис. 5).

Описанный механизм согласуется с экспериментом, в котором, если исходить из изопропоксида титана, использование среды сверхкритического флюида CO_2 в качестве растворителя приводит к образованию наноразмерного рентгеноаморфного оксида титана, в то время как в случае изопропоксида алюминия может быть получена только гидролизованная гидроксо-форма. Возможно, здесь принципиальную роль играет растворимость получаемых гидроксо-форм и выделить оксид алюминия не удастся, поскольку формы, предшествующие его образованию, растворяются. По крайней мере, они более растворимы в сверхкритическом флюиде CO_2 + изопропиловый спирт, чем аналогичные соединения титана.

На основании результатов исследования механизма гидролиза для изопропоксида алюминия можно предположить следующие варианты уравнений реакций, представленные в табл. 2.

Также следует отметить возможность образования три-, тетрамеров и более сложных соединений (рис. 3), которые являются базой для формирования оксидной структуры конечных продуктов. Термодинамические данные (последние три реакции) отрицают возможность образования в случае алюминия оксидных структур, предусмотренных предложенным механизмом процесса гидролиза, в то время как образование гидроксидных форм термодинамически не запрещено.

Образование оксо-форм по рассматриваемому механизму в случае алюминия, затруднено. В случае титана термодинамически незапрещенными оказываются реакции, приводящие к образованию различных оксо- и гидроксо-форм, содержащих также гидратную воду, причем среди органических продуктов реакции возможно образование как изоропанола, так и диизопропилового эфира (что согласуется с нашими экспериментальными данными).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные результаты, можно сформулировать следующие выводы:

- Рассмотрен один из предполагаемых механизмов образования оксидов металлов из изопропоксидов в среде сверхкритического флюида CO_2 при реализации процесса по схеме SAS.

Таблица 1. Значения энергии Гиббса реакций для изопропоксида титана

Уравнение реакции	ΔG , ккал/моль
$\text{Ti(isoprO)}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ti(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2 + 2(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	–40.53
$\text{Ti(isoprO)}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ti(OH)}_4 + 4\text{isoprOH}$	+2.60
$\text{Ti(isoprO)}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ti(OH)}_4 + 2(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	+9.44
$2\text{Ti(isoprO)}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_2\text{O(OH)}_6^* + 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	+9.35
$2\text{Ti(isoprO)}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_2\text{H}_{12}\text{O}_{10}^{**} + 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	–93.19
$\text{Ti(isoprO)}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{TiH}_8\text{O}_6^{***} + 2(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	–38.62
$2\text{Ti(isoprO)}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_2\text{H}_{14}\text{O}_{11}^{****} + 4(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	–106.09
$3\text{Ti(isoprO)}_4 + 11\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_3\text{OH}_{10}\text{O} + 12\text{isoprOH}$	–13.31
$5\text{Ti(isoprO)}_4 + 17\text{H}_2\text{O} = \text{Ti}_5\text{OH}_{14}\text{O}_3 + 20\text{isoprOH}$	–14.01

* $\text{Ti}_2\text{O(OH)}_6$ – два тетраэдра, соединенных через вершину, безводные;

** $\text{Ti}_2\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ – два октаэдра, соединенных через вершину;

*** TiH_8O_6 – октаэдр (две молекулы воды);

**** $\text{Ti}_2\text{H}_{14}\text{O}_{11}$ – два тетраэдра, соединенных через вершину, гидратированные.

Таблица 2. Значения энергии Гиббса реакций для изопропоксида алюминия

Уравнение реакции	ΔG , ккал/моль
$\text{Al(isoprO)}_3 + 3.5\text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_2 + 1.5(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	–55.72
$\text{Al(isoprO)}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3 + 3\text{isoprOH}$	–12.14
$\text{Al(isoprO)}_3 + 1.5\text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3 + 1.5(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	–5.68
$\text{Al(isoprO)}_3 + 3.5\text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_2 + 1.5(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	–55.72
$2\text{Al(isoprO)}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4\text{O} + 3(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	–45.06
$2\text{Al(isoprO)}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O} + 3(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	–47.64
$\text{Al(isoprO)}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_5(\text{OH})_9\text{O}_3 + 15\text{isoprOH}$	–40.0
$5\text{Al(isoprO)}_3 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_5(\text{OH})\text{O}_7 + 15\text{isoprOH}$	+17.71
$6\text{Al(isoprO)}_3 + 9\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_6\text{O}_9 + 18\text{isoprOH}$	+21.53

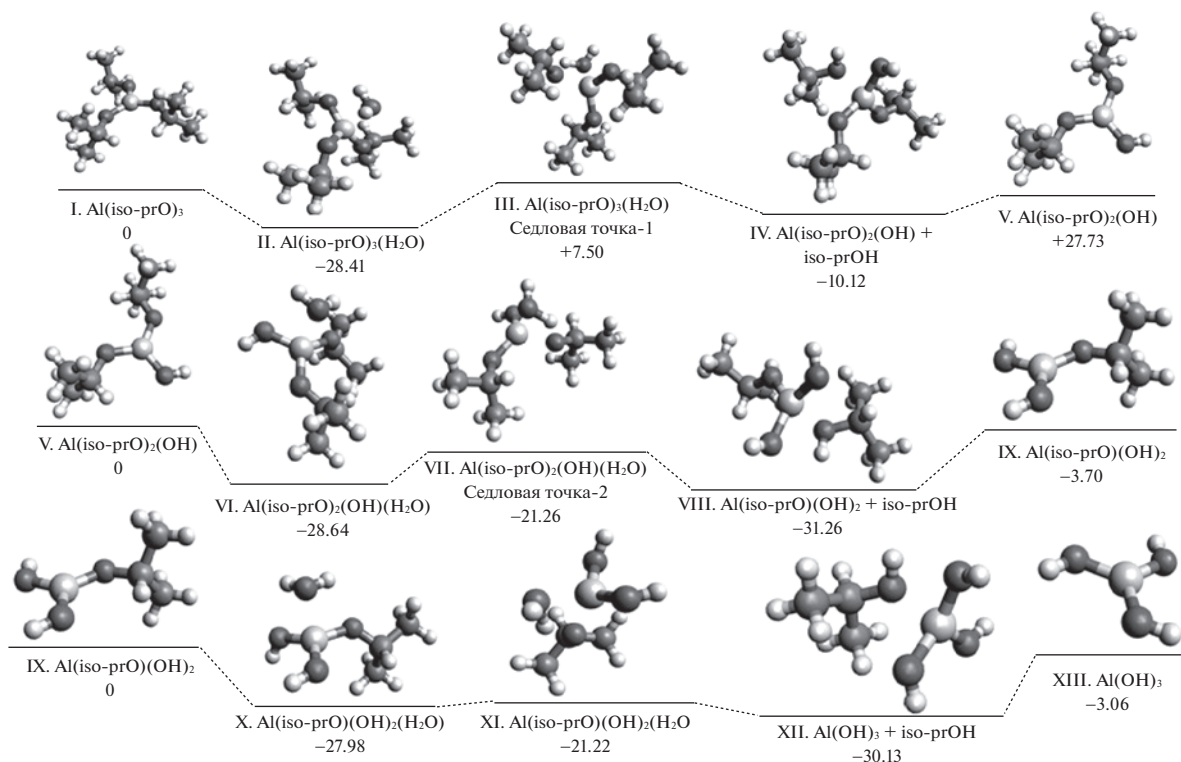


Рис. 4. Изменение свободной энергии (ккал/моль) при гидролизе изопропоксида алюминия по стадиям (I–XIII).

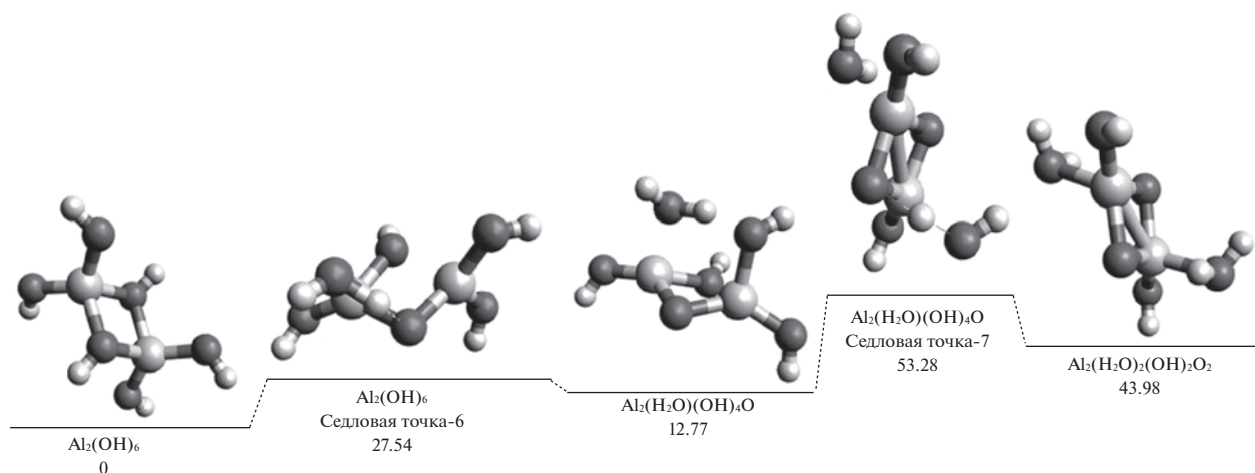


Рис. 5. Изменение энергии при образовании оксо-форм в случае Al.

- В реакции синтеза оксидов по схеме SAS из компонентов среды (CO_2 + изопропиловый спирт + вода) в сверхкритическом состоянии участвуют спирт и вода. Основной флюидообразующий компонент — CO_2 непосредственно остается нейтральным к химическим превращениям, обеспечивая системе в целом свойства конденсированной. Такая среда обеспечивает мягкую реализацию процесса гидролиза.

- В присутствии минимального количества воды повторяющаяся последовательность опи-

санных выше реакций переводит изопропоксид титана в оксид титана, формируя наноразмерные частицы с октаэдрической координацией титана по кислороду и гидроксогруппами на периферии — матрицу для формирования в дальнейшем анатазной структуры кристалла.

- Изопропоксид алюминия при тех же условиях сверхкритического флюида (CO_2 + изопропанол + вода) в ходе схожих превращений переходит в гидроксо-образование, которые представляют типичные направления процесса. Переход по-

следних в оксидные структуры запрещен как исходя из термодинамических представлений, так и результатов квантовохимических расчетов.

• Предложенная реакция образования оксидов реализуется через ряд промежуточных состояний с высоким координационным числом, что возможно для переходных *d*-элементов. В случае *s*- и *p*-металлов подобные комплексы не могут быть сформированы.

Работа выполнена в соответствии и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-06013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробей А.М., Покровский О.И., Устинович К.Б. и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2015. Т. 10. № 2. С. 51–59.
2. Lemasson E., Bertin S., West C. // J. of Separation Science. 2016. V. 39. № 1. P. 212.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201501062>
3. Gomes P.B., Mata V.G., Rodrigues A.E. // The J. of Supercritical Fluids. 2007. V. 41. № 1. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.08.018>
4. King J.W. // Annual Review of Food Science and Technology. 2014. V. 5. № 1. P. 215.
<https://doi.org/10.1146/annurev-food-030713-092447>
5. Kaleva A., Heinonen S., Nikkanen J.P., Levänen E. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 175. № 1. P. 120.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012034>
6. Da Silva E.P., Guilherme M.R., Tenório-Neto E.T. et al. // Materials Letters. 2015. V. 136. P. 133
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.156>
7. Zhu C., Zhou Y., Fu S. et al. // ECS Transactions. 2015. V. 69. № 17. P. 631.
<https://doi.org/10.1149/06917.0631ecst>
8. Kim D.S., Shin Y.H., Lee Y.W. // Chemical Engineering Communications. 2015. V. 202. № 1. P. 78.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2013.825611>
9. Permana A.D.C., Nugroho A., Chung K.Y. et al. // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 241. P. 216.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.029>
10. Кузьмичева Г.М. Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 5.
11. Alekseev E.S., Alentiev A.Y., Belova A.S. et al. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 1337.
<https://doi.org/10.1070/RCR4932?locatt=label:RUSSIAN>
12. Коновалов И.А., Маврин Б.Н., Прокудина Н.А. и др. Изв. академии наук. Серия Химическая. 2016. № 12. С. 2795.
13. Смирнова К.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В. и др. Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 76.
14. Sokolov I.E., Kononov I.A., Zakalyukin R.M. et al. MRS communication. 2018. V. 8. № 1. P. 59.
<https://doi.org/10.1557/mrc.2018.3>
15. Oskam G., Nellore A., Penn R.L. et al. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 1734.
<https://doi.org/10.1021/jp021237f>
16. Park Jin-Koo, Myoung Jung-Jae, Kyong Jin-Burm et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2003. V. 24. № 5. P. 671.
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2003.24.5.671>
17. Zhang Y., Yang J., Yu Y.-X. // The Journal of Physical Chemistry B. 2005. V. 109. № 27. P. 133575.
<https://doi.org/10.1021/jp045741r>
18. Teymourash A.R., Khonakdar D.R., Raveshi M.R. // The of Supercritical Fluids. 2013. V. 74. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.010>
19. Lebedev A.E., Katalevich A.M., Menshutina N.V. // J. of Supercritical Fluids. 2015. V. 106. P.122.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.06.010>
20. Borjan D., Gracnar M., Knez Z. et al. // Processes. 2022. V. 10. P. 2275.
<https://doi.org/10.3390/pr10112275>
21. Pierotti R.A. // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 717.
<https://doi.org/10.1021/cr60304a002>
22. Emsley J. The Elements, third ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
23. Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 154102.
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
24. Adamo C. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546:824

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ, ЦИРКОНИЕМ, ГАФНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2023 г. Е. И. Костылева^{а,*}, А. Н. Новиков^а, Т. А. Ильина^а, Н. А. Дедов^а, И. А. Щукина^а

^аНовомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

*e-mail: ike08@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Синтезированы наночастицы диоксида титана и диоксида кремния реакцией гидролитической поликонденсации тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в ультразвуковом поле. Изучена фотокаталитическая активность полученных материалов при воздействии ультрафиолетового облучения на примере реакции фотодеструкции органического красителя родамина Ж. Проведена модификация смеси диоксидов титана и кремния соединениями ванадия(V), циркония(IV), гафния(IV), которая приводит к смещению фотокаталитической активности в видимую область спектра.

Ключевые слова: диоксид титана, диоксид кремния, фотокатализ, органические загрязнители

DOI: 10.31857/S0044453723070130, **EDN:** SKWBLE

Материалы, на основе наночастиц диоксида титана и диоксида кремния находят широкое применение в качестве фотокатализаторов разложения органических и неорганических отходов, дезактивации вирусов, бактерий. Основным механизмом фотокатализа диоксида титана является образование активных форм кислорода на его поверхности, которые способны разлагать органические соединения до CO_2 и H_2O . На практике эти свойства TiO_2 используются при создании систем очистки воды, воздуха, для получения защитных покрытий на различных поверхностях. Но во всех перечисленных способах применения используется ультрафиолетовое (УФ) облучение, так как TiO_2 обладает фотокаталитической активностью (ФКА) в диапазоне электромагнитного излучения с $\lambda \leq 400$ нм [1–3].

В настоящее время актуальным направлением научных исследований является модификация TiO_2 полупроводниковыми элементами, уменьшающими ширину запрещенной зоны TiO_2 (3.2 эВ) и позволяющими работать с данными материалами в видимом диапазоне светового потока ($\lambda > 400$ нм). Одним из способов повышения эффективности фотоиндуцированного разложения органических загрязнителей частицами TiO_2 является его легирование соединениями переходных металлов [3–6]. Научный интерес к таким

процессам обусловлен решением проблем энергосбережения.

Основными параметрами, влияющими на свойства фотокаталитических систем, являются размеры частиц, химический состав поверхностного слоя, способ получения и структура TiO_2 [3, 7]. Синтез наноразмерных частиц диоксида титана позволяет снизить степень рекомбинации зарядов и увеличить активную площадь поверхности фотокатализатора [7].

В ряде работ показано, что увеличение ФКА диоксида титана при УФ-облучении достигается за счет добавления SiO_2 . Создание композитной матрицы $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ приводит к повышению удельной поверхности, пористости и ФКА [7, 8].

В данной работе изучены способы совместного получения наночастиц диоксида титана и диоксида кремния гидролитической поликонденсацией тетрабутоксититана (ТБТ) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) и их модификация соединениями ванадия(V), циркония(IV), гафния(IV), для достижения ФКА в видимой области спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [9] нами были представлены результаты исследований частиц SiO_2 и TiO_2 , синтезированных гидролитической поликонденсацией ТБТ и ТЭОС в ультразвуковом (УЗ)-поле. Выявлено, что предложенная методика позволяет по-

лучать наноразмерные частицы диаметром SiO_2 — 10–50 нм, TiO_2 — 50–150 нм с узким распределением частиц по размерам (РЧР). Выделенные SiO_2 и TiO_2 представляют собой аэрогели с высокой удельной поверхностью. Поэтому перспективным продолжением работы является исследование процесса гидролитической поликонденсации ТЭОС и ТБТ в ультразвуковом поле с целью получения системы $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и изучение ее в качестве катализатора разложения органических загрязнений под действием УФ- и видимого излучения.

Фотокаталитические системы на основе TiO_2 и SiO_2 получали реакцией гидролитической поликонденсации ТБТ и ТЭОС в УЗ-поле с частотой 22 кГц. Процесс проводили на лабораторной ультразвуковой установке И100-6/1 (Россия) в течение 10 мин в водно-спиртовой среде в присутствии аммиака, как катализатора процесса. Синтез осуществляли при таких концентрациях реагентов, чтобы соотношение $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в готовом продукте составляло от 3 : 1 до 1 : 1. Продукты реакции центрифугировали и высушивали при температуре 250°C.

Для модификации композиций $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в водные растворы метаванадата аммония(V), оксохлорида циркония(IV), оксонитрата гафния(IV) вводили смесь синтезированных $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (в соотношении 1 г на 20 мл 0.01 М раствора соответствующей соли), суспензию диспергировали в УЗ-поле в течение 10 мин, центрифугировали, высушивали при температуре 100°C и отжигали в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 300°C. Синтезированные частицы были изучены методами лазерной дифракции, ИК-спектроскопии, синхронного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (ТГ-ДТА).

РЧР изучали с помощью лазерного анализатора Wintrac 3000 Wet, Dry (Россия). Съемка проводилась в “жидкостном” режиме, что позволяет определять размер частиц в диапазоне 0.01–2000 мкм с погрешностью <1%. Режим представления результатов — в виде гистограммы распределения, ее интерполяции логарифмически-нормальным распределением и распределением Розена–Рамлера. Регистрацию спектров поглощения исследуемых соединений проводили на ИК-Фурье-спектрометре марки ФСМ-1201, в диапазоне 4000–400 см^{-1} . Образцы для анализа изготавливали таблетированием навески в КВг. Синтезированные материалы изучали методом ТГ-ДТА на термоаналитическом дериватографе Perkin Elmer Pyris. Навеску образца помещали в платиновый

тигель и нагревали в динамической воздушной среде (скорость продувки 20–30 мл/мин) до 700°C со скоростью 5 К/мин.

Для оценки ФКА исходных частиц $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и композиций, легированных *d*-элементами, применяли, широко используемый на практике метод фотокаталитического окисления органического красителя родамина-Ж [2]. Раствор подвергали ультрафиолетовому облучению ($\lambda \leq 400$ нм) и облучению в видимом диапазоне ($\lambda > 400$ нм) в течение 120 мин, при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. В качестве источника УФ-излучения использовали УФ-лампу мощностью 60 Вт. Облучение в видимом диапазоне осуществляли с помощью лампы накаливания (60 Вт). Отбор пробы осветленного раствора и определение его относительной оптической плотности (D) осуществляли с интервалом в 15 мин. Исследования проводили при помощи фотоэлектроколориметра КФК-2 в кюветах шириной 2 см при длине волны 540 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гидролитическая поликонденсация ТЭОС и ТБТ в водно-спиртовой среде в присутствии щелочного катализатора протекает в несколько этапов, из которых основными являются — образование олигомерных линейных и циклических этоксисилоксанов и бутоксититаноксанов, которые в дальнейшем образуют сшитые полимерные оксиды с функциональными гидроксильными и алкокси-группами, что подтверждено данными ИК-спектроскопии [9].

При изучении синтезированных полимерных систем $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (соотношение 3 : 1) методом ТГ-ДТА (рис. 1) выявлено, что на кривой ДТА при температуре 150°C наблюдается эндотермический пик, соответствующий конденсационным процессам по гидроксильным группам, при этом потери массы (Δm) составляют 20%. При температурах выше 250–300°C присутствует эндоэффект, соответствующий процессам термоокислительной деструкции остаточных алкокси-групп, $\Delta m = 24\%$. Экзоэффект в интервале 480–500°C соответствует кристаллизационным превращениям анатазной формы TiO_2 . На основании полученных данных был выбран температурный режим обработки образцов для дальнейших исследований — 300°C в течение 2 ч. Дальнейшее повышение температуры приводит к дегидратации, формированию и укрупнению кристаллов, переходу анатаза в рутил, что отрицательно сказывается на ФКА [6, 10].

На ИК-спектрах полимерных систем $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (соотношение 3 : 1) (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения в областях 3700 и 1620 см^{-1} , обуславливающие наличие остаточных гидрок-

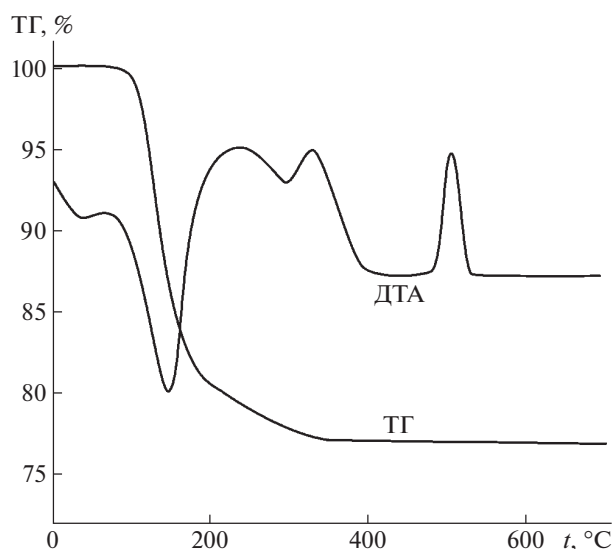


Рис. 1. Данные ТГ-ДТА-анализа $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (3 : 1).

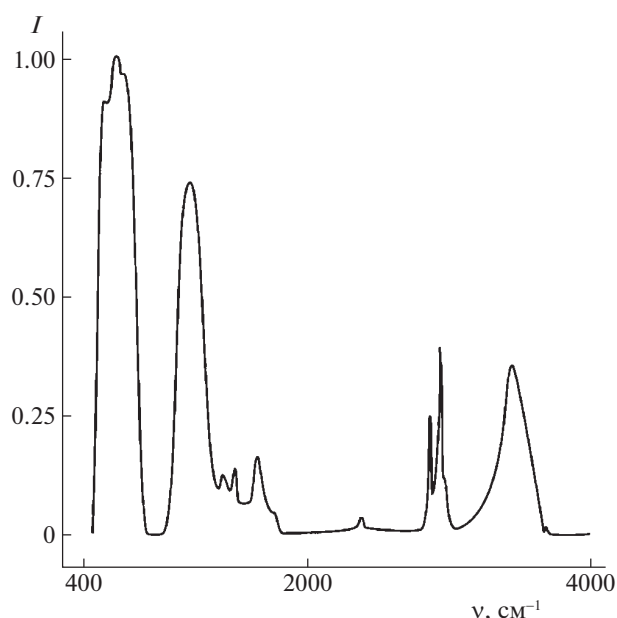


Рис. 2. Данные ИК-спектроскопии $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (3 : 1).

сильных групп на поверхности, которые оказывают существенное влияние на ФКА. Механизм действия ОН-групп заключается в захвате фотоиндуцированных дырок с последующим образованием гидроксильных радикалов с высокой окислительной способностью [3].

На рис. 3 (а,б) представлены РЧР синтезированной системы $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и легированной соединениями гафния соответственно. По оси абсцисс отложены значения размеров частиц в логарифмическом масштабе, по левой оси ординат процент распределения по Розину–Рамлеру (Q , %), по правой оси ординат — проценты объемного распределения (ΔQ_v , %), соответствующие гистограмме. При анализе полученных данных выявлено, что размеры $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ составляют 0.7–0.15 мкм, что хорошо согласуется с данными РЧР для отдельно синтезированных частиц TiO_2 и SiO_2 [9]. Средний размер легированных частиц несколько уменьшается и преобладает фракция 0.05–0.07 мкм.

На рис. 4 представлена зависимость относительной оптической плотности (D) красителя от времени облучения в УФ-диапазоне ($\lambda \leq 400$ нм) в присутствии катализаторов с различным соотношением $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. По сравнению с исходным TiO_2 небольшие добавки SiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (3 : 1)) приводят к уменьшению оптической плотности родамина Ж, что соответствует уменьшению концентрации красителя с 1.8×10^{-3} моль/л до 0.6×10^{-3} моль/л. По данным [3, 10], введение SiO_2 повышает термостабильность TiO_2 , что предотвращает фазовые переходы диоксида титана из анатаза в рутил и существенную потерю ФКА. Однако, при дальнейшем увеличении содержа-

ния SiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (2 : 1; 1 : 1)) ФКА значительно уменьшается. В работе [8] это объясняется ростом степени внедрения титана в матрицу аморфного силикагеля, что снижает способность TiO_2 обра-

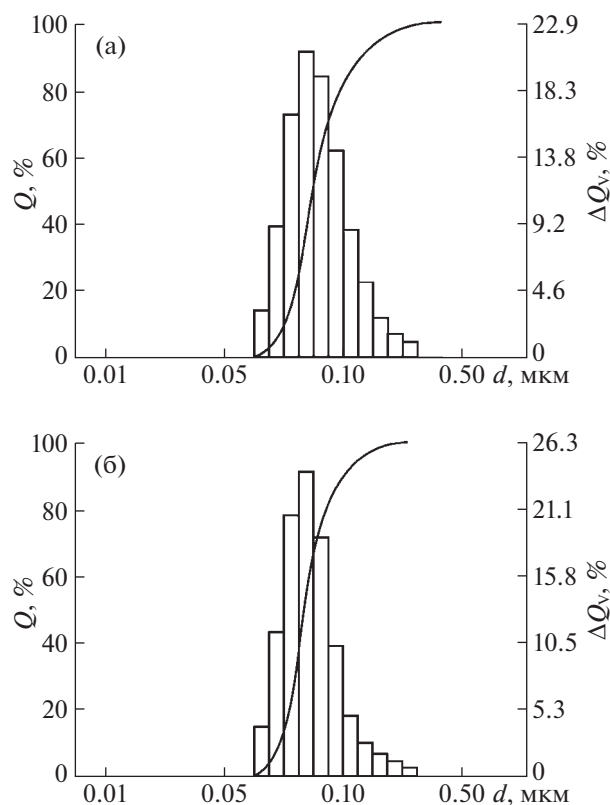


Рис. 3. РЧР: а — $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (3 : 1), б — $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{—Hf}$.

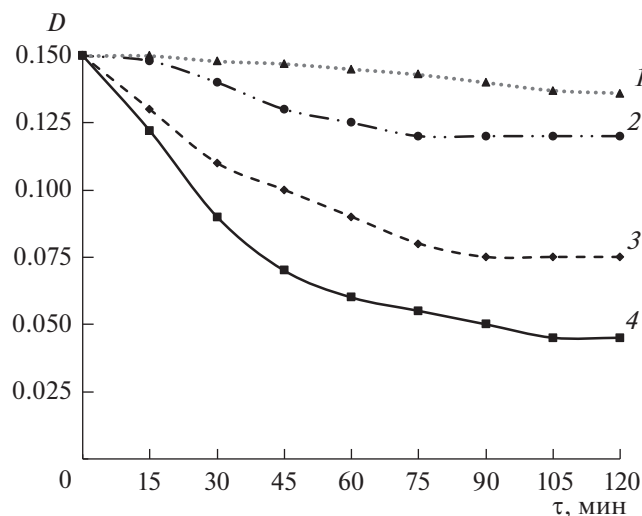


Рис. 4. Зависимости относительной оптической плотности красителя от времени облучения в УФ-диапазоне в присутствии фотокатализатора: 1 – $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1 : 1), 2 – $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (2 : 1), 3 – TiO_2 , 4 – $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (3 : 1).

зовывать пары “электрон–дырка”, ответственные за формирование окислителей и деструкцию органического субстрата. В связи с этим для дальнейших исследований в видимой области спектра был выбран образец с соотношением $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (3 : 1).

На рис. 5 представлена зависимость относительной оптической плотности (D) красителя от времени облучения в видимом диапазоне ($\lambda > 400$ нм) в присутствии легированных катализаторов. Как следует из данных рис. 3, в течение первых 70 минут воздействия светового потока наблюдается значительное снижение оптической плотности, свидетельствующее о фотокаталитической активности легированных частиц при $\lambda > 400$ нм. Это объясняется тем, что модификация поливалентными металлами уменьшает ширину запрещенной зоны TiO_2 и сдвигает ФКА в область видимого электромагнитного излучения. При этом концентрация родамина Ж изменяется с 1.8×10^{-3} до 0.3×10^{-3} моль/л. Немодифицированный состав $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в данном диапазоне облучения практически не проявляет окислительных свойств, а в ряду синтезированных легированных фотокатализаторов фотокаталитическая активность увеличивается в последовательности: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{--Hf} > \text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{--V} > \text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{--Zr}$.

Таким образом, разработана методика синтеза наноразмерных частиц диоксидов титана и кремния реакцией гидролитической поликонденсации тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в УЗ-поле. Установлено, что образец состава $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (3 : 1) обладает наибольшей фотоката-

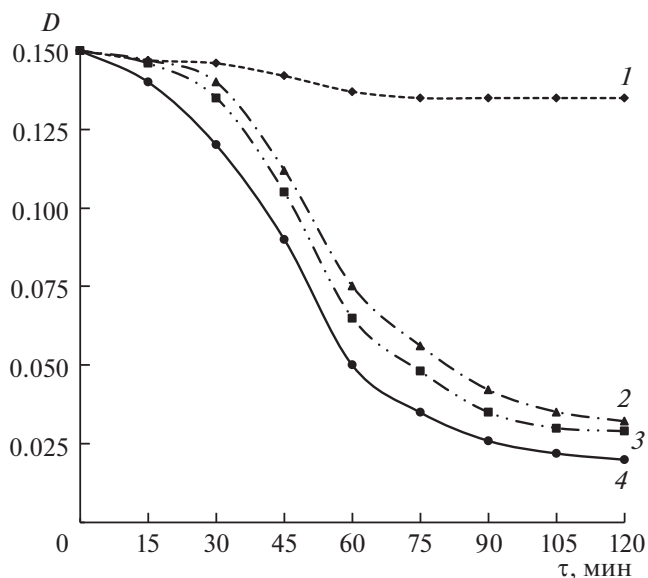


Рис. 5. Зависимости относительной оптической плотности красителя от времени облучения в видимом диапазоне в присутствии фотокатализатора: 1 – $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 2 – $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{--Zr}$, 3 – $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{--V}$, 4 – $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{--Hf}$.

литической активностью при УФ-облучении. Модификация полученных составов поливалентными металлами с высокими степенями окисления (V, Zr, Hf) позволяет получать материалы с фотокаталитической активностью в видимой области спектра.

Основная часть работ выполнена при финансовой поддержке гранта правительства Тульской области в сфере науки и техники. Постановление № 433 от 05.07.2022 г. Изучение размеров частиц выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории “Лаборатория ионных материалов” (ЛИМ), проект № FSSM-2021-0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. № 12. P. 8269.
2. Тихонов В.А., Лановецкий С.В., Ткачева В.Э. // Вестн. технологического университета. 2016. Т. 19. № 9. С. 148.
3. Исаев А.Б., Гасанова Ф.Г., Шабанов Н.С. и др. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1613. <https://doi.org/10.7868/S0044453714100173>
4. Логачева В.А., Лукин А.Н., Афонин Н.Н. и др. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 6. С. 751–757. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.06.47769.32>

5. Лебедев В.А., Судьин В.В., Козлов Д.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 1–2. С. 27. <https://doi.org/10.1134/S1995078016010092>
6. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинин В.Т. и др. // Докл. академии наук. 2012. Т. 443. № 2. С. 195.
7. Морозов А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: Дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. М.: Российский химико-технологический ун-т имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), 2014. 159 с.
8. Авдин В.В., Буланова А.В., Асильбекова А.А. и др. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. “Химия”. 2020. Т. 12. № 3. С. 98–107. <https://doi.org/10.14529/chem200305>
9. Костылева Е.И., Новиков А.Н. // Южно-Сибирский научный вестник. 2021. № 6. С. 30–34. <https://doi.org/10.25699/SSSB.2021.40.6.036>
10. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 65–71. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18100035>

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 620.22:544,621.3.049.77

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА
ПРИ ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА**

© 2023 г. А. М. Николаев^{a,b,*}, А. С. Коваленко^a, К. В. Фролов^c, Г. П. Копица^{a,d},
А. Е. Баранчиков^e, О. А. Шилова^{a,f}

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^cИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

^dНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

^eИнститут общей и неорганической химии, Москва, Россия

^fСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: floijan@gmail.com

Поступила в редакцию 30.03.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Методом химического осаждения были синтезированы нанопорошки оксидов железа. Показано, что в результате синтеза образуется, в зависимости от условий ультразвуковой обработки, фаза оксида железа со структурой магнетита (твердый раствор магнетита-маггемита, либо смесь этого твердого раствора и гетита). Размер ОКР и размер частиц для основной фазы соответствует ~10–20 нм. Синтезированные порошки оксидов железа обладают развитой поверхностью и имеют значения удельной площади поверхности $S_{\text{ВЕТ}} \approx 92$ и $117 \text{ м}^2/\text{г}$, а также одинаковый, достаточно большой, удельный объем пор ($V_p/P_0 \rightarrow 0.99 = 0.35 \text{ см}^3/\text{г}$). Показано, что дополнительное ультразвуковое воздействие in situ на находящиеся в маточном растворе магнитные наночастицы оксидов железа приводит к резкому окислению ионов железа (II) и появлению немагнитной примесной фазы гетита.

Ключевые слова: химическое соосаждение, магнетит, маггемит

DOI: 10.31857/S0044453723070191, **EDN:** SLPMS5

Магнитные наночастицы оксидов железа (магнетита и маггемита) вызывают непреходящий интерес ученых из разных областей науки [1–3]. Данный интерес связан с уникальными магнитными свойствами этих материалов, которые в большой степени зависят от фазового состава, структуры и морфологии (размера и формы) частиц. Существенное влияние на эти характеристики оказывают условия получения наночастиц. Синтез магнитных наночастиц оксидов железа осуществляют различными химическими методами, такими как совместное осаждение, совместная кристаллизация, золь-гель и гидротермальный синтез [4], метод термического разложения и др. Одним из наиболее простых в технологическом отношении является метод совместного осаждения из водных растворов солей железа. Однако, несмотря на кажущуюся простоту, условия проведения синтеза данным методом оказывают существенное влияние на фазовый состав и морфологию частиц, что, в конечном итоге, влияет на их целевые свойства. Поэтому инте-

рес к изучению факторов, характеризующих условия синтеза магнитных наночастиц оксидов железа, и поиску путей управления ими, не ослабевает, что проявляется в большом количестве публикаций и обзоров на эту тему [5–7]. В последние годы все большее внимание исследователи уделяют точному определению фазового состава получаемых магнитных наночастиц оксидов железа. Поскольку маггемит и магнетит изоструктурны, определение фазового состава именно наночастиц связано с необходимостью расчета параметров кристаллической решетки, а также с привлечением целого комплекса других физико-химических методов исследования, прежде всего Мессбауэровской и ИК-спектроскопии. Помимо выбора исходных компонентов и их концентраций, на фазовый состав и другие характеристики нанопорошков существенное влияние оказывают факторы, характеризующие условия протекания химических процессов, лежащих в основе синтеза наночастиц, — температура и другие внешние воздействия (ультразвук,

магнитное поле, механическое воздействие и др.). Так, в работе [8] установлено влияние длительности процесса химического осаждения на преимущественное формирование наночастиц маггемита или магнетита. В работах [9, 10] установлена взаимосвязь между условиями синтеза (использование ультразвукового воздействия и барботаж аргоном, варьирование длительностью выдержки в маточном растворе и методами извлечения из него) и фазовым составом магнитных наночастиц, их размером, формой, текстурными характеристиками и магнитными свойствами.

Синтез наночастиц под воздействием ультразвука называется сонохимическим методом синтеза. Использование сочетания методов синтеза совместным осаждением из растворов солей железа с сонохимическим методом расширяет возможности управления свойствами и структурой наночастиц [11, 12]. Однако влияние ультразвука на фазовый состав и другие характеристики образующихся наночастиц оксидов железа, как в процессе их осаждения, так и при нахождении в маточном растворе, изучено недостаточно хорошо.

Целью данной работы являлось подробное изучение фазового состава и структуры магнитных наночастиц оксидов железа, полученных методом совместного осаждения из водных растворов хлоридов железа (II, III) при использовании ультразвукового воздействия на разных этапах синтеза с использованием методов рентгенофазового анализа, мессбауэровской спектроскопии, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок оксида железа получали методом химического осаждения из водных растворов хлоридов железа (II, III) при использовании ультразвукового воздействия на разных этапах синтеза. Для приготовления нанопорошка оксида железа (образец № 1) были приготовлены 0.5 М водные растворы FeCl_3 и FeCl_2 , которые затем были смешаны с учетом заданного стехиометрического соотношения $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$. Емкость с полученным раствором устанавливали в ультразвуковую ванну (240 Вт, 40 кГц) и проводили процесс осаждения водным раствором гидроксида аммония концентрацией 12.5%, покапельно (через бюретку) вводя его в исходный раствор хлоридов железа при постоянном ультразвуковом воздействии. Синтез проводили до достижения рН реакционного раствора = 11 (~20 мин). Образец № 2 получали по аналогичной методике, однако после окончания процесса осаждения свежеполученный осадок был подвергнут дополнительной

ультразвуковой обработке в маточном растворе в течение 20 минут в ультразвуковой ванне. Оба осадка извлекали из маточного раствора посредством магнитной сепарации (с использованием неодимового магнита), затем промывали 5 раз дистиллированной водой до нейтрального рН и высушивали при 100°C в сушильном шкафу в воздушной атмосфере.

Фазовый состав и кристаллическая структура порошков были исследованы методом порошковой рентгенографии (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600. Параметры решетки рассчитаны методом наименьших квадратов с использованием программного комплекса PDWin. Размер ОКР рассчитывали по формуле Шеррера по пику 220.

Микроструктуру образцов анализировали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения CarlZeissN-Vision 40 с детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм²) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Анализ текстурных характеристик нанопорошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Quantachrome Nova 1200e. Перед измерениями осуществляли дегазацию образцов при 100°C в вакууме в течение 15–17 ч. Удельную площадь поверхности образцов ($S_{уд}$) определяли с использованием модели Brunauer–Emmett–Teller (BET) — по 7-ми точкам в диапазоне парциальных давлений азота $P/P_0 = 0.07–0.25$. Удельный объем пор измеряли в области больших парциальных давлений азота $P/P_0 \approx 0.995$. Расчет распределения пор по размерам проводили, анализируя ветви десорбции полных изотерм адсорбции-десорбции (в диапазоне парциальных давлений азота 0.01–0.99) с использованием модели Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

Мессбауэровские спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe были получены без приложения внешнего магнитного поля при атмосферном давлении при комнатной температуре $T = 295$ К в геометрии пропускания с помощью стандартного мессбауэровского спектрометра MC-1104Ем, работавшего в режиме постоянных ускорений. Использовался источник гамма-квантов $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ (MCo 7.114 АО “РИТВЕРЦ”). Изомерные сдвиги измерялись относительно стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$ (железная фольга толщиной 30 мкм MRA 2.6 АО “РИТВЕРЦ”). Компьютерный анализ экспериментальных спектров проведен в рамках модели магнитной динамики наночастиц с обменным взаимодействием ферримагнитного типа в двух-подрешеточном приближении [13].

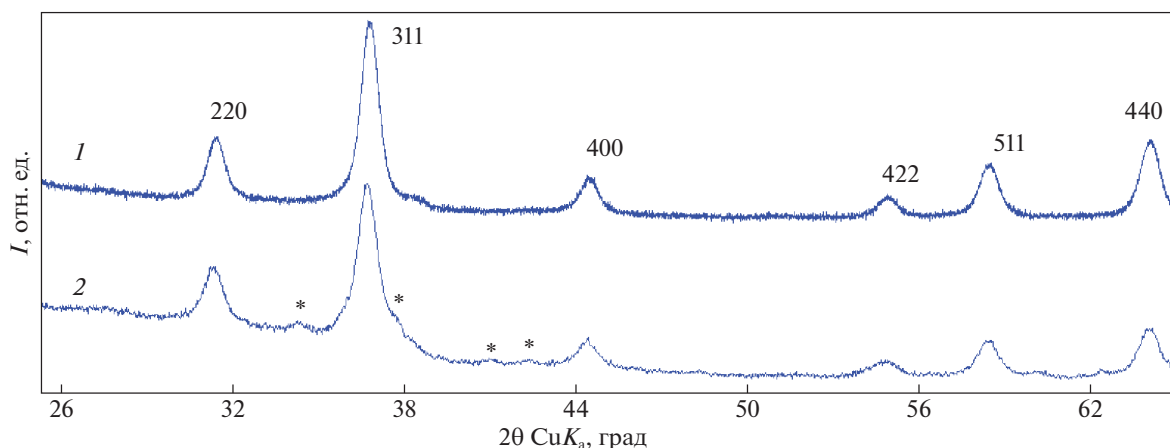


Рис. 1. Дифрактограммы нанопорошков оксидов железа № 1 и № 2 (1 и 2 соответственно). Звездочкой отмечена фаза FeOOH.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав и морфология нанопорошков оксидов железа

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 1.

В результате синтезов в обоих случаях получился плохо окристаллизованный оксид железа со структурой магнетита. В случае порошка № 2 в осадке присутствует небольшое количество примеси (FeOOH, гетит, в количестве до 5 мас. %, по данным РФА). Поскольку магнетит и маггемит изоструктурны, параметр решетки может служить показателем близости структуры к магнетиту Fe_3O_4 , или маггемиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Параметры элементарной ячейки наночастиц порошка № 1 — $8.341(\pm 4)$ Å, а № 2 — $8.357(\pm 3)$ Å. Таким образом, оксид железа № 1 по параметру ячейки близок к маггемиту ($8.336\text{--}8.339$ Å) [14–16]. По сравнению с № 1 оксид железа № 2 в магнетит-маггемитовом ряду более сдвинут в сторону магнетита ($8.396\text{--}8.397$ Å) [14–16]. Это может быть связано с тем, что “лишние” ионы окисленного железа сформировали отдельную фазу, а не вошли в структуру магнетита. Размеры ОКР для обоих образцов близки — 12 нм для образца № 1 и 10 нм для образца № 2. С учетом уширения пиков из-за плохой окристаллизованности можно говорить, что это разница на уровне погрешности. Эти данные не противоречат исследованиям последних лет, результаты которых свидетельствуют, что в результате водного осаждения из растворов солей железа (II, III) в отсутствие добавок окислителей или восстановителей, на воздухе при комнатной температуре, как правило, получаются твердые растворы магнетит-маггемитового ряда [7, 8].

Результаты ИК-спектроскопии представлены на рис. 2. Полосы поглощения 559 , 580 и 632 см^{-1} соответствуют колебаниям Fe—O в магнетите (580^{-1}) и маггемите (559 и 632^{-1}). Полосы погло-

щения на 790 и 890 см^{-1} свидетельствуют о наличии фазы гетита в образце № 2, что подтверждает данные рентгенофазового анализа.

СЭМ-изображения, представленные на рис. 3, также подтверждают разницу в фазовом составе полученных веществ. На обоих снимках присутствуют изометричные частицы размером $\sim 10\text{--}20$ нм, которые соответствуют фазе твердого раствора магнетита-маггемита. Однако в образце № 2 также присутствует в значительном количестве вторая фаза, визуально выглядящая как пластинчатые кристаллы. Судя по снимкам, эта фаза присутствует в большем количестве, чем 5%, ко-

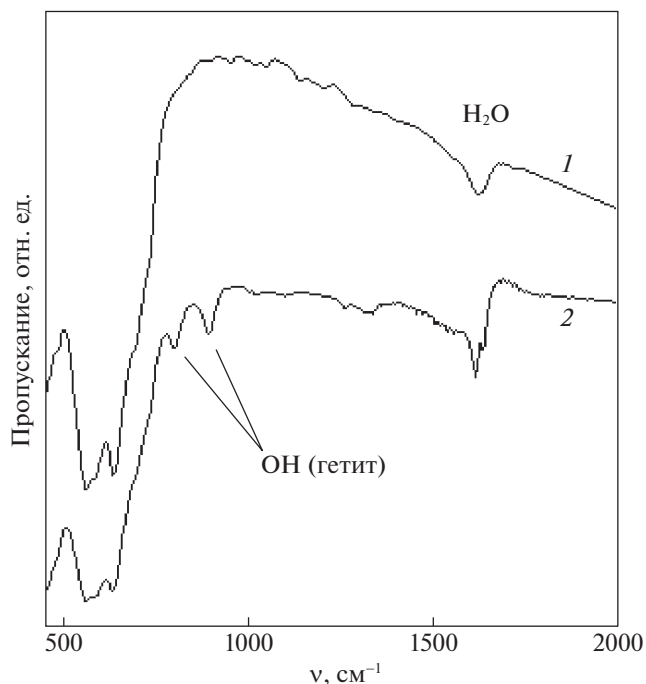


Рис. 2. ИК-спектры полученных нанопорошков оксидов железа № 1 и № 2 (1 и 2 соответственно).

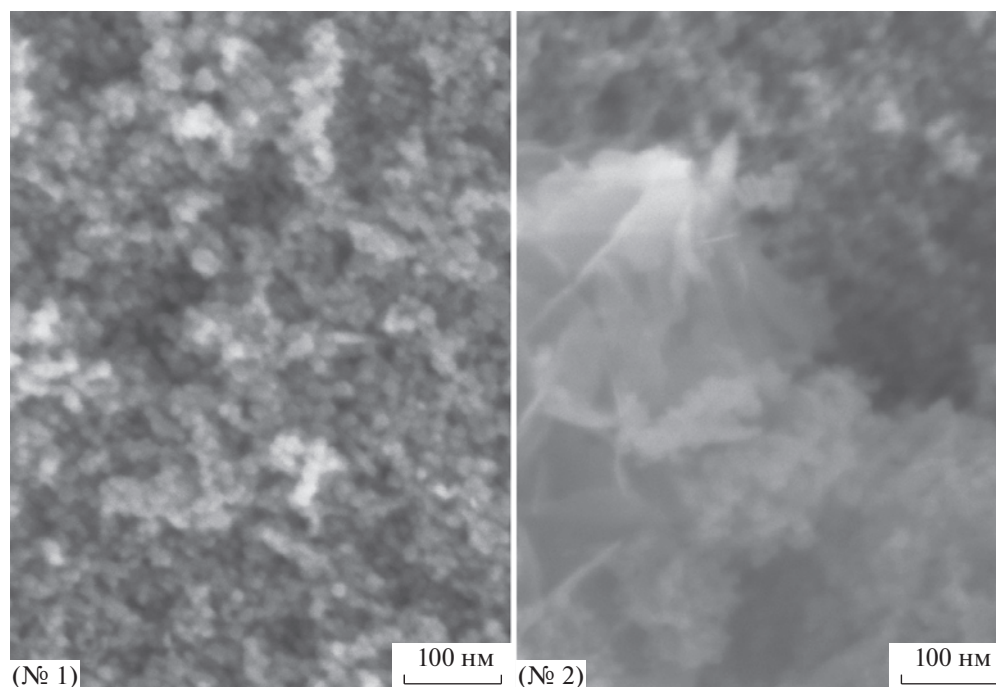


Рис. 3. СЭМ-изображения полученных нанопорошков оксидов железа (№ 1 и № 2).

торые можно ожидать по данным РФА. Видимо, эта фаза — в значительной степени рентгенаморфная. Факт возможности появления примесной фазы, по-видимому, необходимо учитывать при использовании УЗ-обработки для деагрегации магнитных нанопорошков оксидов железа.

Результаты мессбауэровских измерений хорошо согласуются с данными РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ. Наилучшая аппроксимация экспериментальных спектров была получена в рамках модели магнитной динамики наночастиц с обменным взаимодействием ферромагнитного типа [13] с учетом расположения ионов Fe в двух структурных позициях с тетраэдрическим (А) и октаэдрическим (В) кислородным окружением. Результаты аппроксимации представлены на рис. 4. Позициям А ионов железа соответствуют синие компоненты S1, позициям В — зеленые компо-

ненты S2. Хорошо видно, что в образце № 2 присутствует дополнительная компонента S3 (желтая), по своим сверхтонким параметрам соответствующая фазе FeOОН, включающей около 47% всех ионов железа. Вычисленные сверхтонкие мессбауэровские параметры всех компонент приведены в таблице 1. Значения изомерных сдвигов δ и сверхтонких магнитных полей B_{hf} компонент S1 и S2 в обоих образцах характерны для маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [17, 18].

Текстурные характеристики нанопорошков оксидов железа

На рис. 5 (а, в) приведены полные изотермы адсорбции-десорбции азота для синтезированных порошков оксидов железа. Присутствие капиллярно-конденсационного гистерезиса позво-

Таблица 1. Расчетные значения параметров компонент

Образец	Компонента	δ (мм/с)	ϵ (мм/с)	B_{hf} (Тл)	A (%)	Структурная позиция Fe	Кислородное окружение Fe	Оксид Fe
№ 87	S1 (синяя)	0.23(1)	−0.19(2)	49.5(1)	100	А	тетраэдр	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	S2 (зеленая)	0.38(1)		50.0(1)		В	октаэдр	
№ 90	S1 (синяя)	0.26(3)	−0.28(1)	48.9(1)	53.1	А	тетраэдр	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	S2 (зеленая)	0.37(2)		49.3(1)		В	октаэдр	
	S3 (желтая)	0.38(1)	0.27(2)	36.9(1)	46.9	—	октаэдр	FeOОН

Обозначения: δ — изомерный сдвиг, ϵ — квадрупольное смещение, B_{hf} — сверхтонкое магнитное поле на ядрах ^{57}Fe , A — от-носительная площадь компонент.

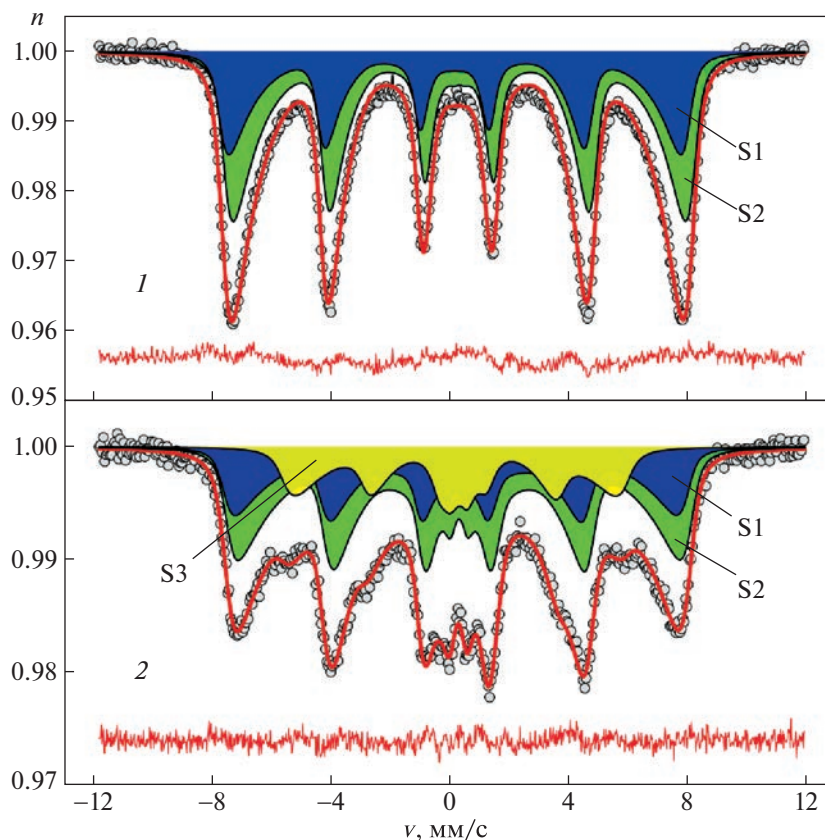


Рис. 4. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe образцов нанопорошков, измеренные при комнатной температуре. Красной сплошной линией показаны результаты аппроксимации, синие компоненты (S1) соответствуют ионам железа в структурной позиции А с тетраэдрическим кислородным окружением, зеленые (S2) — в структурной позиции В с октаэдрическим кислородным окружением, желтая компонента (S3) соответствует ионам железа, принадлежащим фазе гетита FeOOH .

ляет отнести изотермы к IV типу по классификации IUPAC, который характерен для мезопористых материалов, содержащих поры диаметром 2–50 нм. Как видно из данных рисунков, форма петель гистерезиса для синтезированных образцов близка к типу H1, что свидетельствует о наличии в них открытых с обеих сторон цилиндрических мезопор с достаточно узким распределением по размерам. При этом, смыкание петель гистерезиса для обоих образцов при значениях относительного давления P/P_0 значительно больших, чем 0.3 (рис. 5а), явно свидетельствует об отсутствии в них микропор. Результаты анализа полученных изотерм с использованием моделей БЭТ и БДХ представлены на рис. 5б.

Синтезированные порошки оксидов железа № 1 и 2 обладают развитой поверхностью и имеют значения удельной площади поверхности $S_{\text{вет}} \approx 92$ и $117 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, а также одинаковый, достаточно большой, удельный объем пор ($V_{P/P_0 \rightarrow 0.99} = 0.35 \text{ см}^3/\text{г}$). Кроме того, для обоих образцов наблюдается лево-асимметричное распределение пор по размерам с положением максимума $d_p \approx 13.4 \text{ нм}$, более широкое для образца № 2.

Таким образом, дополнительное УЗ-воздействие на нанопорошок увеличило площадь удельной поверхности порошка, но не привело к существенным изменениям его мезопористой структуры.

Таким образом, одинаковая методика синтеза — совместное соосаждение из водных растворов хлоридов железа (II, III) была использована для синтеза двух нанопорошков оксидов железа. Единственным различием было дополнительное ультразвуковое воздействие на полученный осадок, сразу же после его выпадения (№ 2).

Методами РФА и ИК-спектроскопии показано, что в результате получены нанопорошки оксидов маггемит-магнетитового ряда. Фазовый состав нанопорошка, не подвергавшегося дополнительному УЗ-воздействию, практически соответствует маггемиту, а другого нанопорошка, подвергавшегося дополнительному УЗ-воздействию, смещен в сторону магнетита. Дополнительное ультразвуковое воздействие на полученный осадок приводит к резкому окислению ионов железа в маточном растворе и появлению немагнитной примесной фазы — гетита. Факт возможности появления примесной фазы, по-

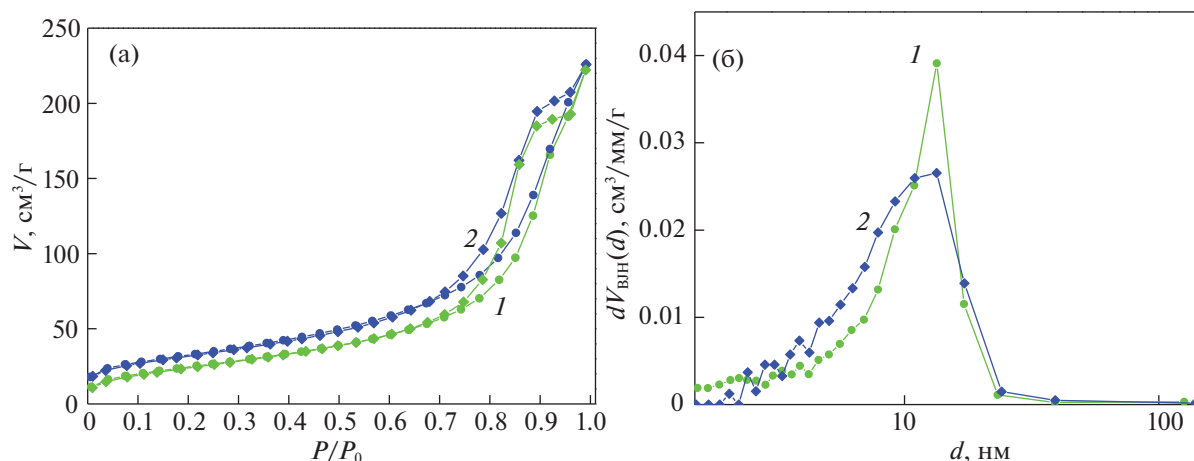


Рис. 5. Полные изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б), построенные в результате обработки полной изотермы десорбции азота с использованием модели Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ), для синтезированных порошков оксидов железа №№ 1, 2.

видимому, необходимо учитывать при использовании УЗ-обработки для дезагрегации магнитных нанопорошков оксидов железа.

Полученные нанопорошки оксидов железа отличаются развитой поверхностью и мезопористой структурой с цилиндрическими порами. Дополнительное УЗ-воздействие на осадок вызывает существенное (на ~30%) увеличение удельной площади поверхности (117 vs. 92 м²/г).

Работа выполнена в рамках темы НИР государственного задания ИХС РАН № 0081-2022-0006. Мессбауэровские измерения и расчеты выполнены при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaiyi Jiang, Linlin Zhang, Gang Bao // Current Opinion in Biomedical Engineering. December 2021.
2. Yang Ruan, Lingjun Kong, Yiwen Zhong et al. // J. of Cleaner Production, Available online 7 September 2021.
3. Faruk Yakasai, Mohd Zaidi Jaafar, Sulalit Bandyopadhyay, Zhong et al. // J. of Petroleum Science and Engineering, Elsevier, Available online 2 September 2021
4. Saragi T., Santika A.S., Permana B. et al. // Conference Series: Materials Science and Engineering, (2017). 196, 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/196/1/012025>
5. Hasany S.F., Abdurahman N.H., Sunarti A.R., Jose R. // Current Nanoscience. 2013. V. 9. Iss. 5. P. 561. <https://doi.org/10.2174/15734137113099990085>
6. Ansari S.A.M.K., Ficiarà E., Ruffinatti F.A. et al. // Materials. 2019. V. 12. № 3. P. 465. <https://doi.org/10.3390/ma12030465>
7. Schwaminger S.P., Syhr C., Berensmeier S. // Crystals. 2020. V. 10. P. 214. <https://doi.org/10.3390/cryst10030214>
8. Rashid H., Mansoor M.A., Haider B. et al. // Separation Science and Technology. 2019. V. 55. No 6. P. 1207. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1585876>
9. Laurent S., Forge D., Port M. et al. // Chemical Reviews. 2008. V. 108. № 6. P. 2064.
10. Шилова О.А., Николаев А.М., Коваленко А.С. и др. // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 398.
11. Hayato Koizumi Md. Azhar Uddin Yoshiei Kato // Inorganic Chemistry Communications. 2021. V. 124. 1084. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.10840000>
12. Eskandari M.J., Hasanzadeh I. // Materials Science and Engineering: B. 2021. V. 266. P. 115050.
13. Chuev M.A. // JMMM. 2019. 470. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.091>
14. Nasrazadani S., Raman A. // Corrosion Science. 1993. V. 34. № 8. P. 1355.
15. Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W. Magnetite. Handbook of Mineralogy. Chantilly, VA: Mineralogical Society of America, 2018. 333 p.
16. Pecharroman C., Gonzalez-Carreno T., Iglesias J.E. // Phys. Chem. Miner. 1995. V. 22. P. 21.
17. Radek Zboril, Miroslav Mashlan, Dimitris Petridis // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 3. P. 969.
18. Jeppe Fock, Lara K Bogart, David González-Alonso, et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 265005.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

КЛАСТЕРНЫЙ ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННО РАСПРЕДЕЛЕННЫХ НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ

© 2023 г. Е. В. Вотяков^{a,*}, Ю. К. Товбин^b

^aThe Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, 20 Kavafi Str, Nicosia 2121, Cyprus

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: karaul@gmail.com

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Разработаны основы кластерного вариационного метода (КВМ) для локально-неоднородных пространственно распределенных систем. В основе теории находятся принципы однородного КВМ, в котором дополнительно учитываются все варианты размещения базисного кластера на неоднородной решетке при его трансляции по системе. Показано, что структура статсуммы однородного КВМ при переходе на неоднородную пространственно распределенную решетку сохраняется, как и для однородного случая, но множители статсуммы, ранее относящиеся к однородным кластерам, теперь обязаны учитывать все варианты расположения неоднородных узлов внутри каждого кластера. Общий подход конкретизируется на примере слоевой структуры переходной области переменной плотности между паром и жидкостью на плоской квадратной решетке. В качестве примера приводятся явные выражения для неоднородной статсуммы переходной области на основе базисного кластера 3×3 . Для кластера 2×2 показано, как из неоднородной статсуммы получить в явном виде уравнения равновесного распределения частиц в переходной области. Последовательное увеличение размера базисного $m \times n$ кластера в переходной области сходится к точному решению.

Ключевые слова: эффекты корреляции, модель Изинга, кластерный вариационный метод, неоднородные узлы, фазовые переходы расслаивания, граница раздела фаз, концентрационный профиль

DOI: 10.31857/S0044453723070300, **EDN:** SPBYRC

Неоднородные системы широко представлены в различных физико-химических процессах. Они обусловлены формированием разных фаз и их поверхностей в ходе фазовых переходов и процессов перестройки твердых тел, что влияет на условия и способ реализации адсорбционных, каталитических и мембранных процессов. Наиболее известным случаем неоднородных систем являются гетерогенные системы, введенные Гиббсом [1–3] на макромасштабах, чтобы учесть реальные свойств систем в экспериментальных процессах. Вслед за ними были введены представления о неоднородных поверхностях [4] и о неоднородных твердых растворах на микромасштабе, включающие объемные упорядоченные фазы, а также наличие в них междоузлий [5, 6]. Другие примеры неоднородных систем представляют собой комбинацию неоднородных систем указанных типов: например, модель абсорбции в окта- и тетраэдрические междоузлия с учетом упорядоченного расположения частиц в этих междоузлиях или упорядочение компонентов раствора на границе раздела фаз и т. д.

Многообразие факторов, приводящих к неоднородным системам, легко проиллюстрировать на примере неоднородных поверхностей [7, 8], которые могут быть связаны с нарушением регулярности расположения поверхностных атомов твердого тела (структурные неоднородности) и с различием в природе поверхностных атомов (химические неоднородности).

Основными факторами неоднородного распределения компонентов смесей в неоднородных системах являются сами границы раздела фаз либо поля поверхностных сил, в которых перераспределяются мобильные компоненты пара и/или жидкости. В обоих случаях центральным фактором этих систем является межмолекулярное взаимодействие, приводящее к существованию конденсированных фаз и ко всем эффектам в них — это так называемые неидеальные системы. Влияние межмолекулярного взаимодействия в неоднородных системах хорошо известно на примере отклонения их поведения от свойств идеальных систем [9–12]. В неоднородных системах задача описания молекул в пространстве существенно

усложняется, т.к. помимо взаимного влияния молекул друг на друга, следует учитывать влияние внешних локальных неоднородных полей поверхностного потенциала твердых тел или влияние границ раздела фаз.

Простейшей моделью для описания неидеальных систем является так называемая модель Изинга [13–19]. Полная энергия данной модели H записывается в виде взаимодействия спина, обладающего магнитным моментом μ , с внешним полем h и спин-спиновое 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-спиновое взаимодействия. В данной модели учитываются взаимодействия спин-спиновое взаимодействия J между всеми ближайшими соседями f и g , которые формируют кооперативное поведение всей системы в целом. При $J > 0$ спины имеют тенденцию располагаться параллельно, а при $J < 0$ – антипараллельно.

Модель Изинга полностью аналитически разрешима в одномерных случаях как для однородных, так и для неоднородных систем. Частично разрешима в нулевом внешнем магнитном поле в двумерном случае для однородных и упорядоченных систем, а в трехмерном случае нет аналитических решений ни для каких систем [14–19].

В модели Изинга широко используются приближенные методы расчета при их адаптации к различным задачам физической химии. Это низко- и высоко температурные разложения [16–18], матричный метод [14–19], кластерный вариационный метод (КВМ) [20–22], метод Монте-Карло [23, 24], а также простые алгебраические методы. Среди последних наиболее известными являются одночастичное приближение среднего поля, в котором отсутствует учет корреляций, и более точное парное квазихимическое приближение (КХП), в котором учитываются только прямые корреляции между взаимодействующими частицами. На основе КХП построены большинство моделей в теории растворов [25–28], неоднородных системах [8, 29] и в неидеальных реакционных системах для расчета кинетики [29, 30]. КВМ позволяет выйти из учета только прямых корреляций КХП и отразить эффекты не прямых корреляций. Последовательный учет не прямых корреляций в КВМ при увеличении размера кластера приводит к точному решению [31, 32]. В работе [32] для расчета термодинамических характеристик объемной фазы был представлен общий математический подход для любых размеров базисных кластеров КВМ. Универсальное параметрическое приближение, включая программу расчета, были предложены для плоской квадратной решетки, и продемонстрировано, что увели-

чение числа узлов в базисном кластере до 16 позволяет получить решения с точностью до 2% [32]. Ранее КВМ в основном применялся для однородных систем; единственная известная авторам модель КВМ, которую можно отнести к неоднородным, использовалась для описания границы раздела фаз упорядоченных систем [20–22].

В данной работе предложен новый подход для построения уравнений на равновесные распределения частиц с помощью неоднородного кластерного вариационного метода (КВМ), обобщающий подход [32], на неоднородные пространственно распределенные решеточные структуры, и позволяющий рассматривать любые по размерам кластеры. В частности, новый подход переформулирован для плоской границы переходной области сосуществующих фаз в двухфазной системе, которая представляет собой последовательность мономолекулярных слоев с переменной плотностью флюида. В качестве примера приводятся явные выражения для неоднородной статсуммы переходной области границы на основе базисного кластера 3×3 и кластера K_{1s} . Для самого простого кластера 2×2 показано, как из неоднородной статсуммы получить в явном виде уравнения равновесного распределения частиц в переходной области границы сосуществующих фаз.

Основные понятия КВМ на однородной решетке

В КВМ задается набор γ базисных кластеров. Базисными кластерами являются кластеры максимального размера, в которых учитываются все корреляции. Базисные кластеры имеют форму, отражающую топологию решетки настолько, насколько это возможно, при условии, что вычислительных ресурсов достаточно для численного решения задачи. Для простых решеток удобно выбрать в качестве базисного один кластер, содержащий несколько элементарных ячеек (или узлов), обозначим число узлов кластера как n_γ .

После выбора базисного γ кластера, состоящего из $f_1 f_2 \dots f_{n_\gamma}$ узлов делается предположение о том, что вероятности $\theta_{f_1 f_2 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 i_2 \dots i_{n_\gamma}}$ выбранного γ кластера распределяются на однородной решетке независимым образом. Это предположение позволяет оценить полное число конфигураций Ω_γ решетки, состоящей из N узлов при условии того, что учтены только γ кластеры следующим образом:

$$\Omega_\gamma = \prod_{\sigma_{f_1}^i} \dots \prod_{\sigma_{f_{n_\gamma}}^i} \frac{N!}{[\theta_{f_1 f_2 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 i_2 \dots i_{n_\gamma}} N]!} \quad (1)$$

Используя формулу Стирлинга и нормировку на вероятности $\theta_{f_1 f_2 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 i_2 \dots i_{n_\gamma}}$, энтропийный вклад S_γ кластера γ запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{S_\gamma}{k_B} = \ln \Omega_\gamma &= -N \sum_{\sigma_{f_1}^1} \sum_{\sigma_{f_1}^2} \dots \sum_{\sigma_{f_{n_\gamma}}^{i_{n_\gamma}}} \theta_{f_1 f_2 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 i_2 \dots i_{n_\gamma}} \ln \theta_{f_1 f_2 \dots f_{n_\gamma}}^{i_1 i_2 \dots i_{n_\gamma}} = \\ &= -N \sum_{\sigma_\gamma} \theta_\gamma(\sigma_\gamma) \ln \theta_\gamma(\sigma_\gamma). \end{aligned} \quad (2)$$

Второе равенство отражает сокращенную форму записи множества конфигураций γ кластера.

Легко заметить, что Ω_γ взятое только для одного γ кластера переоценивает истинное число конфигураций Ω в системе. Действительно, базисные кластеры γ учитываются в формуле (2) один раз. С другой стороны, так как кластеры γ распределяются независимо, они могут перекрываться между собой образуя подкластеры β входящие в (2) более одного раза. Для того чтобы все подкластеры учитывались только один раз, вводятся геометрические коэффициенты a_β , $\beta \leq \gamma$, для всех подкластеров β , содержащихся в γ , $a_\gamma = 1$. С помощью a_β , число конфигураций Ω и энтропия S формально можно записать так:

$$\Omega = \prod_{\beta \leq \gamma} [\Omega_\beta]^{a_\beta}, \quad S = \sum_{\beta \leq \gamma} a_\beta S_\beta, \quad (3)$$

где геометрические коэффициенты a_β определяются топологией решетки, формой и размером кластера. Они могут быть отрицательными, если β подкластеры учитываются при перекрывании больших γ кластеров более одного раза, и положительными, если β подкластеры учитываются менее одного раза, или равными нулю, если β подкластеры уже учитываются строго один раз.

Полное число подкластеров находящихся внутри базисного γ кластера равно в общем случае 2^{n_γ} , где n_γ есть число узлов внутри γ кластера. Тем не менее, последовательность $\{a_\beta\}$, $\beta \leq \gamma$ быстро сходится к нулю. Все неперекрывающиеся подкластеры уже содержатся в базисном кластере и таким образом уже учитываются только один раз, поэтому для них $a_\beta = 0$, $\beta \neq \gamma \cap \gamma$. Коэффициенты a_β , $\beta = \gamma \cap \gamma$, для перекрывающихся кластеров определяются последовательно начиная с наибольшего перекрывающегося подкластера пока не получатся нулевые значения. Все коэффициенты a_β находятся из решения следующей системы линейных уравнений, которая записывается для каждого подкластера α :

$$\sum_{\beta \geq \alpha} q_\beta^\alpha a_\beta = 1, \quad (4)$$

где $\beta = \gamma \cap \gamma$, $\forall \alpha = \gamma \cap \gamma$, q_β^α есть число α подкластеров, содержащихся в β кластере.

Система

$$\begin{array}{cccc} \circ & \circ & \dots & \circ \\ \circ & \circ & \dots & \circ \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \circ & \circ & \dots & \circ \end{array} \quad (5)$$

решается следующим образом. В начале выбирается неизвестный подкластер α , который получается в результате наложения друг на друга двух γ базисных кластеров. Затем выполняется суммирование по всем уже найденным $\beta \geq \alpha$ перекрывающимся подкластерам. В результате получается линейное уравнение для неизвестного ранее коэффициента a_α , таким образом определяется это неизвестное a_α . На следующем шаге (4) записывается для следующего по размеру перекрывающегося α подкластера, и т.д. процесс повторяется пока не получатся α кластеры с нулевыми коэффициентами, $a_\alpha = 0$.

Формулировка КВМ для неоднородной решетки

Для примера рассмотрим плоскую квадратную решетку, для которой легко сделать рисунки. В однородной решетке все узлы эквивалентны (обозначены символом $\circ$): поэтому КВМ-уравнения для (5) имеют вид (3).

Узлы неоднородной решетки неэквивалентны:

$$\begin{array}{cccc} \circ_1 & \circ_2 & \dots & \circ_q \\ \circ_p & \circ_r & \dots & \circ_s \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \circ_u & \circ_w & \dots & \circ_t \end{array}, \quad (6)$$

здесь индекс рядом с узлом обозначает тип узла, показан повторяющийся фрагмент на пространственно распределенной решетке; для представления всей решетки используются периодические граничные условия. Для неоднородной решетки (6) используем КВМ с кластерами формы β , как и выше для однородной решетки (5). Теперь кластеры характеризуются не только формой β , но и набором узлов разного типа q входящих в данный кластер $\beta(q)$. Таким образом, КВМ для неоднородной решетки приобретает вид

$$\Omega = \prod_{\beta \leq \gamma} \prod_{q \in \beta} [\Omega_{\beta(q)}]^{a_\beta}, \quad S = \sum_{\beta \leq \gamma} a_\beta \sum_{q \in \beta} S_{\beta(q)}, \quad (7)$$

в котором дополнительный индекс q учитывает всевозможные различные способы размещения кластера β на неоднородной решетке, отражающие трансляцию данного кластера по всей системе. Геометрические коэффициенты a_β для случая, когда неоднородный фрагмент периодически

транслируется по решетке, остаются такими же, как и для однородной решетки.

КВМ для переходной области

Рассмотрим переходную область, шириной k^* между сосуществующими фазами газа и жидкости на плоской квадратной решетке:

$$\begin{matrix} \circ_1 & \circ_2 & \dots & \circ_k & \circ_{k+1} & \dots & \circ_{k+n} & \dots & \circ_t \\ \circ_1 & \circ_2 & \dots & \circ_k & \circ_{k+1} & \dots & \circ_{k+n} & \dots & \circ_t \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \circ_1 & \circ_2 & \dots & \circ_k & \circ_{k+1} & \dots & \circ_{k+n} & \dots & \circ_t \end{matrix}, \quad (8)$$

где индекс рядом с узлом обозначает номер слоя (внутри монослоя все узлы одного типа). В качестве базисного выберем $m \times n$ кластер, в схеме (8) явно выделены слои между k и $k+n$. В случае однородной решетки $a_{m \times n} = a_{(m-1) \times (n-1)} = 1$, $a_{(m-1) \times n} = a_{m \times (n-1)} = -1$ [32]. Тогда из выражения (7) в явной записи $a_{m \times n}$ получается следующая формула

$$\Psi^{(k)} = \left\{ \frac{\Omega_{(m-1) \times (n-1)}^{(k-1)}}{\Omega_{m \times (n-1)}^{(k-1)}} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{\Omega_{(m-1) \times (n-1)}^{(k)}}{\Omega_{m \times (n-1)}^{(k)}} \right\}^{1/2} \times \\ \times \left\{ \frac{\Omega_{m \times n}^{(k)}}{\Omega_{(m-1) \times n}^{(k)}} \right\} \left\{ \frac{\Omega_{(m-1) \times (n-1)}^{(k)}}{\Omega_{m \times (n-1)}^{(k)}} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{\Omega_{(m-1) \times (n-1)}^{(k+1)}}{\Omega_{m \times (n-1)}^{(k+1)}} \right\}^{1/2}, \quad (9)$$

где индекс k привязан, например, к первому слою кластера и должен пробежать по всем слоям переходной области, перемещая таким образом кластер по всем ее слоям. Пределы для k зависят от типа кластера, и по этой причине знак произведения со своим индексом для каждого кластера указан отдельно.

В переходной области, если слева находится одна фаза (жидкость), а справа другая (газ), кластер шириной $(n-1)$ может быть размещен как на левой ((k)), так и на правой стороне ((k)) в кластере шириной n . Точка слева в записи ((k)) в верхнем индексе Ω обозначает что выполнено усреднение по одному слою слева в кластере $m \times n$, а в записи ((k)) (точка справа) по одному слою справа, чтобы получить кластер $m \times (n-1)$. Структурно формула (9) выглядит также как уравнения КХП для переходной зоны.

Для кластера $m \times n = (3 \times 3)$ кластера функция $\Psi(k)$ в явном графическом виде представляется следующим образом:

$$\Psi^k = \left\{ \begin{matrix} \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_{k-1} & \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k \\ \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_{k-1} & \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k \end{matrix} \right\}^{1/2} \times \\ \times \left\{ \begin{matrix} \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k & \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_{k+1} \end{matrix} \right\}^{1/2}, \quad (10)$$

где символ точка ($\circ$) означает усреднение по узлу кластера, а символ ($\circ$) означает что в учет берутся все состояния узла, нижний индекс k представляет номер слоя (в переходной зоне) к которому приписан указанный кластер. Фигурные скобки вокруг кластера в сокращенном виде обозначают произведение по всем состояниям не усредненных узлов кластера. Важно отметить условия согласования субкластеров внутри одного кластера при смещении усреднения внутри одного и того же слоя и смежных кластеров между слоями, например:

$$\begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k = \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k, \quad \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k = \begin{bmatrix} \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_{k+1}. \quad (11)$$

Уравнения согласования подкластеров могут быть учтены автоматически при помощи корреляционных факторов (КФ). Уравнения для равновесного распределения кластеров в переходной зоне получаются путем дифференцирования Ω (11) по всем типам корреляционных факторов автоматически в процедуре программы.

КВМ для приближения K_I -квадрат (KIs)

Традиционно в качестве базисных кластеров в КВМ выбирают связанные между собой ближайшие узлы, формирующие короткими связями выпуклые многоугольники. Это связано с тенденцией последовательного учета корреляций в локальных областях двух- и трехмерных решеток [20–22, 31]. Среди разных кластеров имеются кластеры, которые не имеют замыкания через короткие связи. Один из них — кластер K_I , состоящий из одного центрального узла и его z ближайших соседей. Такой кластер появляется в кластерном подходе при построении уравнений на равновесные распределения в методе корреляционных функций

для дискретных систем, а также при построении уравнений скоростей элементарных стадий процессов, протекающих на одном (центральном) узле, в теории абсолютных скоростей реакций [29, 30].

В КВМ приближении K_1s базисными кластерами являются два кластера: K_1 и квадрат 2×2 . Перекрывающимися кластерами являются тройки, пары и изолированные узлы. Запишем эти кластеры в виде последовательности так, чтобы число узлов в кластере уменьшалось слева направо, степень у кластера есть его геометрический коэффициент (вес) кластера:

$$\Omega_{K_1+sq} = \begin{bmatrix} \circ & & \\ \circ & \circ & \\ \circ & & \end{bmatrix}^{a_5} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \end{bmatrix}^{a_4} \times \left\{ \begin{bmatrix} \circ & \\ \circ & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{bmatrix} \right\}^{a_3} \times \left\{ \begin{bmatrix} \circ \\ \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \end{bmatrix} \right\}^{a_2} \times \begin{bmatrix} \circ \end{bmatrix}^{a_1}. \quad (12)$$

Тройки встречаются в четырех ориентациях и так как все ориентации равноправны, вес каждой тройки должен быть одинаков, поэтому все тройки объединены в одну группу с фигурными скобками. Аналогично с вертикальными и горизонтальными парами. K_1 и квадрат являются максимальными кластерами, поэтому немедленно заключаем что $a_5 = a_4 = 1$. Тройка есть пересечение K_1 и квадрата. В каждой ориентации тройка присутствует один раз в K_1 и в квадрате, следовательно уравнение для веса тройки: $1 \times a_5 + 1 \times a_4 + a_3 = 1$ и получаем $a_3 = -1$.

Рассмотрим вертикальную пару. Она встречается по два раза в K_1 и квадрате, $q_5^2 = q_4^2 = 2$ по одному разу в каждой тройке, $q_3^2 = 1$. Записываем уравнение для пары (сомножитель 4 перед q_3^2 учитывает полное количество троек):

$$q_5^2 a_5 + q_4^2 a_4 + 4q_3^2 a_3 + a_2 = 1, \quad (13)$$

из которого получаем $a_2 = 1$.

Аналогично составляем уравнение для изолированных узлов

$$5a_5 + 4a_4 + 4 \times 3a_3 + 2 \times 2a_2 + a_1 = 1. \quad (14)$$

Или, подставляя значения коэффициентов: $5 + 4 - 12 + 4 + a_1 = 1$, получаем $a_1 = 0$.

Окончательно записываем для однородной решетки

$$\Omega_q(K_1 + s) = \frac{\begin{bmatrix} \circ & \\ \circ & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{bmatrix}} = \frac{\begin{bmatrix} \circ & \\ \circ & \circ \end{bmatrix}^4}{\begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & & \circ \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ \\ \circ & \circ \end{bmatrix}^2}. \quad (15)$$

Второе выражение явно учитывает эквивалентность все треугольных и парных кластеров между собой (которое ниже для переходной области не выполняется).

Приближение K_1 + квадрат для переходной области

Для получения статсуммы в случае переходной области необходимо каждый подкластер представленный в первом выражении для Ω (15) последовательно перемещать через все слои указанной переходной области, и в результате получается следующая формула:

$$\Omega_{K_1+sq} = \Psi_{liq} \left\{ \prod_k \Psi_k \right\} \Psi_{gas}, \quad (16)$$

$$\text{где } \Psi_k = Y_{k-1,k}^{1/2} X_{k,k} Y_{k,k+1}^{1/2},$$

$$X_{k,k} = \left\{ \begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k \times \begin{bmatrix} \circ & \\ \circ & \circ \end{bmatrix}_k^{1/2} \times \begin{bmatrix} \circ & \\ \circ & \circ \end{bmatrix}_k^{1/2} \right\}^{-1}, \quad (17)$$

$$Y_{k-1,k} = \frac{\begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_{k-1}^2 \times \begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k^2}{\begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_{k-1}^{1/2} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_{k-1}^{1/2} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k^{1/2} \times \begin{bmatrix} \circ & \circ & \\ \circ & \circ & \circ \\ \circ & \circ & \circ \end{bmatrix}_k^{1/2}}, \quad (18)$$

где нижний индекс k представляет номер слоя (в переходной зоне), к которому приписан указанный кластер. Выражения для Ψ_{liq} и Ψ_{gas} описываются формулами (15).

Равновесное распределение кластеров переходной области в 2×2 приближении

В качестве иллюстрации построения уравнений на равновесное распределение частиц (здесь

принято обозначение частицы A для спина $+1$ и частицы B для спина -1) выпишем явные уравнения, связывающие их в переходной области для кластера 2×2 . Список вероятности реализации конкретных конфигураций частиц для квадратов 2×2 и их отношения симметрии выписаны ниже:

$$\begin{aligned} \theta \begin{bmatrix} VV \\ VV \end{bmatrix}_{k,k+1}, \quad \theta \begin{bmatrix} VA \\ VV \end{bmatrix}_{k,k+1} &= \theta \begin{bmatrix} VV \\ VA \end{bmatrix}_{k,k+1}, \\ \theta \begin{bmatrix} AV \\ VV \end{bmatrix}_{k,k+1} &= \theta \begin{bmatrix} VV \\ AV \end{bmatrix}_{k,k+1}, \\ \theta \begin{bmatrix} AA \\ VV \end{bmatrix}_{k,k+1} &= \theta \begin{bmatrix} VV \\ AA \end{bmatrix}_{k,k+1}, \\ \theta \begin{bmatrix} VA \\ VA \end{bmatrix}_{k,k+1}, \quad \theta \begin{bmatrix} AV \\ AV \end{bmatrix}_{k,k+1}, \\ \theta \begin{bmatrix} VA \\ AV \end{bmatrix}_{k,k+1} &= \theta \begin{bmatrix} AV \\ VA \end{bmatrix}_{k,k+1}, \\ \theta \begin{bmatrix} AV \\ AA \end{bmatrix}_{k,k+1} &= \theta \begin{bmatrix} AA \\ AV \end{bmatrix}_{k,k+1}, \\ \theta \begin{bmatrix} VA \\ AA \end{bmatrix}_{k,k+1} &= \theta \begin{bmatrix} AA \\ VA \end{bmatrix}_{k,k+1}, \quad \theta \begin{bmatrix} AA \\ AA \end{bmatrix}_{k,k+1}. \end{aligned}$$

Условие согласования вероятностей между слоями записывается как

$$\begin{aligned} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_3 \end{bmatrix}_k &= \sum_{\sigma_2} \sum_{\sigma_4} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \sigma_2 \\ \sigma_3 \sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \\ &= \sum_{\sigma_2} \sum_{\sigma_4} \theta \begin{bmatrix} \sigma_2 \sigma_1 \\ \sigma_4 \sigma_3 \end{bmatrix}_{k-1,k}. \end{aligned} \quad (19)$$

Введем согласно [32], корреляционный фактор ξ , чтобы автоматически удовлетворить условию (19)

$$\begin{aligned} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \sigma_2 \\ \sigma_3 \sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} &= \frac{1}{16} \sum_{\hat{\sigma}_1} \sum_{\hat{\sigma}_2} \sum_{\hat{\sigma}_3} \sum_{\hat{\sigma}_4} \left\{ \prod_{i=1}^4 \sigma_i \hat{\sigma}_i \right\} \times \\ &\times \xi \begin{bmatrix} \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2 \\ \hat{\sigma}_3 \hat{\sigma}_4 \end{bmatrix}_{k,k+1}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \xi \begin{bmatrix} \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2 \\ \hat{\sigma}_3 \hat{\sigma}_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \sum_{\sigma_3} \sum_{\sigma_4} \left\{ \prod_{i=1}^4 \sigma_i \hat{\sigma}_i \right\} \times \\ &\times \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \sigma_2 \\ \sigma_3 \sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1}. \end{aligned} \quad (21)$$

В выражении (21) сумма берется по всем переменным “сигма с крышечкой” [32], описывающих все корреляционные факторы (коэффициент $16 = 2^4$ означает нормировку на число повторяемых конфигураций.) Здесь $\hat{\sigma}_i = 1$, если данный узел принадлежит рассматриваемому подкластеру, иначе $\hat{\sigma}_i = \sigma_i$. В выражении (21) сумма берется по спинам.

Ниже перечислен список корреляционных факторов (КФ), символ 0 означает, что узел исключен из подкластера, символ 1 — включен, с учетом их свойств симметрии:

$\xi \begin{bmatrix} 00 \\ 00 \end{bmatrix}_{k,k+1} = 1$ — означает нормировку всех КФ,
 $\xi \begin{bmatrix} 10 \\ 00 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi \begin{bmatrix} 00 \\ 10 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi \begin{bmatrix} 01 \\ 00 \end{bmatrix}_{k-1,k} = \xi \begin{bmatrix} 00 \\ 01 \end{bmatrix}_{k-1,k}$ — КФ узла в слое k , $\xi \begin{bmatrix} 10 \\ 10 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi \begin{bmatrix} 01 \\ 01 \end{bmatrix}_{k-1,k}$ — КФ вертикальной или внутренней пары узлов слоя k ,
 $\xi \begin{bmatrix} 11 \\ 00 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi \begin{bmatrix} 00 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1}$ — КФ горизонтальной или межслоевой пары узлов между слоями $k, k+1$,
 $\xi \begin{bmatrix} 10 \\ 01 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi \begin{bmatrix} 01 \\ 10 \end{bmatrix}_{k,k+1}$ — КФ диагональной пары узлов между слоями $k, k+1$, $\xi \begin{bmatrix} 11 \\ 01 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi \begin{bmatrix} 01 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1}$ и $\xi \begin{bmatrix} 10 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1} = \xi \begin{bmatrix} 11 \\ 10 \end{bmatrix}_{k,k+1}$ — КФ левой и правой тройки узлов, $\xi \begin{bmatrix} 11 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1}$ — КФ четырех узлов квадрата.

Энтропия неоднородной системы запишется как

$$\begin{aligned} S &= \sum_k \left\{ \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \sum_{\sigma_3} \sum_{\sigma_4} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \sigma_2 \\ \sigma_3 \sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} \ln \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \sigma_2 \\ \sigma_3 \sigma_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \theta [\sigma_1 \sigma_2]_{k,k+1} \ln \theta [\sigma_1 \sigma_2]_{k,k+1} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \end{bmatrix}_k \ln \theta \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \end{bmatrix}_k + \sum_{\sigma_1} \theta [\sigma_1]_k \ln \theta [\sigma_1]_k \right\}, \end{aligned} \quad (22)$$

где первая сумма в (22) есть сумма по всем квадратам, вторые две суммы по парам узлов и последняя сумма по одиночным узлам.

Равновесные распределения получаются при взятии производных от энтропии по КФ и приравнении их к нулю, $\partial S / \partial \xi \begin{bmatrix} \hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2 \\ \hat{\sigma}_3 \hat{\sigma}_4 \end{bmatrix}_{k,k+1} = 0$, при постоянстве энергии E и числа частиц N :

$$\begin{aligned} E &= \sum_k \sum_{i=A,B} \sum_{j=A,B} (\epsilon_{kk}^{ij} \theta_{kk}^{ij} + \epsilon_{kk+1}^{ij} \theta_{kk+1}^{ij}), \\ N &= \sum_k \sum_{i=A,B} \theta_k^i. \end{aligned} \quad (23)$$

Выполняя дифференцирование энтропии по КФ, относящийся ко всем четырем узлам квадрата, $\xi \begin{bmatrix} 11 \\ 11 \end{bmatrix}_{k,k+1}$, получаем

$$\frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} VV \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AV \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \left(\theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \right)^2 \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \\ VA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ AA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}}{\left(\theta \left[\begin{smallmatrix} AV \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AV \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ VA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \right)^2} = 1. \quad (24)$$

Аналогично последовательно выполняя дифференцирования по $\xi \left[\begin{smallmatrix} 01 \\ 11 \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}$ имеем

$$\frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} AV \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}^2 \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ AA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}}{\theta \left[\begin{smallmatrix} VV \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}^2 \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \\ VA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}} = 1. \quad (25)$$

Далее, для КФ $\xi \left[\begin{smallmatrix} 10 \\ 11 \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}$

$$\frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} AV \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}^2 \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \\ VA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ AA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}}{\theta \left[\begin{smallmatrix} VV \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AV \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ VA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}^2} = 1. \quad (26)$$

Для КФ $\xi \left[\begin{smallmatrix} 01 \\ 10 \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}$

$$\frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} VV \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}^2 \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ AA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}}{\theta \left[\begin{smallmatrix} AV \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}^2 \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \\ VA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}} = 1. \quad (27)$$

Выписанные выше четыре выражения (24)–(27) являются тождествами со следующими правилами разложения на сомножители:

$$\theta \left[\begin{smallmatrix} ab \\ cd \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} = \frac{1}{Z_{k,k+1}} U_{k,k+1}^{ab} U_{k,k+1}^{cd} U_{k,k}^{ac} U_{k,k}^{bd}, \quad (28)$$

$a, b, c, d, = A, B.$

Из минимизации энтропии по КФ для горизонтальных пар $\xi \left[\begin{smallmatrix} 11 \\ 00 \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}$ получается:

$$\left(\frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} VV \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}^2 \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \\ AA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}}{\theta \left[\begin{smallmatrix} AV \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \\ AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}^2 \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \\ VA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \left(\frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}}{\theta \left[\begin{smallmatrix} AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}} \right)^{-1} = \quad (29)$$

$$= \exp \left(\beta \left[\varepsilon_{k,k+1}^{AA} + \varepsilon_{k,k+1}^{VV} - \varepsilon_{k,k+1}^{AV} - \varepsilon_{k,k+1}^{VA} \right] \right).$$

Это выражение обращается в тождество при подстановке

$$\theta_{k,k+1}^{ab} = V_{k,k+1}^a V_{k,k+1}^b \left[U_{k,k+1}^{ab} \right]^2 \exp \left(-\beta \varepsilon_{k,k+1}^{ab} \right). \quad (30)$$

Из минимизации энтропии по КФ для вертикальных пар $\xi \left[\begin{smallmatrix} 01 \\ 01 \end{smallmatrix} \right]_{k-1,k}$ и $\xi \left[\begin{smallmatrix} 10 \\ 10 \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}$ получается:

$$\frac{(U_{kk}^{VV} U_{kk}^{AA})^2 \left(\theta \left[\begin{smallmatrix} V \\ V \end{smallmatrix} \right]_k \theta \left[\begin{smallmatrix} A \\ A \end{smallmatrix} \right]_k \right)^{-1}}{(U_{kk}^{AV})^4 \left(\theta \left[\begin{smallmatrix} A \\ V \end{smallmatrix} \right]_k \right)^2} = \quad (31)$$

$$= \exp \left(\beta \left[\varepsilon_{k,k}^{AA} + \varepsilon_{k,k}^{VV} - 2\varepsilon_{k,k}^{AV} \right] \right),$$

которое обращается в тождество при подстановке

$$\theta_{k,k}^{ab} = V_{k,k}^a V_{k,k}^b \left[U_{k,k}^{ab} \right]^2 \exp \left(-\beta \varepsilon_{k,k}^{ab} \right). \quad (32)$$

Наконец, для унарных вероятностей получается уравнение из дифференцирования энтропии S по одиночным КФ $\xi \left[\begin{smallmatrix} 00 \\ 01 \end{smallmatrix} \right]_{k-1,k}$ и $\xi \left[\begin{smallmatrix} 10 \\ 00 \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}$. С учетом факторизации (28) получается

$$\left\{ \frac{U_{k,k-1}^{VA} U_{k,k-1}^{AA} U_{k,k}^{AA}}{U_{k,k-1}^{AV} U_{k,k-1}^{VV} U_{k,k}^{VV}} \times \frac{U_{k,k+1}^{AV} U_{k,k+1}^{AA} U_{k,k}^{AA}}{U_{k,k+1}^{VA} U_{k,k+1}^{VV} U_{k,k}^{VV}} \right\}^{1/2} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} VA \end{smallmatrix} \right]_{k-1,k} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \end{smallmatrix} \right]_{k-1,k} \theta \left[\begin{smallmatrix} AV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} AA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}}{\theta \left[\begin{smallmatrix} VV \end{smallmatrix} \right]_{k-1,k} \theta \left[\begin{smallmatrix} AV \end{smallmatrix} \right]_{k-1,k} \theta \left[\begin{smallmatrix} VV \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1} \theta \left[\begin{smallmatrix} VA \end{smallmatrix} \right]_{k,k+1}} \right\}^{-1/4} \times$$

$$\times \left(\frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} A \\ A \end{smallmatrix} \right]_k}{\theta \left[\begin{smallmatrix} V \\ V \end{smallmatrix} \right]_k} \right)^{-1/2} \left(\frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} A \end{smallmatrix} \right]_k}{\theta \left[\begin{smallmatrix} V \end{smallmatrix} \right]_k} \right)^{1/2} = \exp \left(\beta \left[\mu_k^A - \mu_k^V \right] / 2 \right).$$

Если здесь использовать подстановки (30) и (32) для второго и третьего сомножителей в отдельных скобках, то первая фигурная скобка исчезает, и последнее выражение переписывается как

$$\left(\frac{V_{k,k-1}^V (V_{kk}^V)^2 V_{k,k+1}^V}{V_{k,k-1}^A (V_{kk}^A)^2 V_{k,k+1}^A} \right)^{1/2} \exp \{ \beta [\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{VV}] \} \left(\frac{\theta \left[\begin{smallmatrix} A \end{smallmatrix} \right]_k}{\theta \left[\begin{smallmatrix} V \end{smallmatrix} \right]_k} \right)^{1/2} = \quad (33)$$

$$= \exp \left(\beta \left[\mu_k^A - \mu_k^V \right] / 2 \right),$$

что с учетом естественных соотношений между энергетическими параметрами $\varepsilon_{k,k+1}^{AV} = \varepsilon_{k,k+1}^{VA} = \varepsilon_{k+1,k}^{AV} = \varepsilon_{k+1,k}^{VA}$ и $\varepsilon_{k-1,k}^{AA} = \varepsilon_{k,k+1}^{AA} = \varepsilon_{k,k}^{AA} = \varepsilon_{AA}$, $\varepsilon_{k-1,k}^{VV} =$

$= \varepsilon_{k,k+1}^{VV} = \varepsilon_{k,k}^{VV} = \varepsilon_{VV}$, приводит к конечному выражению

$$\frac{\theta_k^i}{V_{k,k-1}^i [V_{k,k}^i]^2 V_{k,k+1}^i} = \exp(\beta [\mu_k^i - 2\varepsilon_{kk}^{ii}]). \quad (34)$$

Таким образом, в работе сформулировано обобщение нового подхода [32] на пространственно распределенные неоднородные системы. Как частный случай, представлена модель переходной области границ раздела между сосуществующими фазами в магнетиках и парожидкостных системах. Возможности [32] теперь распространяются на кластеры любых размеров для неоднородных решеток; увеличение размера кластеров, как и ранее в однородном случае, сходится к точным результатам. Получены существенные обобщения для упорядоченных систем и границ раздела фаз [20–22], выписаны выражения для концентрационных профилей плотности в переходных областях границ для двумерных базисных кластеров 3×3 , K_1S и 2×2 .

Разработанные основы КВМ для локально-неоднородных пространственно распределенных систем представляют собой математический аппарат для расчета поверхностного (межфазного) натяжения, которое обсуждается в следующей работе [33].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. С. 584.
2. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: изд-во ЛГУ. Ч. 1 и 2. 1967. С. 447.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 568.
4. Langmuir I. J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
5. Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. С. 388.
6. Смирнов А.А. Сплавы внедрения. М.: Наука, 1979. С. 366.
7. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. С. 269.
8. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. С. 624.
9. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
10. Гиришфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 929.
11. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. С. 1148.
12. Куреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, С. 1975. 776.
13. Ising E. // Zeits. f. Physik. 1925. B. 31. S. 253.
14. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
15. Domb C. // Proc. Roy. Soc. 1949. V. A196. P. 36.
16. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
17. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. С. 485.
18. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. С. 520.
19. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. С. 486.
20. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
21. Kikuchi R. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
22. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Ed. by J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez. New York and London: Plenum Press, 1996. P. 420.
23. Nicolson D. Parsonage N.G. Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Acad. Press, 1982.
24. Методы Монте-Карло в статистической физике / под ред. К.М. Биндера. М.: Мир, 1982. С. 400.
25. Guggenheim E.A. Mixtures: The Theory of The Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. P. 271.
26. Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
27. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. С. 359.
28. Смирнова Н.А. Молекулярные модели растворов. Л.: Химия, 1987. С. 334.
29. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. С. 288.
30. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1.
31. Kikuchi R., Brush S.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 195.
32. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
33. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Там же. 2023. Т. 97. № 7. 2023. С. @@.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПЛОСКОЙ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ПАРОВОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ НА ДВУМЕРНОЙ КВАДРАТНОЙ РЕШЕТКЕ

© 2023 г. Е. В. Вотяков^{a,*}, Ю. К. Товбин^b

^aThe Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, 20 Kavafi Str, Nicosia 2121, Cyprus

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: karaul@gmail.com

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

В предыдущей статье авторы представили теоретический подход для построения уравнений на равновесные распределения частиц с помощью неоднородного кластерного вариационного метода (КВМ), который сходится к точному решению по мере увеличения базисного кластера. В данной статье при помощи неоднородного КВМ рассчитано поверхностное натяжение (ПН) плоской границы раздела парожидкостной системы на двумерной квадратной решетке. Переходная область границы раздела фаз представляет собой последовательность мономолекулярных слоев с переменной плотностью флюида. Расчеты проведены для шести типов кластеров разного размера внутри фаз ($2 \times n$, $n = 1-4$, 3×3 , и кластер $k1s$ с ближайшими соседями любого центрального узла), а также для восьми кластеров внутри переходной области (2×1 , 2×2 , 2×3 , 3×2 , 2×4 , 4×2 , 3×3 , $k1s$), отличающиеся ориентацией кластера по отношению к нормали поверхности. С увеличением размера кластера увеличивается точность описания непрямых корреляций латерально взаимодействующих частиц. Рассчитана температурная зависимость ПН. С понижением температуры, начиная от нулевого значения при критической температуре, получена монотонно увеличивающаяся величина ПН. Результаты расчета с увеличением размера кластера сходятся к точному решению Онсагера. Обсуждаются отличия в расчетах ПН, выполненные в модели Изинга, с требованиями термодинамики.

Ключевые слова: эффекты корреляции, модель Изинга, кластерный вариационный метод, фазовые переходы расслаивания, граница раздела фаз, концентрационный профиль, поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0044453723070312, EDN: SPIUUQ

ВВЕДЕНИЕ

Любая фаза ограничена своей поверхностью, которая разделяет две соседние фазы. Термодинамической характеристикой границ раздела фаз служит величина поверхностного натяжения (ПН) [1–7]. ПН определяется как работа по созданию единицы поверхности раздела фаз (размерность Дж/м²) или как сила, отнесенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз (размерность Н/м = Дж/м²). То есть свободная энергия, отнесенная к единице площади поверхности, эквивалентна поверхностному натяжению, определяемому как сила, действующая на единицу длины. Эта сила действует тангенциально к поверхности раздела фаз и препятствует ее самопроизвольному увеличению. ПН характеризует стремление вещества (жидкого или твердого) уменьшить избыток своей свободной энергии или потенциальной (поверхностной) энергии на границе раздела с другой фазой.

Величина ПН входит составной частью многих уравнений физики, химии, коллоидной химии и электрохимии, в которых поверхность играет главную роль [4, 8, 9].

Термодинамическое понятие ПН было дано Гиббсом [1] через избыток свободной энергии для двухфазных равновесных систем, формирующей рассматриваемую границу раздела фаз. Т.е. ПН есть равновесная избыточная свободная энергия, относящаяся к единице поверхности раздела фаз, относящейся к разделяющей поверхности [1–7]. Напомним, что условия двухфазного равновесия включают в себя равенство трех типов частных равновесий [1]: по давлению (механическое равновесие), температуре и химическому потенциалу компонентов. (Последнее условие является ответственным за отсутствие материальных потоков между фазами.)

Существование фаз обусловлено относительно сильным межчастичным взаимодействием,

что приводит к необходимости учета этого фактора в различных теоретических подходах. Теория межмолекулярного взаимодействия начала свое развитие с неидеальных газов [10–13], а затем в теории жидкого состояния [14–16]. С самого начала стало ясно, что важную роль в развитии всех теоретических подходов играет точность описания эффектов взаимодействия между молекулами и учет эффектов корреляции в пространственном распределении молекул друг относительно друга по объему системы. Эти эффекты во многом определяли расчет критической температуры, ниже которой существует двухфазное состояние системы, и остальные их объемные свойства; точность учета межчастичного взаимодействия была центральной проблемой описания всех конденсированных фаз.

Самый первый расчет ПН σ был выполнен сразу точным методом в знаменитой работе Онсагера [17] по расчетам термодинамических характеристик двумерной модели Изинга [18] в нулевом магнитном поле. Онсагером было получено, что $\exp(-\beta\sigma) = (\sin h(2K)\sin h(2L))^{-1}$, где $\beta = k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, $K = \beta\epsilon_x$, $L = \beta\epsilon_y$, ϵ_x и ϵ_y – энергии взаимодействия соседних спинов вдоль оси x и y прямоугольной решетки с четырьмя соседями, имеющими разные параметры решетки (для квадратной решетки $\epsilon_x = \epsilon_y$). Это выражение показывает, что ПН положительно и максимально для низких температур, монотонно убывает по мере увеличения температуры и обращается в ноль в точке критической температуры. Таких точных расчетов термодинамики известно всего несколько примеров [19]. Подавляющее число работ по расчету термодинамических свойств конденсированных фаз выполнено приближенными методами. Так первые расчеты ПН в приближении молекулярного поля выполнены в 1950 г. [20], а в квазихимическом приближении (КХП) в 1968 г. [21]. Описание поверхностных свойств точными математическими методами было продолжено в работах [22–27] с позиции анализа применимости разных техник расчета статсумм и оценки корректности использованных гипотез универсальности в теории фазовых переходов и оценки корреляционной длины парных корреляций ξ [28], в частности, в модели Изинга имеет место точное соотношение $\xi\beta\sigma = 1$ [19].

Предложенный Р. Кикучи в 1951 г. кластерный вариационный метод (КВМ) [29] также был обоснован с позиции возможности применимости к расчету ПН. Было сформулировано, что для таких расчетов необходимо иметь концентрационный профиль плотности вещества между фазами, что было позже реализовано для самых малых размеров кластеров в работах [30, 31]. В работе [32] был разработан альтернативный общий математический подход в КВМ для расчета термодинамических

характеристик в объемной фазе для любых размеров базисных кластеров. По своему построению КВМ предполагает сходимость к точному решению по мере увеличения базисного кластера. Такой алгоритм можно было бы назвать алгоритмическим точным решением. В статье [32] указанное универсальное параметрическое приближение, включая программу расчета, были предложены для плоской квадратной решетки, и продемонстрировано, что увеличение числа узлов в базисном кластере до 16 позволяет получить решения с точностью до 2% [32].

В последующей работе авторов [33] был разработан теоретический подход для построения уравнений на равновесные распределения частиц с помощью неоднородного КВМ, обобщающий подход [32] на неоднородные решеточные структуры, и, в частности, на границу переходной области сосуществующих фаз в двухфазной системе. Переходная области границы раздела фаз представляет собой последовательность мономолекулярных слоев с переменной плотностью флюида. Были построены формы записи статсуммы неоднородного КВМ, а также выписаны явные формулы для простого 2×2 случая.

В данной работе при помощи неоднородного КВМ [33] рассчитано ПН плоской границы раздела сосуществующих фаз магнетика (и их аналога – парожидкостной системы в модели решеточного газа (МРГ) [34, 35]) на двумерной квадратной решетке для кластеров разного размера, включая расчеты переходной зоны жидкость–газ на квадратной решетке для разного выбора базисного КВМ-кластера.

ТЕОРИЯ РАСЧЕТА

Поверхностное натяжение

Уравнения КВМ [33] ниже не дублируются. Размер вычислительной области k^* неоднородной системы задается как входной параметр. Имея равновесное распределение, т.е. плотности $\theta_\alpha(k)$ для всех кластеров размера α относящихся к слою $k = 1, \dots, k^*$, где k^* – выбранная область для описания границы сосуществующих фаз, можно рассчитать энергию $E(k)$ и энтропию $S(k)$ для каждого слоя k , и свободную энергию $\beta F(k) = \beta E(k) - S(k)$. Величина k^* должна быть велика, чтобы на краях иметь достаточное число протяженных монослоев, имеющих плотности практически совпадающие с величинами равновесных плотностей в объемных сосуществующих фазах, переходная зона начинается от слоя $1 < k_1$ (l – liquid) и заканчивается на слое $k_g < k^*$ (g – gas), длина переходной зоны $k = k_g - k_1$.

При увеличении размера переходной области k^* неоднородный профиль перестает изменяться, увеличивается только число монослоев слева и

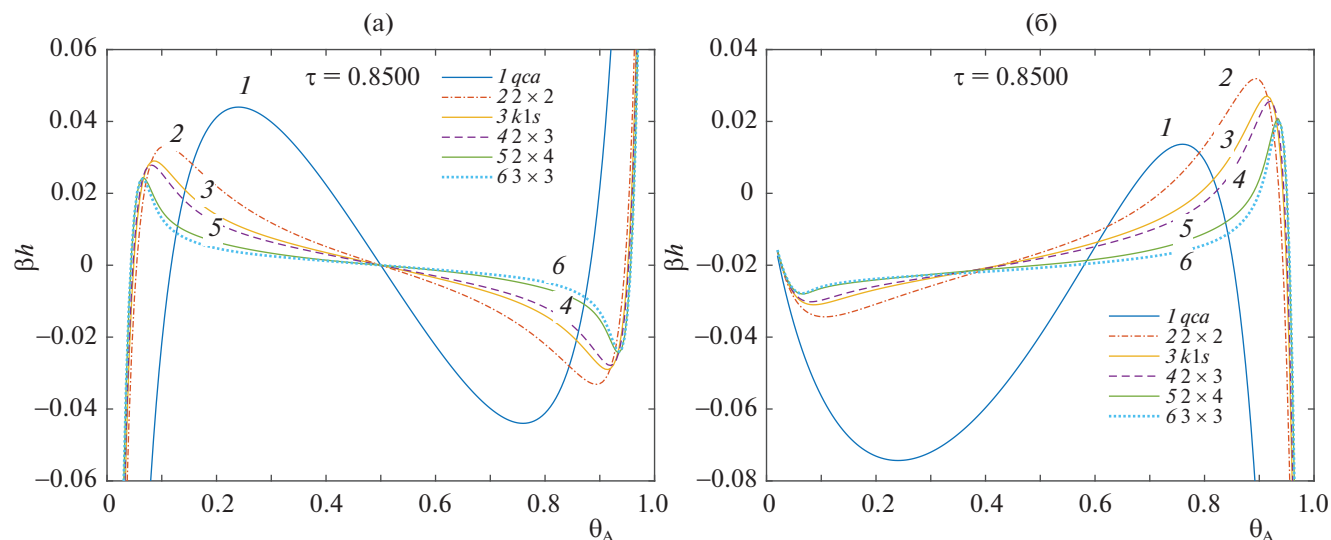


Рис. 1. Зависимости магнитного поля от плотности для различных базисных кластеров КВМ (изотерма модели Изинга) (а). Зависимости химпотенциала вакансий $-\mu_V = pV$ от плотности в МРГ для различных базисных кластеров КВМ (изотерма МРГ) (б). Размеры кластеров указаны на рисунках.

справа, свободная энергия $F(k)$ которых равна значениям соответствующих фаз. Для модели Изинга энтропия и энергия в сосуществующих фазах равных друг другу в силу симметрии гамильтониана модели, соответственно равны свободные энергии фаз: $F(k < \kappa_g) = F(\kappa_l < \kappa) = F^*$.

Поверхностное натяжение в модели Изинга определяется через разность значений локальных свободных энергий в переходной области по отношению к свободной энергии объемных фаз

$$\sigma = \sum_{k=1}^{\kappa^*} (F(k) - F^*).$$

В работе были проведены расчеты для кластеров внутри фаз $2 \times n$, ($n = 1-4$), 3×3 , $k1s$ (с ближайшими соседями любого центрального узла), а также для восьми кластеров внутри переходной области (2×1 , 2×2 , 2×3 , 3×2 , 2×4 , 4×2 , 3×3 , $k1s$), отличающие ориентацией кластера по отношению к нормали к поверхности. Увеличение размера кластера увеличивает точность описания непрямых корреляций латерально взаимодействующих частиц и таким образом позволяет проследить ход изменения термодинамических характеристик по мере приближения к точному значению. Выбранный набор кластеров начинается с учета только прямых корреляций для кластера 2×1 (случай КХП с отсутствием непрямых корреляций) и заканчивается 3×3 кластером с девятью узлами, отражающими все корреляции внутри выделенной области.

Все результаты представлены в безразмерном нормированном виде $\beta\epsilon$, где ϵ — параметр взаимодействия между одинаково ориентированными

спинами, и $\theta = \theta_A$ — доля спинов, ориентированных по полю h .

На рис. 1а показаны изотермы намагниченности для кластеров разного размера при температуре $\tau = 0.85$. Кривая 1 соответствует кластеру 2×1 (КХП). Номера других кластеров соответствуют кластерам, соответственно, 2×2 (2), $k1s$ (3), 2×3 (4), 2×4 (5) и 3×3 (6). Все кривые имеют петлю, отвечающую двухфазному состоянию системы. Секущие этих изотерм, которые по правилу Максвелла проходят при нулевом магнитном поле, не показаны, чтобы не загромождать рисунок. С увеличением числа узлов в кластере экстремальные точки изотерм (максимум при малых плотностях и минимум при больших плотностях), смещаются к плотностям на кривых бинодали. На поле 1б представлены кривые для внутреннего давления, соответствующие изотермам на поле 1а.

В рамках МРГ на жесткой решетке эти давления отвечают связи с химпотенциалом вакансий $\mu_V = -pV$, где p — давление в системе, V — объем ячейки/узла. Чтобы найти μ_V необходимо выполнить переход от переменных модели Изинга в переменные МРГ, см. [34, 35]. Выражение для энтропии в ИМ и МРГ совпадают, но выражения для энергии различны, и соответственно различные определения обратной температуры β . Для КХП μ_V выведенное из формализма ИМ и МРГ сводится к известной формуле [36, 37] (сама формула не приводится здесь). Здесь также опущены секущие по правилу Максвелла, отвечающие давлению пара (p_{vap}) и жидкости (p_{liq}), которые отличаются друг от друга для разных кластеров в отличие от секущих на поле рис. 1а. Плотности сосу-

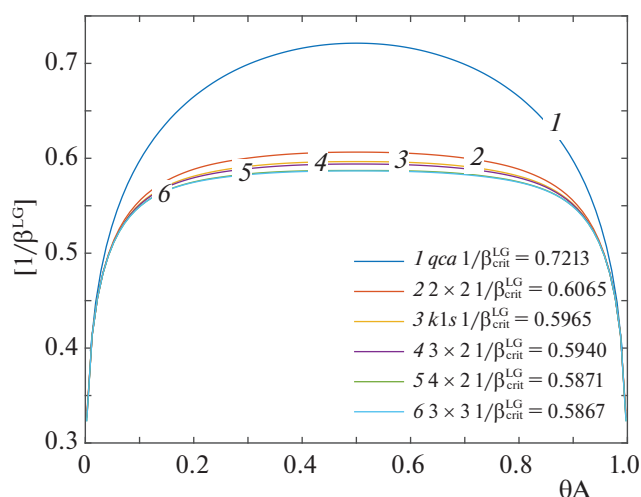


Рис. 2. Бинодали, размеры кластеров и критические значения температуры для каждого из кластерных приближений указаны на рисунке.

существующих разреженной (θ_{var}) и плотной (θ_{liq}) фаз на полях 1а и 1б обсуждаемых секущих, совпадают. На осях ординат рис. 1 представлены безразмерные величины магнитного поля βh и химпотенциалов вакансий $\beta \mu_v$.

Совокупность секущих изотерм в модели Изинга составляют кривую бинодали, показанные на рис. 2 для кластеров разного размера.

Плотности на концах секущих (на кривой бинодали) служат граничными условиями для поиска концентрационного профиля между сосуществующими плотной (θ_{liq}) и разреженной (θ_{var})

фазами. Решение на эти плотности описывается системой уравнений работы [32].

На рис. 3а показано влияние размера кластера на концентрационный профиль при безразмерной температуре $\tau = 0.63$, а на рис. 3б дано влияние ориентации кластера относительно нормали к разделяющей плоской поверхности ($\tau = 0.61$). Увеличение точности учета эффектов не прямых корреляций от кривой 1 до кривой 4 делает профиль на поле рис. 1а более пологим и увеличивает ширину переходной области между соседними фазами. Ту же закономерность отражает и поле рис. 3б: профили кривых 1 и 2 шире профилей кривых 4 и 3 соответственно. Ориентация длинной оси кластера вдоль нормали увеличивает ширину профиля по сравнению с ее перпендикулярной ориентацией (пара кривых 1 и 2, и пара кривых 4 и 3).

Температурные зависимости ширины переходной области плоской границы раздела между разделенной и плотной фазами $\kappa(\tau)$ представлены на рис. 4 (с учетом различий ориентаций длинной оси кластеров). Все кластеры, начиная с кластера K_{1s} – четко выраженный минимум зависимости $\kappa(\tau)$ по мере уменьшения приведенной температуры от критического значения при $\kappa(\tau) = 1$ с большой шириной границы вблизи критической температуры. Такого рода уменьшение ширины границы хорошо известно [6, 38], однако наличие минимума никогда не отмечалось ранее. Традиционным является представление, что ширина $\kappa(\tau)$ монотонно убывает с уменьшением τ как для кривой 1 в КХП. Кривая 2 является минимальным по размеру кластером с учетом не прямых корреляций. На ней минимум $\kappa(\tau)$ присут-

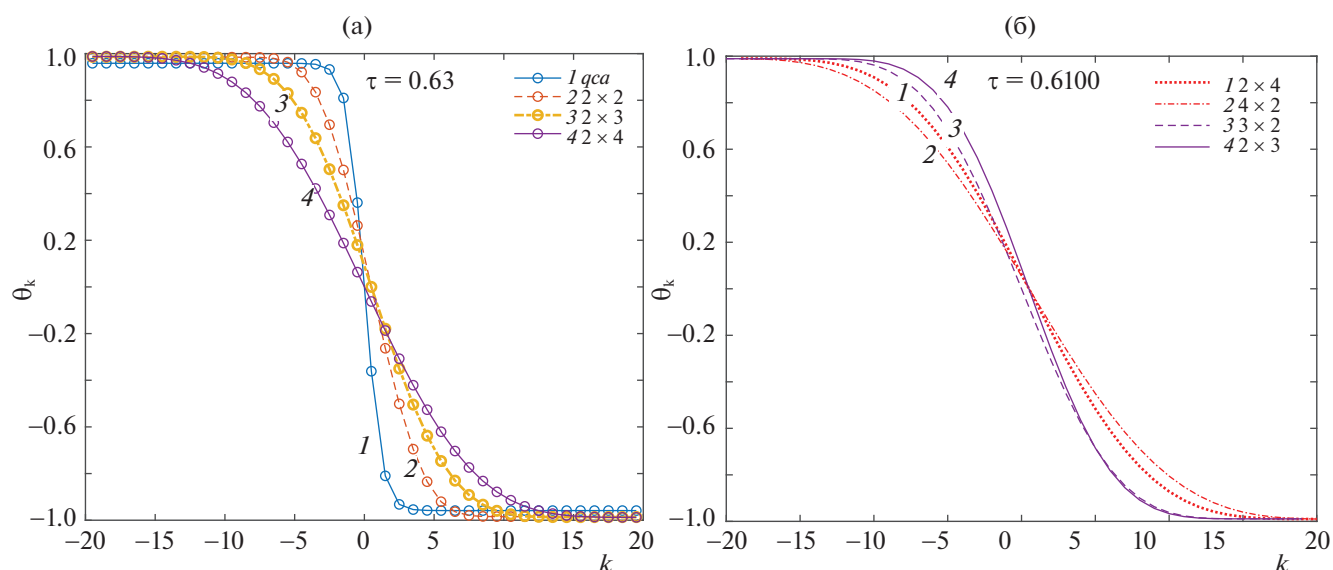


Рис. 3. Концентрационные профили, размеры кластеров указаны на рисунке. а – влияние увеличения размера кластера; б – влияние ориентации длинной оси кластера по отношению к нормали поверхности.

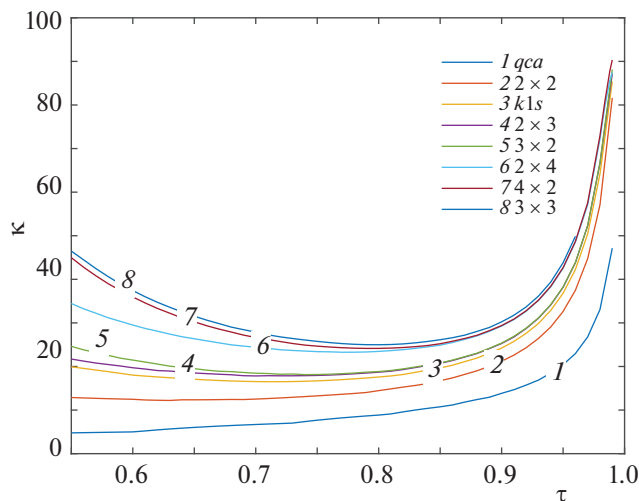


Рис. 4. Ширина переходной зоны, размеры кластеров указаны на рисунке.

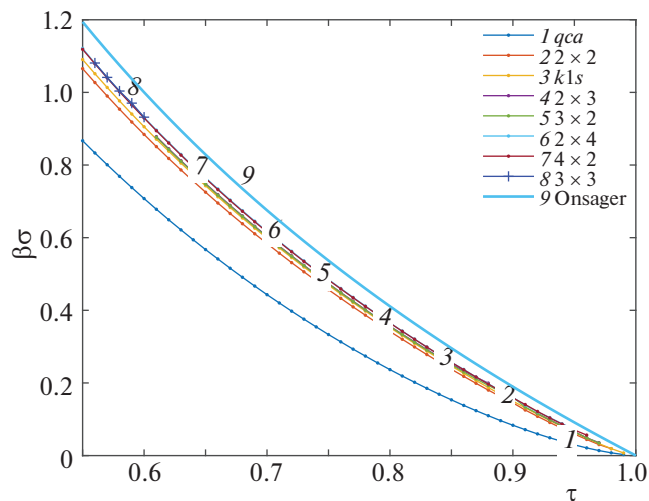


Рис. 5. Поверхностное натяжение, размеры кластеров указаны на рисунке.

ствует при $\tau \sim 0.6$. Эта величина была первоначально получена с помощью прямого аналитического исследования [39], и также повторена с помощью общей программы, использованной для всех кластеров большего размера (от кривой 2 до кривой 9).

Найденный концентрационный профиль использовался для расчета ПН. Температурные зависимости ПН для обсуждаемых восьми кластеров разного размера показаны на рис. 5. Также для сравнения приведена кривая 9, отвечающая точному расчету Онсагера [17] (ход кривой 9 на рис. 5 дан с ординатой $\beta\sigma$ вместо σ в оригинальной работе [17]).

На поле рис. 6а приведены ПН плоской переходной области на квадратной решетке рассчитанные для кластеров $2 \times n$, $n = 2, 3, 4$ при разных значениях приведенной температуры $\tau = T/T_c$ по экстраполяционной параболе $\beta\sigma(\tau, x) = a(\tau)x^2 + b(\tau)x + c(\tau)$, $x = 1/n$, построенной по трем точкам КВМ-решения. По оси абсцисс отложены значения $(1/n)$, так что точки при $x = 0$ представляет собой точное решение Онсагера. Продолжение экстраполяции к $x = 0$ проходит очень близко от точного решения (точка точного решения исключена из регрессии). На поле 6б показана зависимость коэффициентов экстраполяции a, b, c от τ . Таким образом, скейлинг второго порядка [28] демонстрирует что КВМ-решение сходится к точному решению при увеличении размера кластера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Новые результаты, как и результаты по расчету ПН в модели Изинга [17, 19], следует обсудить с точки зрения их соответствия классической термодинамике, которая позволяет выделить не-

сколько противоречий, связанных: 1) с наличием в модели Изинга жесткой решетки, 2) присутствия или отсутствия концентрационного профиля заданной ориентации спинов по внешнему полю при расчете ПН, 3) используемым определением для ПН через избыток свободной энергии ΔF (по Гиббсу) за счет наличия границы, а также 4) соответствии расчетов с экспериментальными данными.

1) В исходной модели Изинга заложена жесткая решетка, на которой рассматриваются различные ориентации спинов под влиянием внешнего поля. На такой решетке нет никаких механических деформаций кристаллической решетки при любых ориентациях спинов, в ней нельзя отобразить влияние внешних деформаций. Поэтому, более точно, обсуждаемая модель с разными фазами ориентаций спинов относится к межфазному натяжению (МН), а не к ПН в рассмотрении по Гиббсу которое имеет место при парожидкостном равновесии (жидкость в равновесии с насыщенным паром) или при равновесии флюид–твердое тело. Но сохраняя устоявшую традицию (см., например, [40]) в данной работе поверхностное свойство границы раздела областей спинов с разной ориентацией называется ПН.

В состоянии равновесия системы ПН определяется как равновесная избыточная свободная энергия ΔF , относящаяся к единице поверхности раздела фаз, в качестве которой служит разделяющая поверхность.

Согласно термодинамике [1], фазовому равновесию отвечает наличие трех частных равновесий, а именно, механического, теплового и химического. Из-за жесткости в модели Изинга в ней отсутствует внутреннее давление $p = -dF/dV_{T,N}$.

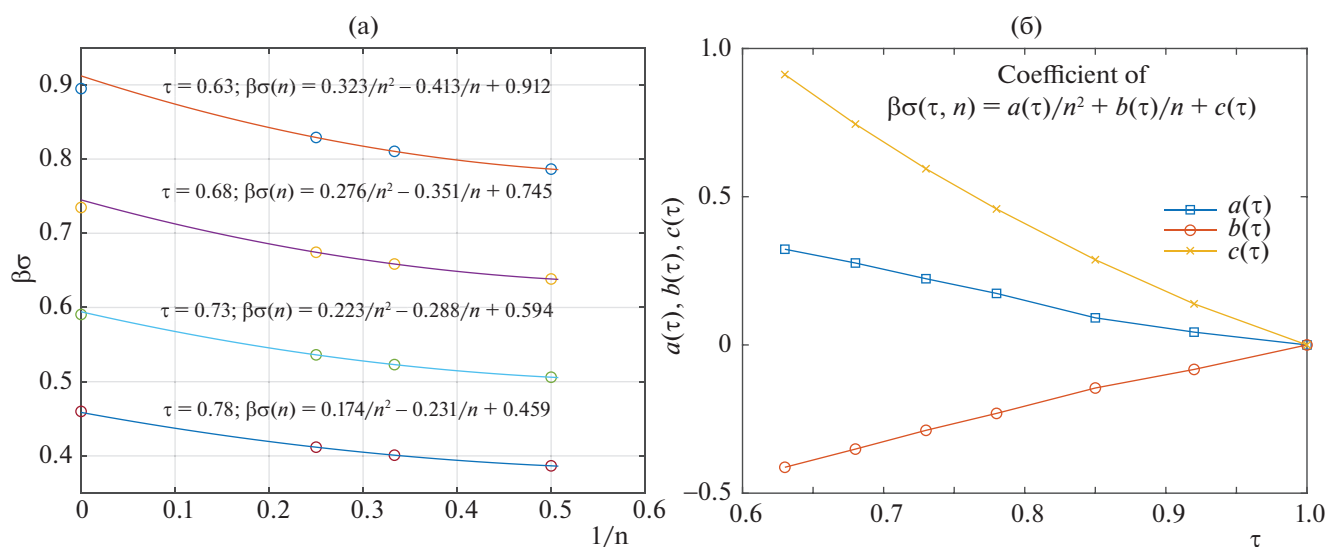


Рис. 6. Поверхностное натяжение переходной области, рассчитанное в КВМ для кластеров $2 \times n$, $n = 2, 3, 4$ при разных значениях приведенной температуры $\tau = T/T_c$ (а); зависимости коэффициентов квадратной экстраполяции от τ (б).

Поэтому формально это внутреннее давление можно считать нулевым или принять условие вырождения величин внутренних давлений в обеих сосуществующих фазах α и β , что отвечает их формальному равенству $p_{\alpha,\beta} = 0$. Тогда при равенстве температур и химпотенциалов в этих двух фазах получается полное соответствие правилу фазового равновесия Гиббса, как равенство трех частных равновесий [1]. Поэтому модель Изинга можно использовать для анализа объемных фазовых диаграмм — объемные свойства двухфазных систем формально не нарушаются и при отсутствии расчета величины давления.

Более детальный анализ понятия ПН показал [7, 41], что ПН есть механическая характеристика при условии строго фазового равновесия между сосуществующими фазами, для которых рассчитывается ПН, при котором выполняется равенство трех частных равновесий (механического, теплового и химического). Эти три условия особенно важны для искривленных границ раздела фаз, когда их нарушение приводит к появлению метастабильных капель вместо равновесных [6, 38]. С учетом экспериментальных значений времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, установление равенства химпотенциала автоматически означает подстраивание обоих величин давлений под одинаковые величины химпотенциала [6, 7], особенно наглядно это видно в системе, находящейся в поле гравитации [1].

В отсутствие механических свойств в модели Изинга введение конечного значения ПН на жесткой решетке, означает также, что и для границы должно быть $p_q = 0$, где q — номера монослоев переходной области. Термодинамика свя-

зывает величины ПН/МН с внутренними давлениями p_q , поэтому нулевые значения p_q не стыкуются с ненулевыми значениями σ в работах в моделью Изинга [17, 19, 22–31] и в данной работе, когда введение ПН/МН идет через чисто термодинамическое определение по Гиббсу без выделения механической характеристики. Отнесение ΔF к площади поверхности фаз приводит к аналогии с ПН, но не самому ПН, так как величина ПН/МН обязательно должна относиться к механической характеристике, которая совершает в системе механическую работу [1–9], а не просто меняет потенциальную энергию частиц.

Так в книге [19] указывается что модель Изинга одинаково является моделью для ферромагнетиков и для пар–жидкостного равновесия, что невозможно в силу жесткости решетки. Т.е. математические уравнения одинаковые, а физическая природа объектов разная. Изменение числа вакансий, присутствующих в МРГ, соответствуют изменению внутреннего давления при фиксированном числе узлов системы N . Поэтому модель Изинга можно считать математической моделью для фазового состояния бинарной системы, но не для расчета ПН, так как в ней нет механических свойств, через которые выражается сама величина ПН. Неслучайно есть два варианта дискретных сортов частиц [34, 35]: частицы А и вакансии, а также частицы А и частицы В, которые соответствуют на жесткой решетке модели Изинга спину вверх и спину вниз. Это означает качественное отличие вакансий от любых материальных частиц, традиционно обозначаемых символом В. В итоге, в МРГ на жесткой решетке мы имеем ситуацию, что величина ПН/МН может иметь два смысла: термодинамический как в работе [1–9],

или может быть его аналогом, но не тождественным по своему смыслу, как в модели Изинга [17, 19] и других.

2) Противоречие между расчетом Онсагера и данной работой заключено в модели границы: это математическая/однослойная модель границы [17] и многослойная переходная область в данной работе как в системе пар–жидкость или флюид–твердое тело (на что ориентировался Гиббс [1]). Следует отметить также различия между величинами $\kappa(\tau)$ и $\xi(\tau)$: ξ — характеристика однородной (однофазной) системы — расстояние между парой выбранных молекул, когда между ними исчезает корреляция, тогда как κ — характеристика неоднородной (двухфазной) системы — число монослоев в переходной области границы между фазами. Это различие заключено и в сути объектов: в силу выхода на предельное конечное значение $\sigma(\tau)$ должно существовать конечное $\xi(\tau)$ при $\tau \rightarrow 0$ (так как для точных решений $\sigma\xi = k_B T$, и формально $\xi(\tau \rightarrow 0) \rightarrow 0$), тогда как многослойная модель приводит увеличению $\kappa(\tau)$ при $\tau \rightarrow 0$. Хотя для высоких температур ход кривых $\xi(\tau)$ и $\kappa(\tau)$ качественно совпадает — они отражают расходимость при $\tau > 0.8$ по мере приближения к критической точке.

Причина появления минимума $\kappa(\tau)$ при промежуточных температурах не совсем очевидна. При больших τ поведение $\kappa(\tau)$ полностью соответствует традиционной картине ФП 1-го рода в системе пар–жидкость, но рост $\kappa(\tau)$ при низких температурах не соответствует экспериментально наблюдаемым закономерностям (в качестве которого естественно использовать данные о зависимости параметра кристаллической решетки от температуры). Если связать минимум зависимости $\kappa(\tau)$ с началом области исчезновения существования макроскопических решений внутри бинадали [39], то с ростом размера кластера величина этого минимума увеличивается, и в пределе макроразмеров область отсутствия физических решений внутри бинадали занимает всю ее область. Формально можно фиксировать, что в области малых τ теряется аналогия между МРГ и МИ. С физической точки зрения величина ширины концентрационного профиля $\kappa(\tau)$ характеризует, как компенсируется отсутствие решения в однородной макросистеме за счет наличия неоднородного концентрационного профиля на жесткой решетке. Два независимых фактора служат контролем за этими зависимостями: 1) расчет кластерных $\sigma(\tau)$ хорошо согласуются с точным расчетом [17], и 2) аналитический анализ для кластера 2×2 дает минимум $\kappa(\tau)$ около $\tau \sim 0.6$ [39], как и общая численная процедура в виде программы.

Поэтому основной причиной немонотонного изменения $\kappa(\tau)$ можно считать несоответствие

модели Изинга экспериментальным системам с флюидами и твердыми телами. Выше отмечено, что модель Изинга может удовлетворять фазовым состояниям, но не удовлетворяет состояниям переходных областей границ. Это также следует из самого факта существования кривой бинадали: ее существование, как чисто термодинамического объекта, требует существования конечной ширины граничной области (в смысле отношения характерных размеров границы к размеру фазы), так как кривая бинадали имеет единственную точку с бесконечной шириной переходной области при критической температуре.

3) Вопрос о корректности определения ПН/МН через избыток свободной энергии ΔF (по Гиббсу) за счет наличия границы связан с неоднозначностью такого определения [7, 41]. В работе по МРГ [41] показано, что для плоской границы определение ПН/МН через формальный расчет ΔF [42] может совпадать с корректным механическим определением ПН/МН (через механические характеристики системы при условии полного фазового равновесия). Это обстоятельство вносит также некоторую неопределенность в получаемые числовые значения ПН/МН в модели Изинга. Поэтому использованное определение ПН/МН через ΔF , проведенное в данной работе и в работах [17, 19], может считаться в качестве разумных оценок характеристик ПН/МН.

4) Нижнее значение приведенных температур $\tau = 0.55$ близко к величине 0.54, которое отвечает температуре кристаллизации для семейства простых флюидов в объемных фазах согласно экспериментальным данным [13, 43], удовлетворяющим закону соответственных состояний.

Формально можно считать, что плотность фазы θ более чем 0.999 удовлетворяет твердому состоянию вещества, относительно его жидкого состояния при $\theta < 0.999$ [44] (или это соответствует плотности вакансий 10^{-3} для пара). Чем более высокая точность описания корреляций, тем при большем значении приведенной температуры τ (из-за уменьшения T_c) будут получаться одни и те же плотности, условно относящиеся к величинам перехода от парожидкостной системы к твердому телу.

Если ориентироваться на данную оценку, то качественно бинадаль в объеме и бинадаль Онсагера отличаются друг от друга по кривизне и по T_c примерно в два раза (см. кривые бинадали на рис. 18.2–18.4 [45]). Тогда область твердого тела в модели Изинга будет начинаться от $\tau = 0.75–0.77$, что соответствует области минимума $\kappa(\tau)$ на рис. 4.

Теория конденсации Янга–Ли утверждает [46], что внутри кривой бинадали нет макроскопических термодинамических параметров, которые имеют уравнение состояния или отражают состояние равновесия системы. Условия анализа

Янга—Ли основаны на наличии парного (континуального) потенциала взаимодействия между частицами и учет импульса движения частиц, что практически совпадает с условиями модели Изинга (парный короткодействующий потенциал и энергия взаимодействия спина с внешним полем без явного присутствия импульса), что авторы показали в работе [47]. В теории Янга—Ли нет учета связанных состояний молекул в ассоциаты [48], для малых плотностей частиц она переходит в теорию неидеальных газов Урселла—Майера [10–13].

Таким образом, проведенные подходы в КВМ выполнены в модели Изинга, как и точный результат Онсагера. Продемонстрировано применение нового общего КВМ для пространственно распределенных неоднородных решеток на примере расчета концентрационного профиля плотности между соседними фазами спинов в модели Изинга, ориентированных по и против внешнего поля (или расслаивающихся разреженной и плотной фаз в МРГ). Теория универсальна, а иллюстрация и примеры даны для плоской квадратной решетки. Получено, что последовательное увеличение размера кластера последовательно сближает температурную зависимость ПН с точным расчетом ПН Онсагером [17].

Обсуждение новых результатов показывает, что для однозначного ответа на соответствие расчетов, выполненных для бинарной смеси на жесткой решетке необходим переход к мягкой решеточной структуре, чтобы исключить эффект и перейти к реальным величинам ПН/МН, соответствующим понятиям и условиям термодинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Ono S., and Kondo S., 1960, *Molecular Theory of Surface Tension in Liquids*, Handbuch der Physik, Vol X (Springer).
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
5. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
6. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
7. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
8. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: 1957.
9. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 416 с.
10. Ursell H.D. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.
11. Mayer J. E. // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 67.
12. Майер Дж., Геннепм-Майер М. Статистическая механика. М.: Мир, 1980. (Mayer J.E., Mayer M.G., Statistical Mechanics, New York, 1940.)
13. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. 3. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1954.
14. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
15. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (Croxton C.A. Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.)
16. Мартынов Г.А. Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
17. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
18. Ising E. // Zeits. f. Physik. 1925. B. 31. S. 253.
19. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.
20. Ono S. // Busseiron Kenkyu, 1950. № 23. P. 10.
21. Lane J.E. // Austral. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
22. Bellemans A. // Physica. 1962. V. 28. P 493. 617.
23. Fisher M.E., Ferdinand A.E. // Phys. Rev. Letters. 1967. V. 19. P. 69.
24. Минлос Р.А., Синай Я.Г. // Математический сборник СССР, 1967. Т. 2. № 3. С. 335.
25. Минлос Р.А., Синай Я.Г. // Труды Москов. математ. общества. 1968. Т. 19. С. 121.
26. Abraham D., Gallavotti G., Martin-Lof A. // Lettere Nuovo Cimento. 1971. V. 2. P. 143.
27. Gallavotti G., Martin-Lof A. // Commun. Math. Phys. 1972. V. 25. P. 87.
28. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1977. С. 420 с.
29. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
30. Asta M. // 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. 237 p.
31. Cenedese P. // 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. 255 p.
32. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
33. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Там же. Т. 97. В печати
34. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp. Inc., 1956.)
35. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. Statistical Mechanics. New York-London: Wiley, 1966.)
36. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982, 334 с.

37. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
38. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв. Академии наук. Серия химическая, 2010. № 4. С. 663.
39. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. В печати
40. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Электродинамика сплошных сред. Т. 8. М.: Наука, 1982. 620 с.
41. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1411.
42. Товбин Ю.К. // Там же. 1992. Т. 66. С. 1395.
43. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Metallurgia, 1990. 359 с.
44. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: ГИТТЛ, Москва – Ленинград, 1950. 384 с.
45. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах, М.: Наука, 2012. 624с. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2017.)
46. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
47. Lee T.D., Yang C.N. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 410.
48. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 7. С. 923.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.344.3

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМЕ
ТОЛУОЛ–МЕТАНОЛ–БРОМИД *N*-ОКТИЛХИНОЛИНИЯ

© 2023 г. А. Н. Евдокимов^{а,*}, А. В. Курзин^а, А. А. Таразанов^а,
С. О. Шорникова^а, М. А. Феофанова^б

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

^бТверской государственный университет, Тверь, Россия

*e-mail: eanchem@mail.ru

Поступила в редакцию 07.01.2023 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Исследовано парожидкостное равновесие в системе толуол–метанол–бромид *N*-октилхинолиния при 101.3 кПа и различных концентрациях органической соли. Установлена возможность применения хинолиниевой соли в качестве разделяющего агента азеотропной смеси толуол–метанол. Для разрушения азеотропы и разделения смешанного растворителя на компоненты необходима концентрация (в мольных долях) бромида *N*-октилхинолиния 0.55 и более.

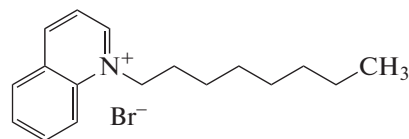
Ключевые слова: равновесие жидкость–пар, метанол–толуол, бромид *N*-октилхинолиния, азеотропные системы, экстрактивная дистилляция

DOI: 10.31857/S0044453723070087, EDN: SKNOJN

Смесь толуола и метанола является участником процессов тонкого и основного органического синтезов, например, в качестве смешанного растворителя или разбавителя, компонента реакционной массы при алкилировании ароматических углеводородов метанолом и др. Для разделения азеотропной смеси толуол–метанол, содержащей 88.2% метанола ($t_{\text{кип}} = 337.02$ К при 101.3 кПа [1]), применяются различные методы, в том числе экстрактивная дистилляция и ее разновидности – солевая ректификация. В [2] собраны литературные данные о равновесии жидкость–пар в тройных системах метанол–толуол–соль, а также о применении различных неорганических и органических солей для разделения азеотропной системы метанол–толуол. В дополнение к информации, приведенной в [2], следует также упомянуть недавние результаты по применению ионных жидкостей – ацетатов 1-децил-3-метилимидазолия, 1-тетрадецил-3-метилимидазолия и триоктилметиламмония для разделения указанной азеотропной системы [3]. Органические соли с *N*-алкилхинолиниевыми катионами, наряду с другими солями с азотсодержащими гетероциклическими катионами: имидазолиевым, имидазолиниевым, пиридиновым, пирролидиновым и др., применяются в качестве активных компонентов лекарственных препаратов, ингибиторов кислотной коррозии, поверхностно-активных

веществ и др. Перспективным направлением применения хинолиниевых солей является синтез ионных жидкостей на их основе. Опубликованы многочисленные данные о получении и свойствах различных хинолиниевых солей, а также двойных и тройных систем на их основе, в том числе ионных жидкостей с хинолиниевым катионом [4–6].

Цель работы – изучение возможности применения бромида *N*-октилхинолиния



для разделения азеотропной смеси толуол–метанол при 101.3 кПа. Парожидкостное равновесие в тройных системах “смешанный растворитель – ионная жидкость, содержащая *N*-октилхинолиниевый катион”, было изучено для смесей 1-пропанол–вода, 2-пропанол–вода и 1-гексен–гексан [7, 8]. Ранее нами установлена возможность применения хлорида *N*-бензилхинолиния для разделения азеотропной системы метанол–бензол [9]. Выбор бромида *N*-октилхинолиния объясняется его температурой плавления (66–68°C), поэтому эта хинолиниевая соль, в отличие от хло-

Таблица 1. Равновесие жидкость–пар в системе толуол (1) – метанол (2) при 101.3 кПа

x'_1	y_1	T, K
0.000	0.000	337.75
0.031	0.049	337.15
0.096	0.107	336.70
0.124	0.122	336.70
0.177	0.144	336.75
0.204	0.152	336.85
0.269	0.163	337.05
0.332	0.171	337.25
0.380	0.174	337.35
0.426	0.179	337.50
0.558	0.186	337.85
0.675	0.194	338.50
0.753	0.204	339.30
0.794	0.213	340.00
0.860	0.237	342.50
0.899	0.271	345.35
0.912	0.291	350.95
0.939	0.343	354.65
0.958	0.413	360.25
0.965	0.592	375.15
0.983	0.634	379.25
1.000	1.000	383.75

Примечание. $u(x) = u(y) = 0.002$, $u(T) = 0.05 K$, $u(P) = 0.1 kPa$.

рида *N*-бензилхинолиния ($t_{пл} = 158^\circ C$), может быть отнесена к ионным жидкостям. С другой стороны, задачей работы было сравнение влияния радикала октила по сравнению с бензилом в хинолиниевой соли, а также всаливающий/высаливающий эффект для полярного и неполярного компонентов азеотропной смеси толуол–метанол. Работа является продолжением цикла наших исследований по изучению влияния органических солей на равновесие жидкость–пар в двойных азеотропных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Толуол (“ч.д.а.”, 99.5%) выдерживали над натрием и перегоняли. Метанол (“х.ч.”, 99.6%) су-

шили кипячением в присутствии магния и йода с последующей перегонкой и хранением над молекулярными ситами. Бромид *N*-октилхинолиния синтезировали и очищали по опубликованным методикам [4, 5]: смесь хинолина и *n*-октилбромида (1 : 2) в безводном ацетонитриле кипятили на водяной бане в течение 48 ч, по окончании растворитель удаляли. К остатку добавляли диэтиловый эфир и охлаждали, выпавшие кристаллы отделяли, промывали и дважды перекристаллизовывали из диэтилового эфира. Температура плавления синтезированного бромида *N*-октилхинолиния после сушки в вакууме при $75^\circ C$ в течение 40 ч составила $67\text{--}68^\circ C$, что соответствует литературным данным [5]. Перед использованием хинолиниевую соль дополнительно сушили при $75^\circ C$ в вакууме в течение 10 ч. Смеси метанола, толуола и бромида *N*-октилхинолиния соответствующих составов готовили гравиметрическим методом. Парожидкостное равновесие изучали при 101.3 кПа в модифицированном приборе Отмера, использованном нами ранее при изучении равновесия жидкость–пар в системе хлорид *N*-бензилхинолиния–метанол–бензол [9]. Точность определения температуры 0.05 K (Hewlett-Packard Quartz Thermometer 2804A). Температуру фазового равновесия в системе снимали после 60 минут ее постоянства. Мольные доли растворителей в жидкой (x'_i , без учета содержания соли) и паровой (y_i) фазах определяли с помощью газовой хроматографии на хроматографе Agilent 7890A (условия: пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка DB-WAX (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура испарителя, камеры и детектора $160^\circ C$, $140^\circ C$ и $250^\circ C$ соответственно. Газ-носитель – аргон, скорость потока $30\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$. Калибровку газового хроматографа проводили по приготовленным гравиметрически смесям толуола и метанола).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в системе толуол–метанол при 101.3 кПа, а в табл. 2 и на рис. 1 – для системы толуол–метанол–бромид *N*-октилхинолиния.

Содержание толуола в паровой фазе увеличивается с ростом концентрации хинолиниевой соли в жидкой смеси толуол–метанол. Бромид *N*-октилхинолиния обладает высаливающим эффектом и его добавление приводит к разрушению азеотропы в рассматриваемой системе. Как видно из рисунка, для разделения азеотропной системы толуол–метанол необходима концентрация в мольных долях бромида *N*-октилхинолиния 0.55 и более. Таким образом, впервые для разделения компонентов азеотропной смеси толуол–мета-

Таблица 2. Равновесие жидкость–пар в системе толуол (1) – метанол (2) – бромид *N*-октилхинолиния (3) при 101.3 кПа

x_3	x'_1	y_1	T, K	x_3	x'_1	y_1	T, K
0.451	0.053	0.095	364.15	0.551	0.562	0.619	375.75
0.452	0.108	0.173	363.05	0.552	0.623	0.673	376.25
0.451	0.162	0.235	362.45	0.551	0.637	0.684	376.40
0.451	0.224	0.296	362.10	0.551	0.677	0.718	377.05
0.452	0.242	0.315	361.95	0.551	0.730	0.760	377.95
0.452	0.282	0.350	362.00	0.552	0.782	0.808	379.05
0.452	0.339	0.396	362.25	0.552	0.835	0.850	380.15
0.451	0.429	0.466	362.65	0.552	0.877	0.888	381.15
0.451	0.472	0.500	363.15	0.551	0.969	0.971	383.55
0.452	0.485	0.511	363.30	0.601	0.053	0.080	390.45
0.451	0.537	0.550	364.10	0.601	0.099	0.144	389.50
0.452	0.582	0.584	365.15	0.602	0.163	0.223	388.70
0.452	0.624	0.616	366.25	0.602	0.220	0.293	388.00
0.452	0.695	0.673	368.45	0.601	0.268	0.347	387.45
0.451	0.762	0.730	370.60	0.601	0.327	0.411	387.05
0.451	0.805	0.769	372.30	0.602	0.389	0.471	386.70
0.452	0.844	0.808	374.20	0.601	0.432	0.515	386.45
0.451	0.893	0.858	376.50	0.601	0.475	0.555	386.30
0.451	0.979	0.967	381.90	0.601	0.532	0.610	386.20
0.552	0.048	0.079	378.05	0.602	0.647	0.715	386.15
0.552	0.101	0.155	377.10	0.603	0.712	0.771	386.25
0.552	0.160	0.230	376.30	0.602	0.744	0.798	386.40
0.551	0.211	0.289	375.75	0.602	0.782	0.829	386.55
0.551	0.256	0.337	375.40	0.601	0.837	0.875	386.85
0.551	0.327	0.408	375.15	0.601	0.926	0.913	387.05
0.552	0.375	0.452	375.00	0.602	0.938	0.953	387.40
0.552	0.381	0.458	375.05	0.602	0.941	0.968	387.60
0.552	0.434	0.507	375.15	0.601	0.982	0.987	387.90
0.551	0.486	0.552	375.40				

Примечание. $u(x) = u(y) = 0.002$, $u(T) = 0.05 K$, $u(P) = 0.1 kPa$.

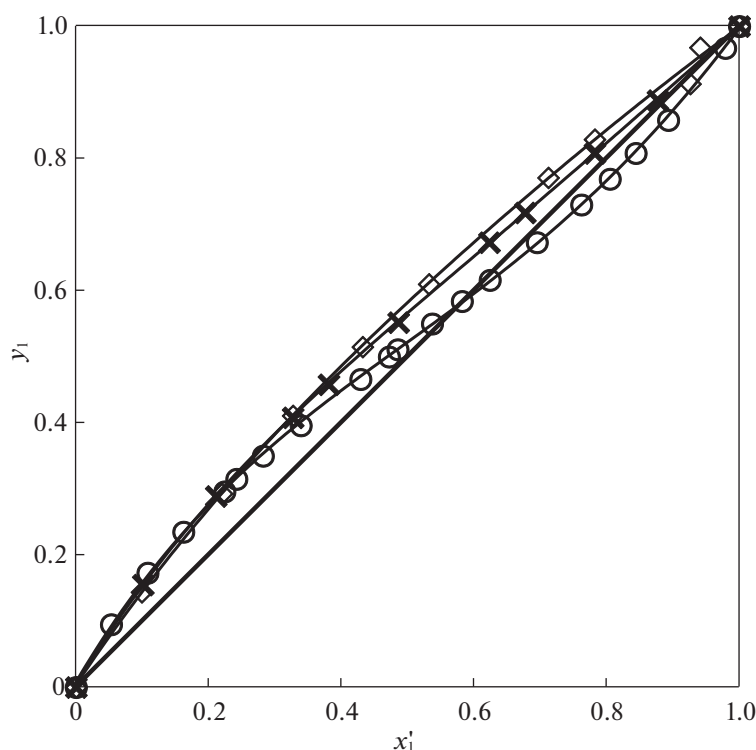


Рис. 1. Равновесие жидкость–пар в системе толуол (1) – метанол (2) – бромид *N*-октилхиолиния (3) при 101.3 кПа: —○—, $x_3 = 0.45$; —×—, $x_3 = 0.55$; —◇—, $x_3 = 0.60$. Мольная доля толуола (x_1') в пересчете на бессолеую основу.

нол был использован бромид *N*-октилхиолиния, который может быть рекомендован для разрушения других азеотропных систем, состоящих из полярного и неполярного компонентов, например, из спирта и углеводорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He S., Fan W., Huang H. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. № 50. P. 34736. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05164>
2. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Feofanova M.A., Baranova N.V. // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. № 3. P. 889. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00279>
3. Li W., Guan T., Cao Y. et al. // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 506. Article ID 112412. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112412>
4. Zawadzki M., Domańska U. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 48. P. 276. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.12.037>
5. Marek J., Buchta V., Soukup O. et al. // Molecules. 2012. V. 17. № 6. P. 6386. <https://doi.org/10.3390/molecules17066386>
6. Królikowska M., Królikowski M., Domańska U. // Ibid. 2020. V. 25. № 23. P. 5687. <https://doi.org/10.3390/molecules25235687>
7. Janakey Devi V.K.P., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R. // Chem. Eng. Commun. 2018. V. 205. № 6. P. 772. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1418738>
8. Lei Z., Arlt W., Wasserscheid P. // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 260. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.06.009>
9. Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Таразанов А.А., Шорникова С.О. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1222. [A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin, A.A. Tarazanov, and S.O. Shornikova, Russ. J. Phys. Chem. A **96**, 1828 (2022). <https://doi.org/10.1134/S003602442208009X>. <https://doi.org/10.31857/S004445372208009X>