

ISSN 0044-4537

Том 97, Номер 9

Сентябрь 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 9, 2023

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние порядка введения компонентов на каталитическую активность $\text{CrO}_x\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ в неокислительном дегидрировании пропана

*Е. В. Голубина, И. Ю. Каплин, И. К. Ужугев, А. В. Городнова,
О. Я. Исайкина, К. И. Маслаков, Е. С. Локтева*

1227

Иммобилизованные гибридные композиции на основе смешанных полиоксометаллатов — катализаторы окисления гетероатомных соединений

В. М. Зеликман, К. И. Маслаков, И. А. Иванин, И. Г. Тарханова

1239

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние природы фонового электролита на термодинамические параметры ступенчатой диссоциации глицил-D-фенилаланина в водном растворе

*О. Н. Крутова, М. И. Базанов, В. В. Черников, П. Д. Крутов,
Р. А. Романов, К. А. Фащевский*

1248

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Диссоциативный захват электронов молекулами триклокарбана

Н. Л. Асфандияров, Р. Г. Рахмеев, А. М. Сафронов, С. А. Пшеничнюк

1254

Дикатионные ионные жидкости с линкером эфирной природы

В. Г. Красовский, Г. И. Капустин, Л. М. Глухов, Е. А. Черникова, Л. М. Кустов

1262

Квантово-химическое моделирование химических сдвигов ЯМР ^{13}C экзо-производных фуллерена C_{60}

А. Р. Тулябаев, Л. М. Халилов

1272

Координационные полиэдры GeS_n в структурах кристаллов

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

1278

Реакционная способность тетрафеноксизамещенных фталоцианинов в кислотно-основном взаимодействии с органическими основаниями

О. А. Петров, А. А. Максимова, А. Е. Рассолова, Г. А. Гамов, В. Е. Майзлиш

1290

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Гидрирование $\text{S}_6\text{--C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$

Н. А. Романова, В. Ю. Марков, А. А. Горюнков

1297

Влияние пористой структуры нанокремнеземов, декорированных оксидами кобальта и церия, на каталитическую активность в селективном окислении CO

*Т. Н. Ростовщикова, Д. А. Еуров, Д. А. Курдюков, М. В. Томкович, М. А. Яговкина,
И. А. Иванин, К. И. Маслаков, О. В. Удалова, М. И. Шилина*

1312

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

База данных интермедиатов химических реакций ферментативного катализа ENIAD

*А. А. Московский, Д. А. Фирсов, М. Г. Хренова, В. А. Миронов,
Т. И. Мулашкина, А. М. Кулакова, А. В. Немухин*

1324

CALPHAD-расчет тройной системы Ag--Pd--Sn

*А. С. Павленко, Г. П. Жмурко, Е. Г. Кабанова, М. А. Карева,
Е. А. Пташкина, В. Н. Кузнецов*

1329

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Некоторые особенности количественного анализа поверхностных соединений
методом лазерно-десорбционной масс-спектрометрии

И. С. Пыцкий, Е. С. Кузнецова, А. К. Буряк

1336

Регулирование реакции фторирования с помощью
поверхностной миграции атомарного фтора

Н. С. Чилингаров, А. В. Кнотько, А. Я. Борщевский, Л. Н. Сидоров

1343

Изучение адсорбции метиленового синего и эозина Н
на опал-кристаллитовых породах

Ю. А. Убаськина

1349

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолий иодид — представитель нового класса
в семействе безметалльных органических катализаторов: электрохимические свойства
и электрокаталитическая активность в реакции образования молекулярного водорода

*А. В. Долганов, Л. А. Климаева, С. Г. Кострюков, Д. Б. Чугунов, А. Д. Юдина, А. Ш. Козлов,
А. С. Загороднова, А. В. Танкова, В. О. Жирнова, О. В. Тарасова, А. В. Князев*

1362

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

544.478.02, 544.478.1

ВЛИЯНИЕ ПОРЯДКА ВВЕДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ
НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ $\text{CrO}_x\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$
В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ПРОПАНА

© 2023 г. Е. В. Голубина^{а,*}, И. Ю. Каплин^а, И. К. Ужуев^а, А. В. Городнова^а,
О. Я. Исайкина^а, К. И. Маслаков^а, Е. С. Локтева^а

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

*e-mail: golubina@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Проведено сравнение катализаторов $\text{CrO}_x\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ (9 мас. % оксида хрома (в расчете на Cr_2O_3), мольное отношение $(\text{Cr} + \text{Zr})/\text{Si} = 0.8$), полученных варьированием порядка введения компонентов: (1) одновременное осаждение всех компонентов; (2) нанесение CrO_x на $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ методом пропитки; (3) совместное осаждение CrO_x и ZrO_2 на SiO_2 . В качестве предшественника SiO_2 в методах (1) и (2) использовали ТЭОС, в методе (3) применяли SiO_2 , полученный прокаливанием рисовой шелухи. Катализаторы протестированы в реакции неокислительного дегидрирования пропана в проточной системе с неподвижным слоем катализатора при 500–600°C. Совместное осаждение CrO_x и ZrO_2 обеспечивает высокую эффективность катализаторов. При 500 и 550°C наиболее эффективен CrZr/SiO_2 , полученный осаждением CrO_x и ZrO_2 на SiO_2 ; при 600°C лучше работает катализатор CrZrSi , полученный одновременным осаждением всех компонентов. Методами СЭМ-ЭДА, РФА, ТПВ-Н₂ и КР-спектроскопии показано, что в катализаторах, полученных совместным осаждением CrO_x и ZrO_2 , эти компоненты, образующие активные центры, равномерно распределены, тесно контактируют и хорошо диспергированы, а Cr^{6+} легко восстанавливается водородом реакционной среды до Cr^{3+} .

Ключевые слова: неокислительное дегидрирование пропана, оксиды хрома, диоксид циркония, диоксид кремния, пропитка, совместное осаждение, рисовая шелуха

DOI: 10.31857/S0044453723090054, EDN: XJLJAO

Пропилен является важным интермедиатом химической промышленности, на его основе производят разнообразные полезные материалы. Пропилен обычно получают в процессе крекинга нефтяных фракций в качестве побочного продукта. В последние годы спрос на пропилен превышает его производство, и этот разрыв увеличивается с каждым годом [1]. Поэтому все более актуальной становится разработка промышленных технологий направленного синтеза пропилена. Наиболее перспективно прямое получение пропилена из пропана методами окислительного или неокислительного дегидрирования. Преимущества окислительного дегидрирования состоят в отсутствии термодинамических ограничений и возможности достижения высоких выходов пропилена. Недостатком этого метода является необратимая потеря сырья за счет побочных реакций окисления [2]. Поэтому многие авторы считают более перспективным лишенное этого недостатка неокислительное дегидрирование

пропана (НДП). На этой реакции основано несколько промышленных процессов (Catofin, Oleflex и др.) [1–3].

При осуществлении НДП необходимо учитывать ряд важных факторов, связанных с термодинамикой процесса. Так, неокислительное дегидрирование является сильно эндотермической реакцией: $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$, $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = 124.3 \text{ кДж/моль}$ [1]. Эффективное проведение реакции требует повышенных температур, при которых возрастает скорость побочных реакций крекинга, приводящих к образованию нецелевых продуктов и сильному зауглероживанию катализатора [3, 4]. Поэтому НДП проводят в довольно узком температурном интервале, обычно от 500 до 650°C. Эти особенности обусловили необходимость разработки высокоэффективных катализаторов, селективных по пропилену и устойчивых к коксообразованию.

В настоящее время в промышленности широко используют два типа каталитических систем

для НДП: оксид хрома, нанесенный на оксид алюминия (процесс Catofin, разработанный Lummus Technology Inc.), либо Pt-содержащие катализаторы, например, Pt–Sn/Al₂O₃ (процесс Oleflex фирмы UOP). Эти катализаторы обеспечивают приемлемые значения конверсии пропана в пропилен [4, 5], однако подвержены сильному закоксовыванию, поэтому необходимо проведение частых процедур регенерации [1]. Присутствие платины в составе катализаторов процесса Oleflex значительно повышает их стоимость. В составе хромсодержащих промышленных катализаторов применяют высокое содержание хрома. Известно токсичное действие соединений Cr⁶⁺ на здоровье человека, возникающее на стадиях производства катализаторов и в ходе их применения на промышленных объектах. Поэтому разработка альтернативных каталитических систем на основе оксидов металлов с низким содержанием хрома является чрезвычайно актуальной задачей.

По сравнению с платиновыми катализаторами, системы на основе оксида хрома более сложны по структуре и химическому составу. Так, хром может присутствовать в работающем катализаторе в различных окисленных состояниях — Cr⁶⁺, Cr⁵⁺, Cr³⁺ и Cr²⁺, и каждое из них может играть особую роль в процессе НДП [6]. Дегидрирование алканов и коксообразование на содержащих оксид хрома катализаторах может протекать на различных центрах поверхности. В последние годы показана высокая активность в НДП аморфных или мелкокристаллических частиц Cr₂O₃ [7, 8]. Поверхностные Cr³⁺ центры и координационно-ненасыщенные формы Cr²⁺ могут служить активными центрами реакции дегидрирования, в то время как центры Cr⁶⁺ или Cr⁵⁺ обычно считают неактивными в этом процессе [9]. На примере оксидов хрома, нанесенных на мезопористый носитель SBA-1, показано, что под действием водорода, который образуется в ходе НДП, Cr⁶⁺ и Cr⁵⁺ быстро восстанавливаются в условиях реакции до активных форм Cr³⁺/Cr²⁺ [8].

При высоких температурах, которые необходимы для проведения реакции НДП, высока вероятность спекания с образованием грубодисперсных частиц кристаллического α-Cr₂O₃, практически неактивных в целевой реакции [8]. Таким образом, для формирования активной фазы катализатора и ее сохранения в условиях процесса важен контроль дисперсности и степени окисления хрома. Присутствие на поверхности катализатора стабильных высокодисперсных частиц Cr₂O₃ обеспечивает получение катализаторов, активных в НДП.

В ряде работ показано синергическое действие координационно-ненасыщенных катионов Zr⁴⁺ и хромсодержащих центров в катализаторах

CrO_x/ZrO₂, имеющих повышенную эффективность в НДП [7, 10]. Ранее мы предложили одностадийный способ приготовления катализаторов НДП состава CrO_x–ZrO₂–SiO₂ [11]. Неактивный в НДП диоксид кремния служит эффективным текстурным стабилизатором, обеспечивая высокую удельную площадь поверхности катализатора и за счет этого высокую дисперсность частиц CrO_x и ZrO₂. В то же время вопрос о взаимном влиянии компонентов каталитической системы CrO_x–ZrO₂–SiO₂ на эффективность в НДП в зависимости от способа приготовления требует дальнейшего выяснения.

Перспективные свойства диоксида кремния для стабилизации текстуры катализаторов НДП создают возможности для квалифицированного применения рисовой шелухи [12]. Этот масштабный отход рисового производства содержит до 20% оксида кремния, с трудом поддается биоразложению и загрязняет окружающую среду [13, 14].

Настоящая работа посвящена сравнению катализаторов CrO_x–ZrO₂–SiO₂, приготовленных тремя способами, которые различались порядком введения активных компонентов: (1) одностадийный синтез с одновременным осаждением всех компонентов в присутствии темплата; (2) нанесение Cr₂O₃ пропиткой водным раствором нитрата хрома на носитель ZrO₂–SiO₂, полученный совместным осаждением компонентов; (3) одновременное осаждение Cr₂O₃ и ZrO₂ на суспендированный SiO₂. В третьем способе в качестве носителя применяли диоксид кремния, полученный прокаливанием рисовой шелухи. Цель работы состояла в выявлении влияния способа формирования активных центров в CrO_x–ZrO₂–SiO₂ катализаторах на активность и селективность в неокислительном дегидрировании пропана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы состава CrO_x–ZrO₂–SiO₂ готовили тремя различными способами.

1. Катализатор, который далее обозначен CrZrSi, готовили одностадийным методом совместного осаждения всех компонентов в присутствии темплата. Смесь водных растворов ZrO(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃ и темплата СТАВ (бромид цетилтриметиламмония) смешивали с раствором тетраэтоксисилана (ТЭОС) в 25% водном растворе гидроксида тетраметиламмония. Полученную суспензию тщательно перемешивали и затем очень медленно выпаривали растворитель при 95°C. Высушенный образец прокаливали на воздухе при 600°C в течение 5 ч. Двойной оксид ZrO₂–SiO₂ (далее обозначен ZrSi), использован-

ный далее для пропитки солью хрома, готовили по этой же методике, но без добавления $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

2. Образец Cr/ZrSi готовили методом пропитки. К навеске носителя ZrSi добавляли водный раствор $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$. При постоянном перемешивании растворитель медленно выпаривали на водяной бане. Затем образец сушили и прокаливали на воздухе при 600°C в течение 5 ч.

3. Для приготовления CrZr/SiO_2 использовали SiO_2 , полученный прокаливанием рисовой шелухи на воздухе при 600°C . К суспензии SiO_2 в водном растворе СТАВ при перемешивании добавляли водный раствор, содержащий $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Полученную суспензию тщательно перемешивали и затем очень медленно выпаривали растворитель при 95°C , а далее сушили на воздухе и прокаливали при 600°C в течение 5 ч.

Во всех образцах мольное соотношение ($\text{Cr} + \text{Zr}$) : Si составляло 0,8, а содержание оксидов хрома – 9 мас. % (рассчитано в предположении, что весь хром присутствует в виде Cr_2O_3). Содержание хрома контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием прибора Thermo Fisher Scientific серии iCE 3000, оно совпадало с целевыми значениями.

Изотермы адсорбции–десорбции N_2 регистрировали на приборе Autosorb 1 фирмы Quantachrome, США. Расчет величин удельной поверхности образцов, объема и среднего размера пор проводили с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора. Перед проведением измерений образцы дегазировали в течение 3 ч при 200°C .

Электронные микрофотографии катализаторов получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JCM – 6000 Neoscore (Япония), оснащенном приставкой для локального энергодисперсионного анализа.

Дифрактограммы образцов регистрировали с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония) (CuK_α -излучение, $1.5418 \text{ \AA}$). Диапазон углов съемки 2θ составлял от 20 до 70° с шагом 0.02° . Анализ фазового состава проводили сравнением с данными библиотеки JCPDS PDF2 (база данных ICDD).

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- H_2) проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (“Унисит”, Россия), с использованием газовой смеси 5% H_2/Ar (скорость газового потока 30 мл/мин). Навеску катализатора (около 50 мг) загружали в кварцевый реактор, выдерживали при 150°C в течение 30 мин в потоке аргона, после чего охлаждали до 30°C и вместо аргона начинали подавать смесь H_2/Ar . ТПВ- H_2 проводили в условиях линейного нагрева от 30 до 900°C со скоростью 5 , 10 и 15°C/мин . Изменение состава газовой смеси на

выходе из реактора фиксировали с помощью детектора по теплопроводности. Калибровку сигнала детектора проводили по восстановлению NiO .

Значение эффективной энергии активации восстановления определяли методом Киссинджера в соответствии с уравнением:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T_m} + \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right), \quad (1)$$

где T_m – температура, соответствующая максимальной скорости восстановления, β – скорость нагрева, E_a – эффективная энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Неокислительное дегидрирование пропана проводили в проточной системе с использованием трубчатого кварцевого реактора с неподвижным слоем катализатора на проточной каталитической установке УЛКат-1 (УНИСИТ, г. Москва, Россия), оснащенной трехзонной трубчатой печью, термопарой, регуляторами температуры и расхода газа. Управление установкой проводили с использованием программы “CatUnit”. В реактор между слоями кварцевой ваты загружали 100 мг катализатора (фракция $250\text{--}500 \text{ мкм}$). Реакцию проводили при температурах 500 , 550 и 600°C и общем давлении 1 бар . Катализатор предварительно нагревали до температуры реакции в токе азота (20 мл/мин), а затем подавали реакционную смесь ($40 \text{ об. \% C}_3\text{H}_8$, $60 \text{ об. \% N}_2$) со скоростью $F_0 = 30 \text{ мл/мин}$. Пробы для анализа отбирали на выходе из реактора с помощью шестиходового крана, соединенного газовым хроматографом.

Анализ продуктов проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000.2 (Хроматек, Россия), оснащенном капиллярной колонкой Al_2O_3 “S” HP-PLOT (30 м , $\text{id } 0.53 \text{ мм}$, Agilent, США) и пламенно-ионизационным детектором. Для эффективного, полного и достоверного анализа состава реакционной смеси предварительно были определены времена удерживания и калибровочные коэффициенты для пропана и продуктов реакции. Для этой цели анализировали стандартные смеси известного состава.

Конверсию пропана $X(\text{C}_3\text{H}_8)$ и селективность образования продуктов $S(i)$ рассчитывали по уравнениям:

$$X(\text{C}_3\text{H}_8), \% = \frac{\sum_{j, \text{products}} f(j)A(j)}{\sum_{j, \text{products}} f(j)A(j) + f(\text{C}_3\text{H}_8)A(\text{C}_3\text{H}_8)} \times 100\%, \quad (2)$$

$$S(i), \% = \frac{f(i)A(i) \times 100}{\sum_{j, \text{products}} f(j)A(j)}, \quad (3)$$

Таблица 1. Текстуальные характеристики, полученные методом DFT из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂, и состав поверхности катализаторов по данным СЭМ–ЭДА

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$D_{пор}$, нм	$V_{пор}$, мл/г	Состав поверхности (СЭМ–ЭДА)*	
				Cr ₂ O ₃ , мас. %	Zr : Si, мольн.
ZrSi	407	3.18	0.309	0	1 : 2.1
CrZrSi	348	3.77	0.720	2.7	1 : 2.3
Cr/ZrSi	281	4.88	0.213	8.9	1 : 2.1
SiO ₂	147	4.88	0.261	—	—
CrZr/SiO ₂	135	5.88	0.198	9.16	1 : 2.6

* Определен на основании анализа области площадью 50 × 50 мкм.

где $A(i)$ и $f(i)$ — площадь хроматографического пика и калибровочный коэффициент для соединения i (пропилен, метан, этилен и др.), учитывающий чувствительность детектора к данному компоненту и материальный баланс по атомам углерода.

Начальную скорость образования пропилена оценивали по формуле для дифференциального проточного реактора с неподвижным тонким слоем катализатора:

$$r_0(C_3H_6) = F_0 \frac{x(C_3H_6)}{V_m m_{кат}}, \quad (4)$$

где F_0 — общая объемная скорость потока (мл/мин), $x(C_3H_6)$ — мольная доля пропилена в смеси, V_m — молярный объем (22 400 мл/моль), $m_{кат}$ — навеска катализатора (г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические характеристики катализаторов

Текстуальные характеристики определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (табл. 1). Принимая во внимание, что в образцах катализаторов возможно присутствие как микро-, так и мезопор, для корректной обработки результатов использовали метод DFT [15]. Синтез ZrSi и CrZrSi одностадийным совместным осаждением обеспечивает высокие значения удельной площади поверхности (400 и 348 м²/г соответственно), которые обусловлены присутствием SiO₂. Поскольку содержание кремния во всех образцах одинаковое, то немного меньшая величина $S_{уд}$ для CrZrSi, по-видимому, связана с влиянием хрома на формирование пористой структуры. Нанесение хрома методом пропитки на носитель ZrSi (образец Cr/ZrSi) привело к заметному снижению удельной площади поверхности и повышению среднего размера пор по сравнению с исходным носителем. Это свидетельствует об уменьшении вклада микропор вследствие закупорки некоторой их части частицами CrO_x.

Схожая закономерность наблюдается для образцов SiO₂ и CrZr/SiO₂. Величина $S_{уд}$ носителя SiO₂ существенно меньше по сравнению с ZrSi, так как в отличие от последнего, при его приготвлении не применяли темплат. После нанесения оксидов хрома и циркония наблюдается повышение среднего размера пор при незначительном снижении $S_{уд}$. Следовательно, и в этом случае происходит блокирование части микропор при нанесении CrO_x–ZrO₂.

Морфологию поверхности полученных систем исследовали методом СЭМ–ЭДА (рис. 1). Из сравнения микрофотографий видно, что носители SiO₂ и ZrSi различаются по морфологии (второй из них более рыхлый). Ни нанесение хрома пропиткой ZrSi, ни осаждение CrO_x–ZrO₂ на поверхность SiO₂ не приводит к существенным изменениям морфологии использованного носителя.

Анализ СЭМ–ЭДА карт распределения элементов (рис. 1) показал, что в образце CrZrSi, полученном одновременным осаждением всех трех солей, и хром, и цирконий распределены по поверхности равномерно. Нанесение хрома методом пропитки на носитель ZrSi приводит к появлению областей повышенной и пониженной его концентрации, которые хорошо заметны на представленной карте распределения хрома. Цирконий, находящийся в составе носителя, в этом образце распределен равномерно. В образце CrZr/SiO₂ хром и цирконий распределены равномерно.

Мольное соотношение Zr/Si (табл. 1), по данным СЭМ–ЭДА, примерно одинаково для CrZrSi и Cr/ZrSi, а для образца CrZr/SiO₂ количество кремния немного выше. При синтезе всех образцов использовали одинаковое соотношение предшественников Zr и Si, поэтому отличие для CrZr/SiO₂ связано с неравномерным покрытием SiO₂ нанесенным компонентом CrO_x–ZrO₂. При этом области распределения хрома и циркония полностью совпадают. Таким образом, несмотря на присутствие отдельных участков поверхности SiO₂, не покрытых CrO_x–ZrO₂, на остальной по-

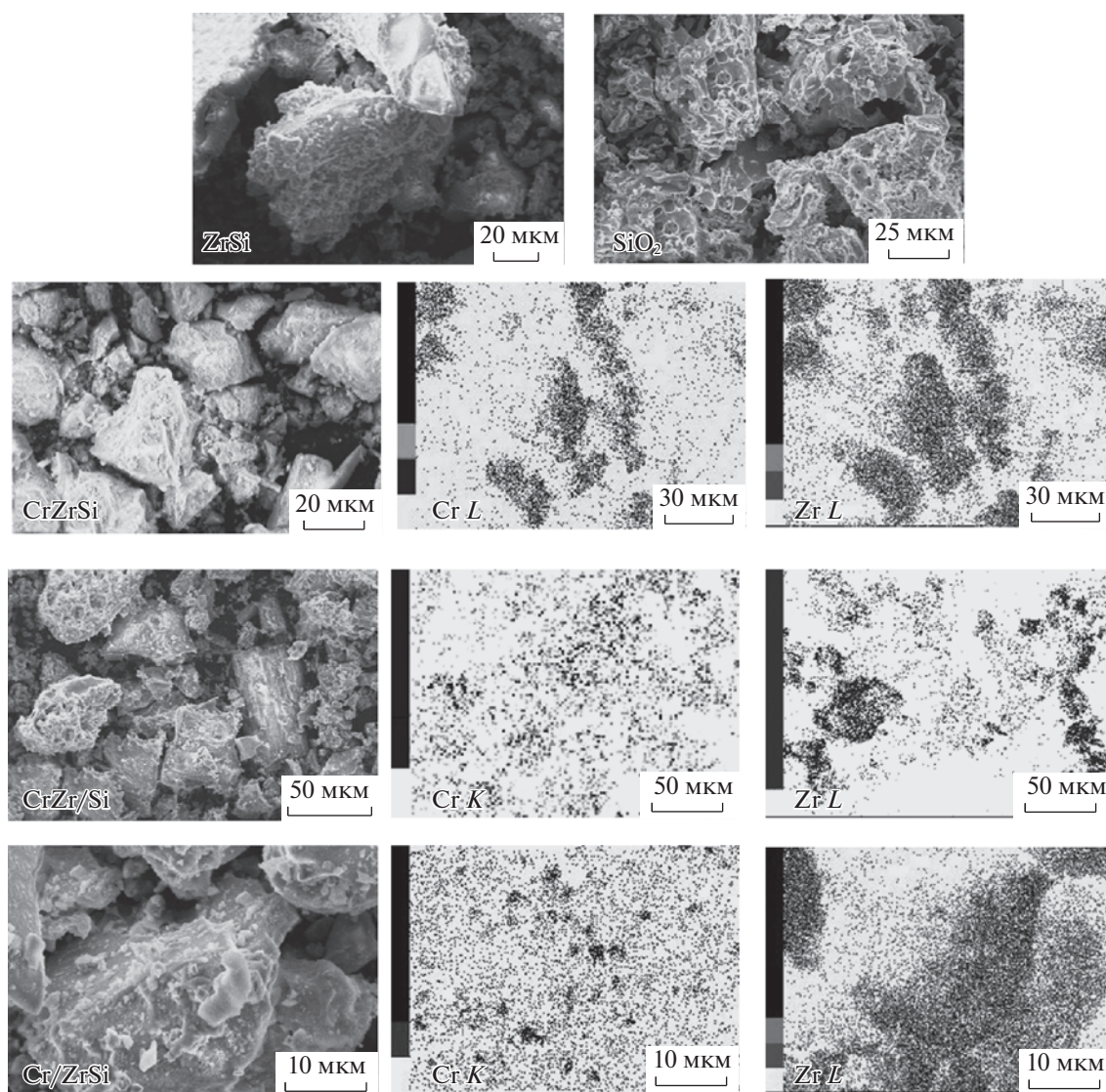


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ- и ЭДА-карты распределения Cr и Zr в образцах.

верхности катализатора CrO_x и ZrO_2 локализуются совместно, что обеспечивает возможность для их тесного взаимодействия.

Фазовый состав контролировали методом РФА (рис. 2). Сравнение дифрактограмм показало, что состав образцов существенно различается в зависимости от способа синтеза. На дифрактограмме образца CrZrSi не наблюдается рефлексов, что свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии всех компонентов. Наблюдается только широкое гало в области углов $20\text{--}35^\circ$, характерное для аморфного SiO_2 . В литературе описано тормозящее воздействие ТЭОС на скорость кристаллизации ZrO_2 [16–18]. Образование в формирующемся геле связей Si-O-Zr препятствует образованию отдельной фазы ZrO_2 , в результате образец остается аморфным даже при высоких

температурах прокаливания. Аналогичные процессы протекают и при совместном осаждении прекурсоров хрома и циркония в присутствии ТЭОС. Но в этом случае ТЭОС подавляет кристаллизацию не только ZrO_2 , но и Cr_2O_3 вследствие образования связей Si-O-Zr и Si-O-Cr [11, 16].

На дифрактограмме Cr/ZrSi заметны рефлексы при $2\theta = 24.5, 34.4, 55.1^\circ$, относящиеся к $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (ICDD JCPDS #038-1479). Рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам ZrO_2 и SiO_2 , на дифрактограмме отсутствуют. Как и в дифрактограмме CrZrSi , для этого образца наблюдается широкое гало при углах $20\text{--}35^\circ$ в результате присутствия аморфного SiO_2 . Таким образом, нанесение хрома методом пропитки не приводит к изменениям фазового состава носителя ZrSi .

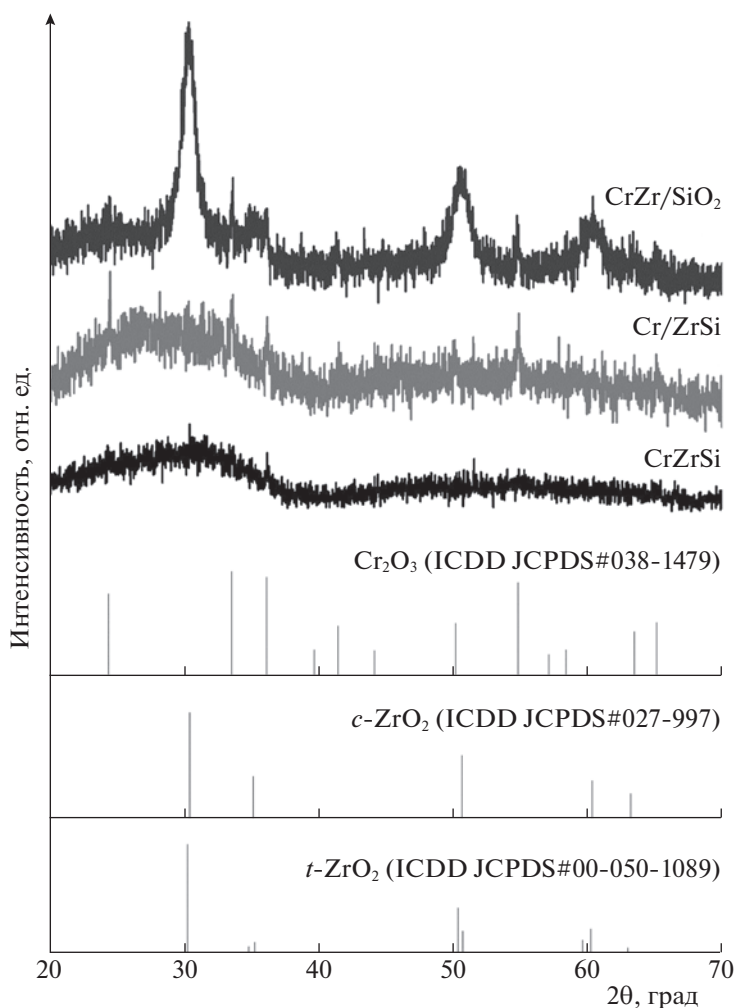


Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов и штрих-дифрактограммы из базы данных ICDD для Cr_2O_3 и ZrO_2 .

В этом образце Cr_2O_3 формируется в виде отдельной кристаллической фазы, причем размер частиц оксида хрома больше по сравнению с наблюдаемым в составе CrZrSi . Полученный результат согласуется с результатами СЭМ–ЭДА.

На дифрактограмме образца CrZr/SiO_2 присутствуют слабовыраженные пики, относящиеся к $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, и довольно интенсивные рефлексы при углах 30.1, 35, 50.1 и 60°, которые можно отнести к кубической или тетрагональной фазе ZrO_2 (ICDD JCPDS #27-997 и 00-050-1089 соответственно). Сложность в идентификации фазового состава связана с близостью положений рефлексов для обеих кристаллических структур и их перекрыванием [19]. Усложняет анализ также значительное уширение сигналов на дифрактограмме CrZr/SiO_2 . Расчет по формуле Шеррера показал, что средний размер частиц ZrO_2 составляет 6.4 нм. Присутствие рефлексов ZrO_2 связано с тем, что этот образец готовили осаждением компонентов на предварительно прокаленный носи-

тель SiO_2 . В этом случае в процессе синтеза не происходило подавления процесса зародышеобразования частиц гидроксида циркония за счет образования связей Si-O-Zr . В результате в составе образца CrZr/SiO_2 , в отличие от двух других, присутствуют кристаллические фазы ZrO_2 .

На основании результатов СЭМ–ЭДА и РФА можно сделать вывод о том, что совместное осаждение всех прекурсоров приводит к образованию рентгеноаморфного образца, в котором высокодисперсные частицы CrO_x и ZrO_2 равномерно распределены в аморфном носителе SiO_2 . Нанесение хрома на ZrSi методом пропитки способствует образованию более крупных частиц Cr_2O_3 и их неравномерному распределению по поверхности носителя. Совместное осаждение CrO_x и ZrO_2 на SiO_2 приводит к образованию кристаллического ZrO_2 и высокодисперсных частиц Cr_2O_3 , которые равномерно распределены по поверхности. Учитывая низкую интенсивность сиг-

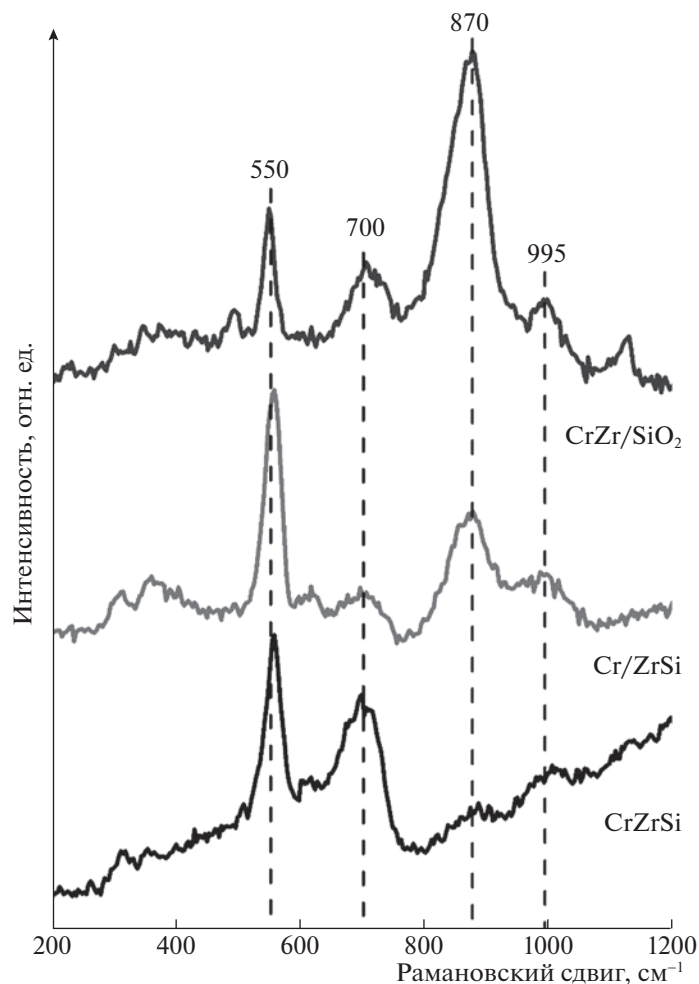


Рис. 3. КР-спектры катализаторов.

налов на дифрактограммах, рассчитать размер частиц по формуле Шеррера не удалось. Однако, учитывая отсутствие рефлексов оксидов хрома на дифрактограмме CrZrSi, можно утверждать, что в двух других катализаторах размер частиц Cr_2O_3 выше. Сравнение интенсивностей указывает, что размер частиц Cr_2O_3 наибольший в составе Cr/ZrSi.

Состав поверхности катализаторов исследовали методом КР-спектроскопии. В КР-спектрах (рис. 3) всех образцов присутствует полоса при 700 см^{-1} , которая может соответствовать кристаллическому диоксиду циркония, характеризующемуся высокой степенью структурной неупорядоченности в кислородной подрешетке вследствие большого содержания анионных вакансий [20]. Эту же полосу слабой интенсивности наблюдали в КР-спектре носителя ZrSi [11]. Интенсивность этой полосы убывает в ряду $\text{CrZrSi} > \text{CrZr/SiO}_2 > \text{Cr/ZrSi}$. Различия в интенсивности полосы при 700 см^{-1} могут быть также связаны с дополнительным вкладом, связанным с образованием хромо-

вых шпинелеподобных структур, которые дают сигнал в КР-спектре в этой же области [21]. В случае совместного осаждения компонентов оксидного катализатора существует высокая вероятность образования связей Zr—O—Cr и Si—O—Cr и, следовательно, смешанных оксидных форм. Напротив, нанесение хрома методом пропитки практически полностью исключает такую возможность, а присутствие полосы при 700 см^{-1} обусловлено характеристиками носителя ZrSi.

В КР-спектрах также присутствуют полосы, относящиеся к различным состояниям хрома: Cr^{3+} (550 см^{-1}) и Cr^{6+} (870 и 995 см^{-1}). Судя по соотношению интенсивностей этих полос, доля Cr^{6+} заметно снижается в ряду $\text{CrZr/SiO}_2 > \text{Cr/ZrSi} > \text{CrZrSi}$. В спектре КР образца Cr/ZrSi имеются малоинтенсивные полосы при частотах несколько выше 300 см^{-1} , отвечающие присутствию полихроматных форм. Такие полосы отсутствуют в спектрах образцов CrZrSi и CrZr/SiO₂. Следовательно, на поверхности этих двух образцов при-

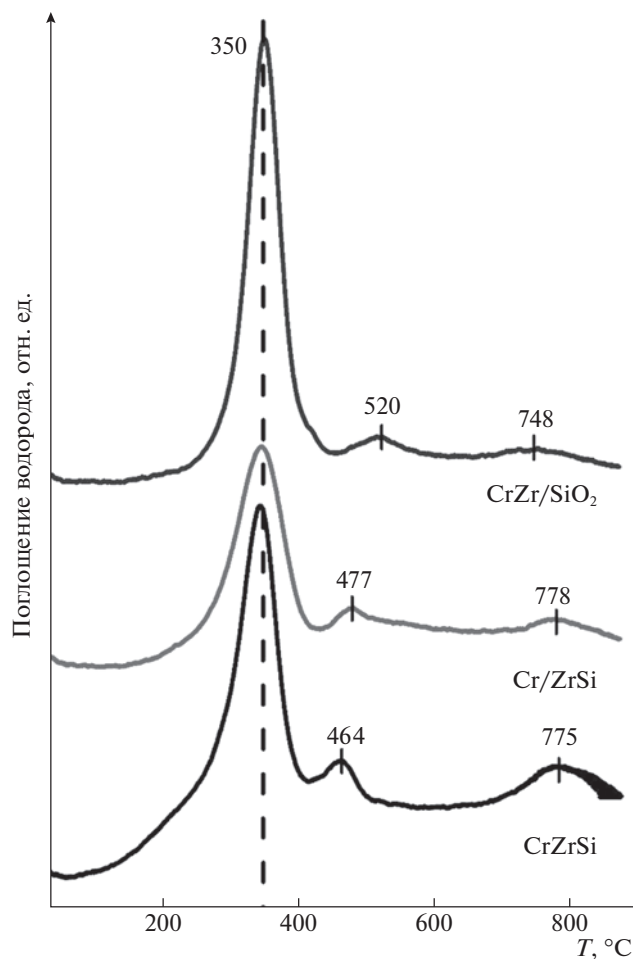


Рис. 4. Профили ТПВ-Н₂ образцов, зарегистрированные при скорости нагрева 10 К/мин.

существуют в основном изолированные частицы CrO_x [22], в то время как в составе образца Cr/ZrSi имеются более крупные частицы оксидов хрома. Это согласуется с описанными выше результатами РФА и СЭМ–ЭДА.

Побочным продуктом неокислительного дегидрирования пропана является водород, поэтому катализаторы в ходе реакции неизбежно подвергаются восстановлению. Так, Cr⁶⁺ в составе оксидных частиц, обнаруженных на поверхности катализаторов, может восстанавливаться под действием реакционной смеси, что приведет к увеличению концентрации активных центров Cr³⁺.

Способность катализаторов к восстановлению исследовали методом ТПВ-Н₂ (рис. 4). На профилях ТПВ-Н₂ всех образцов наблюдаются пики поглощения водорода в интервале от 100 до 550°C и небольшое поглощение водорода при 748–780°C. Высокотемпературный пик можно отнести к восстановлению высокодисперсных частиц ZrO₂. Восстановление оксида хрома в этом интервале

маловероятно, так как по литературным данным [23] Cr₂O₃ не способен восстанавливаться при температурах ниже 800°C.

Сигналы восстановления чистого оксида циркония при температурах выше 600°C наблюдали различные авторы [19, 24, 25]. Их появление в литературе связывают с частичным восстановлением поверхности и образованием анионных вакансий и координационно-ненасыщенных циркониевых центров Zr³⁺ [19]. Интенсивность высокотемпературного пика наибольшая для CrZrSi, что, вероятно, связано с высокой долей на его поверхности центров, способных к восстановлению. В случае Cr/ZrSi максимум высокотемпературного пика наблюдается практически при той же температуре, что и на профиле CrZrSi, а для CrZr/SiO₂ он немного сдвинут в низкотемпературную область. Это наблюдение подтверждает, что поглощение в этой области связано именно с восстановлением ZrO₂, а не хрома.

Пики поглощения водорода на профилях ТПВ в интервале температур 100–550°C относятся к восстановлению Cr⁶⁺ до Cr³⁺. Наиболее интенсивный сигнал в профилях всех образцов наблюдается при температуре 350°C. Видно, что пик имеет наибольшую интенсивность в профиле CrZr/SiO₂, что говорит о высокой доле Cr⁶⁺ в этом образце, что согласуется с данными КР-спектроскопии. Небольшое плечо при 100–270°C, хорошо выраженное для образца CrZrSi, связано с восстановлением нестехиометрических частиц CrO_x ($x > 1.5$) [23]. На профилях ТПВ-Н₂ всех образцов наблюдается также небольшой пик поглощения водорода с максимумом при 464–520°C в зависимости от катализатора. Этот пик с большой вероятностью связан с восстановлением высокодисперсных частиц Cr₂O₃ [26], а также с частичным восстановлением поверхности высокодисперсных частиц диоксида циркония [19]. Данный сигнал сдвинут в высокотемпературную область в профиле CrZr/SiO₂, что говорит о наиболее сильном взаимодействии между компонентами в этом катализаторе. Однако интенсивность этого пика выше на профиле CrZrSi, хотя его максимум сдвинут в сторону низких температур, т.е. содержание сильно взаимодействующих между собой форм несколько выше для этого катализатора.

Таким образом, результаты ТПВ-Н₂ подтверждают возможность восстановления соединений Cr⁶⁺, присутствующих в катализаторах, в условиях реакции НДП под действием образующегося водорода. Такое *in situ* восстановление может обеспечить появление дополнительных активных центров Cr³⁺. Однако для получения эффективного катализатора важна не только принципиальная возможность восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ в

его составе, но и скорость такого восстановления в условиях реакции.

Для оценки скорости восстановления оксидных форм Cr^{6+} в работе нашли значение эффективной энергии активации этого процесса. Расчет проводили методом Киссинджера в соответствии с уравнением (1). Для этого определили температуры максимальной скорости восстановления при различных скоростях нагрева образца. Полученные величины E_a , а также значения коэффициента детерминации линейной аппроксимации приведены в табл. 2. Оказалось, что величины эффективной энергии активации восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ одинаковые для CrZrSi и CrZr/SiO_2 и составляют около 79 кДж/моль. В случае Cr/ZrSi значение E_a на 13 кДж/моль выше. Таким образом, в восстановительных условиях процесса НДП частицы Cr^{6+} на поверхности Cr/ZrSi будут восстанавливаться медленнее по сравнению с двумя другими образцами, следовательно, для этого катализатора ожидается пониженная каталитическая активность.

Таблица 2. Значения эффективной энергии активации восстановления Cr^{6+} , а также начальная скорость образования пропилена в реакции НДП при различных температурах

Образец	E_a , кДж/моль	r_0 , ммоль (C_3H_6) $\text{г}^{-1} \text{мин}^{-1}$		
		500°C	550°C	600°C
CrZrSi	79 ± 4 ($R^2 = 0.9905$)	0.31	0.50	0.47
Cr/ZrSi	92 ± 1 ($R^2 = 0.9999$)	0.13	0.20	0.25
CrZr/SiO_2	79 ± 3 ($R^2 = 0.9973$)	0.48	0.68	0.53

Каталитическая активность в неокислительном дегидрировании пропана

Эффективность исследуемых катализаторов в реакции НДП сравнивали на основании величин конверсии пропана, селективности по пропилену (рис. 5) и начальной скорости образования пропилена (табл. 2).

Условия проведения каталитического эксперимента (скорость потока и состав реакционной смеси) выбирали таким образом, чтобы обеспе-

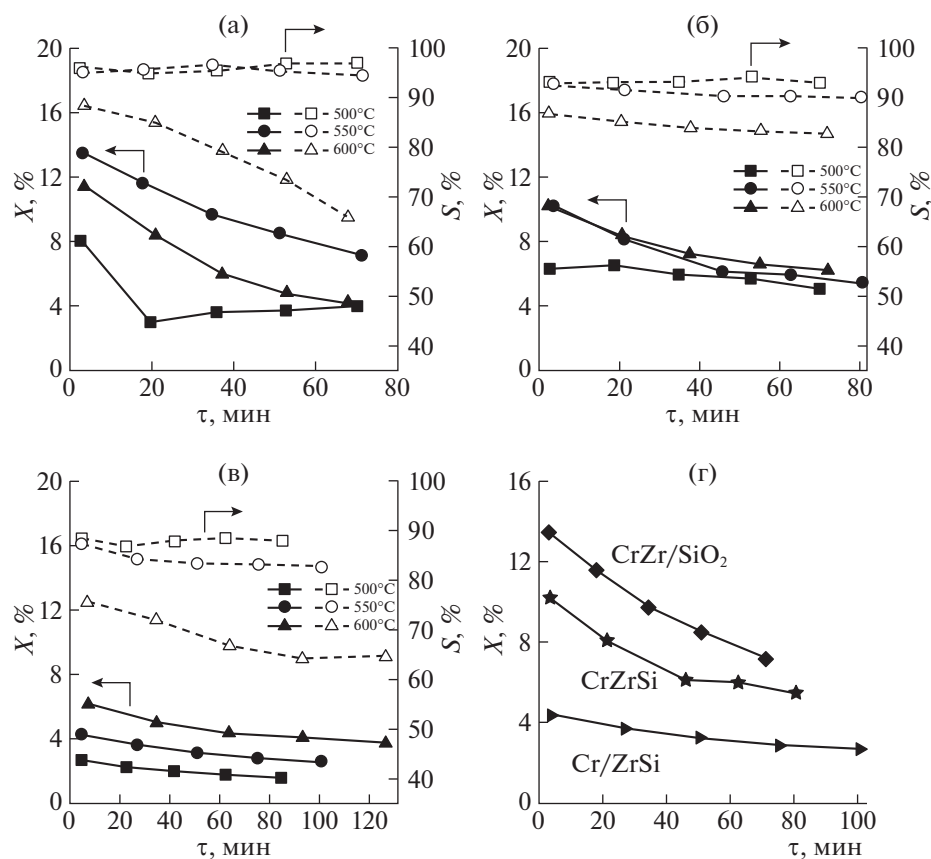


Рис. 5. Зависимости конверсии пропана и селективности образования пропилена от времени при различных температурах реакции для CrZr/SiO_2 (а), CrZrSi (б), Cr/ZrSi (в) и сравнение конверсии пропана при 550°C для различных катализаторов (г); τ — время в потоке, X — конверсия пропана, S — селективность по пропилену.

чить кинетическую область протекания реакции и дифференциальный режим работы проточного реактора, что дало возможность расчета скорости реакции и сравнения полученных значений с литературными данными. Наблюдаемые в работе невысокие значения конверсии пропана обусловлены в первую очередь выбором условий проведения каталитического эксперимента, поскольку дифференциальный режим работы реактора подразумевает конверсию не выше 10–15%.

Сравнение результатов каталитических опытов показало, что в присутствии всех катализаторов конверсия пропана растет с повышением температуры опыта и несколько снижается в ходе каталитического эксперимента в изотермических условиях. Такой характер зависимости конверсии от времени типичен для этой реакции вследствие протекания побочных процессов, ведущих к коксообразованию и дезактивации каталитических систем [7]. Действительно, помимо основного продукта, пропилена, в реакционной смеси обнаружены побочные газообразные продукты (метан, этан и этилен). Исключениями являются катализатор CrZr/SiO_2 при 500°C, для которого конверсия пропана сначала снижается, а затем несколько возрастает при увеличении времени в потоке, и образец CrZrSi при 500°C, для которого конверсия пропана слабо меняется в ходе процесса. Степень дезактивации в ходе реакции наиболее высокая для CrZr/SiO_2 при 500 и 550°C, что скорее всего связано с высокой начальной конверсией пропана.

Селективность образования пропилена при температурах 500 и 550°C практически не меняется в ходе реакции, она остается выше 80% на всех трех катализаторах. Селективность образования побочных продуктов для всех катализаторов при 500 и 550°C немного растет по мере протекания реакции, но не превышает 4%.

Сравнение эффективности катализаторов, полученных различными способами, показывает, что наибольшие значения конверсии пропана достигаются в присутствии CrZr/SiO_2 (и особенно при 550°C), а наименьшие для Cr/ZrSi . Селективность образования пропилена в присутствии CrZr/SiO_2 при 500 и 550°C также наиболее высокая и не снижается, а даже несколько увеличивается под действием реакционных условий.

Существенные различия между катализаторами наблюдаются при анализе характера зависимости $S(\text{C}_3\text{H}_6)$ от времени протекания реакции при температуре 600°C. В этом случае селективность образования пропилена в присутствии CrZrSi сохраняется высокой на всем протяжении опыта, тогда как для CrZr/SiO_2 и Cr/ZrSi катализаторов $S(\text{C}_3\text{H}_6)$ заметно снижается. К завершению каталитических испытаний она составляла на этих катализаторах примерно 65%. Повыше-

ние температуры реакции до 600°C вызывает увеличение скорости побочных реакций, в которых образуются метан и этилен. Действительно, по мере протекания реакции в составе реакционной смеси падает содержание пропилена и возрастает доля метана и этилена. Ближе к завершению каталитических испытаний селективность по этим продуктам возрастает до значений 20 и 10% соответственно.

Интересно отметить, что в случае катализатора CrZr/SiO_2 , наиболее эффективного при 500 и 550°C, повышение температуры реакции до 600°C приводит к значительному снижению величин конверсии пропана. CrZrSi и Cr/ZrSi более стабильны в реакционной среде при высокой температуре. Однако величины $X(\text{C}_3\text{H}_6)$ в присутствии CrZr/SiO_2 даже в конце каталитических испытаний оставались выше, чем на двух других катализаторах. Отмеченная зависимость коррелирует с рассчитанными значениями начальной скорости образования пропилена (табл. 2). Начальная скорость образования пропилена, рассчитанная на массу навески катализатора, в присутствии CrZr/SiO_2 при 550°C приближается к описанному в литературе [7] показателем коммерческого образца $\text{K-CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.05 ммоль (C_3H_6) г^{-1} мин^{-1}), содержащего значительно большее количество оксида хрома (19.7 мас. % Cr_2O_3).

Различия в эффективности катализаторов, приготовленных различными способами, в реакции НДП можно связать с обнаруженными различиями в электронном состоянии хрома и его распределении по поверхности. Более низкая конверсия пропана в присутствии Cr/ZrSi по сравнению с другими катализаторами, наиболее вероятно, обусловлена присутствием относительно крупных частиц $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и их неравномерным распределением по поверхности. Кристаллический $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ неактивен в реакции НДП [8], поэтому, несмотря на высокое относительное содержание хрома на поверхности, обнаруженное методом СЭМ–ЭДА, этот катализатор оказался менее эффективным по сравнению с двумя другими. Согласно данным КР-спектроскопии, Cr/ZrSi характеризуется наименьшей интенсивностью полосы, отвечающей образованию связей Cr-O-Zr (700 см^{-1}). Таким образом, нанесение хрома на ZrSi методом пропитки не способствует тесному контакту компонентов, что негативно сказывается на активности. Результаты КР-спектроскопии выявили присутствие на поверхности этого образца Cr^{6+} . Под действием водорода, выделяющегося в ходе реакции, Cr^{6+} может восстанавливаться до Cr^{3+} , обеспечивая появление дополнительных активных центров. Однако, как показала обработка данных ТПВ- H_2 , для образца Cr/ZrSi характерно наиболее высокое значение

эффективной энергии активации восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} , т.е. процесс восстановления в этом случае происходит медленно.

Катализаторы CrZrSi и CrZr/SiO_2 готовили методами, включающими совместное осаждение хрома и циркония, и они проявили более высокую эффективность в НДП по сравнению с Cr/ZrSi . Так, при 500 и 550°C катализатор CrZr/SiO_2 , полученный с использованием диоксида кремния из рисовой шелухи, обеспечивал повышенную конверсию по сравнению с другими образцами и высокую селективность образования пропилена, в ходе эксперимента она не падала ниже 95%. Однако при повышении температуры реакции до 600°C конверсия пропана в присутствии CrZr/SiO_2 снижалась в большей степени, чем в случае CrZrSi . Для обоих катализаторов наблюдали уменьшение селективности образования пропилена со временем, но в разной степени. В случае катализатора CrZrSi $S(\text{C}_3\text{H}_6)$ снижалась до 80–85% по сравнению с наблюдаемой при 550°C, однако она мало менялась с увеличением времени в потоке. Образец CrZr/SiO_2 в ходе тестирования при 600°C подвергался значительной дезактивации, $S(\text{C}_3\text{H}_6)$ снижалась с 89 в начале эксперимента до 66% в конце. Такое различие может быть вызвано присутствием на поверхности свежеприготовленного CrZr/SiO_2 высокоактивных центров. Повышение температуры реакции НДП до 600°C вызывает резкое увеличение скорости гидрогенолиза C–C-связи в пропане с образованием метана и этилена. Последний подвергается олигомеризации и поликонденсации, что приводит к закоксовыванию поверхности катализатора и, как следствие, дезактивации.

Более высокая активность катализаторов, для приготовления которых использовали совместное осаждение хрома и циркония, обеспечивается несколькими факторами. Во-первых, совместное осаждение обеспечивает тесный контакт между хромом и цирконием, которые могут участвовать в образовании активных центров. Взаимодействие может происходить еще на стадии образования геля за счет возникновения связей Cr-O-Zr . В результате формируются активные центры, включающие Cr^{3+} и координационно-ненасыщенные центры Zr^{4+} . В литературе отмечается, что совместное присутствие этих центров обеспечивает синергический эффект повышения активности в НДП [7]. Образование этих центров на поверхности CrZrSi и CrZr/SiO_2 подтверждается результатами КР-спектроскопии. В КР-спектрах этих катализаторов наблюдали относительно интенсивную полосу при 700 cm^{-1} . Одной из причин ее появления может служить присутствие в образцах связей Cr-O-Zr , которые способствуют образованию кислородных вакан-

сий в структуре ZrO_2 . Отметим, что для этих образцов характерны одинаковые значения эффективной энергии активации восстановления Cr^{6+} , рассчитанные из данных ТПВ- H_2 . Это свидетельствует о сходной природе активных центров в составе CrZrSi и CrZr/SiO_2 . К тому же по данным СЭМ–ЭДА распределение хрома в этих катализаторах равномерное и места локализации хрома и циркония совпадают. Отметим, что оксид кремния, использованный для нанесения хрома и циркония в образце CrZr/SiO_2 , получен пиролизом рисовой шелухи и поэтому может содержать зольные примеси, которые способны служить промоторами катализаторов в некоторых каталитических реакциях [27, 28]. Вопрос о влиянии микропримесей в составе диоксида кремния на каталитические свойства исследуемых систем нуждается в дополнительном изучении.

Полученные результаты показывают, что при формировании активных центров хром-цирконий-кремниевых оксидных катализаторов ключевым фактором является контакт между CrO_x и ZrO_2 , поэтому более эффективные катализаторы образуются при совместном осаждении прекурсоров этих соединений. Совместное осаждение CrO_x и ZrO_2 обеспечивает формирование высокодисперсного оксида Cr^{3+} в тесном контакте с координационно-ненасыщенными центрами Zr^{4+} . Диоксид кремния, по-видимому, выступает в роли носителя и структурирующего компонента, а на свойства каталитически активного центра не влияет.

Максимальные значения конверсии пропана и селективности образования пропилена достигнуты на катализаторе CrZr/SiO_2 при 550°C. Катализатор CrZrSi при этой температуре несколько уступает ему по показателям конверсия пропана – селективность по пропилену. По-видимому, при совместном осаждении всех трех компонентов катализатора некоторая доля оксидов хрома и циркония, находящихся в объеме образца, недоступна для адсорбции пропана. Нанесение CrO_x и ZrO_2 на поверхность SiO_2 позволяет повысить количество доступных активных центров при сохранении тесной связи между Cr^{3+} и Zr^{4+} , необходимой для эффективной и стабильной работы катализатора. При более высокой температуре 600°C CrZrSi несколько более эффективен по сравнению с CrZr/SiO_2 . Таким образом, в зависимости от целевых условий реакции катализатор можно готовить тем или иным методом, но обязательно путем совместного осаждения прекурсоров хрома и циркония.

Нанесение оксида хрома методом пропитки на носитель ZrSi с высокой $S_{\text{уд}}$, хотя и обеспечивает высокую концентрацию оксида хрома на поверхности носителя, не является оптимальным. Низ-

кая эффективность катализатора Cr/ZrSi в НДП обусловлена образованием крупных частиц Cr_2O_3 , их неравномерным распределением по поверхности носителя и слабым контактом между оксидами хрома и ZrO_2 .

Таким образом, в работе показано, что порядок осаждения компонентов трехкомпонентных катализаторов неокислительного дегидрирования пропана, включающих оксиды хрома, циркония и кремния, влияет на их эффективность (конверсия пропана, селективность по пропилену, устойчивость к дезактивации в ходе процесса). Улучшенными каталитическими свойствами обладают системы, в которых оксид хрома и оксид циркония осаждали одновременно, поскольку при этом обеспечивается равномерное распределение с одинаковой локализацией и тесный контакт между этими компонентами, которые участвуют в образовании активных центров. Как следствие, Cr^{6+} в составе этих катализаторов легче подвергается восстановлению до Cr^{3+} под действием водорода, присутствующего в реакционной среде. Катализатор CrZr/SiO_2 , полученный с применением в качестве носителя оксида кремния из отходов рисовой шелухи, проявил высокую эффективность при относительно низкой температуре процесса (550°C).

В составе катализатора Cr/ZrSi, полученного пропиткой носителя ZrSi солью хрома, оксид хрома образует крупные кристаллические частицы в слабом контакте с оксидом циркония. Восстановление Cr^{6+} водородом, образующимся входе НДП, происходит медленно, поэтому этот катализатор наименее эффективен в целевой реакции.

Каталитические системы, приготовленные в настоящей работе совместным осаждением оксидов хрома и циркония и содержащие 9 мас. % оксида хрома (в расчете на Cr_2O_3), проявили каталитические свойства, сравнимые с применяемым в промышленности катализатором $\text{K-CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержание хрома в котором более чем в два раза выше. Следовательно, они обладают хорошими перспективами для практического применения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-23-00445) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen S., Chang X., Sun G. et al. // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. P. 3315.
2. Nawaz Z. // Reviews in Chemical Engineering, 2015. V. 31. P. 413.
3. Li C., Wang G. // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. P. 4359.
4. Huš M., Kopač D., Likožar B. // J. of Catalysis. 2020. V. 386. P. 126.
5. Otroshchenko T., Jiang G., Kondratenko V.A. et al. // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50. P. 473.
6. Fridman V.Z., Xing R. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. V. 56. P. 7937.
7. Otroshchenko T.P., Rodemerck U., Linke D. et al. // J. of Catalysis. 2017. V. 356. P. 197.
8. Michorczyk P., Pietrzyk P., Ogonowski J. // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 161. P. 56.
9. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., et al. // Chemical Reviews. 2014. V. 114. P. 10613.
10. Otroshchenko T., Kondratenko V.A., Rodemerck U. et al. // J. of Catalysis. 2017. V. 348. P. 282.
11. Golubina E.V., Kaplin I.Y., Gorodnova A.V. et al. // Molecules. 2022. V. 27. 6095.
12. Adam F., Appaturi J.N., Iqbal A. // Catalysis Today. 2012. V. 190. P. 2–14
13. Furgal J.C., Lenora C.U. // Physical Sciences Reviews. 2020. V. 5. P. 20190024.
14. Azat S., Korobeinyk A.V., Moustakas K. et al. // J. of Cleaner Production. 2019. V. 217. P. 352.
15. Schlumberger C., Thommes M. // Advanced Materials Interfaces. 2021. V. 8. P. 2002181.
16. Kongwudthiti S., Praserttham P., Tanakulrungsank W., et al. // J. of Materials Processing Technology. 2003. V. 136. P. 186.
17. Ma Y., Wang Y., Wu W. et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2021. V. 60. P. 230.
18. Wang D., Zhang C., Zhu M. et al. // ChemistrySelect. 2017. V. 2. P. 4823.
19. Esposito S., Turco M., Bagnasco G. et al. // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 372. P. 48.
20. Ciszak C., Mermoux M., Gutierrez G. et al. // J. of Raman Spectroscopy. 2019. V. 50. P. 425.
21. Marinković Stanojević Z.V., Romčević N., Stojanović B. // J. of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 903.
22. Chakrabarti A., Gierada M., Handzlik J. et al. // Topics in Catalysis. 2016. V. 59. P. 725.
23. Wang F., Fan J.-L., Zhao Y. et al. // J. of Fluorine Chemistry. 2014. V. 166. P. 78.
24. Camposeco R., Castillo S., Nava N. et al. // Topics in Catalysis. 2020. V. 63. P. 481.
25. Hoang D.L., Lieske H. // Thermochimica Acta. 2000. V. 345. P. 93–99
26. Zhong L., Yu Y., Cai W. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. V. 17. P. 15036.
27. Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Голубина Е.В. et al. // Кинетика и катализ. 2017. V. 58. P. 598.
28. Shi L., Zhu P., Yang R. et al. // Catalysis Communications. 2017. V. 89. P. 1.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 665.7.033.52;542.943-92

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
СМЕШАННЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ – КАТАЛИЗАТОРЫ
ОКИСЛЕНИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. В. М. Зеликман^а, К. И. Маслаков^а, И. А. Иванин^а, И. Г. Тарханова^{а,*}

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

*e-mail: itar_msu@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.

После доработки 22.03.2023 г.

Принята к публикации 29.03.2023 г.

Получена серия иммобилизованных на силикагель соединений, состоящих из этилимидазольных катионов и анионов фосфорновольфрамовой кислоты: лакунарных (PW_{11}) или смешанных ($PW_{11}M$), где $M = Zn, Ni, Cu, Co, Mn$. С помощью физико-химических методов (ИК-спектроскопии, РФЭС, СЭМ-ЭДА, адсорбции) установлен их состав и текстурные характеристики. Полученные гетерогенные композиции проявляют активность в окислении пероксидом водорода серо- и азотсодержащих компонентов нефтяного сырья. Проведен сравнительный анализ каталитических свойств образцов в окислении как индивидуальных субстратов (тиофена, дибензотиофена, метилфенилсульфида и пиридина), так и их смесей.

Ключевые слова: окислительная десульфуризация, окислительное деазотирование, полиоксометаллаты, иммобилизованные катализаторы

DOI: 10.31857/S0044453723090273, EDN: XQBDHD

ВВЕДЕНИЕ

Экологические требования к содержанию гетероатомных соединений в нефтяном сырье, в частности, производных серы, непрерывно ужесточаются, при этом основной метод их удаления – гидрирование – практически исчерпал свой потенциал [1]. Окислительная десульфуризация (ОДС) нефтяного сырья является альтернативой или дополнением к гидроочистке. Интерес к этому методу в последние годы обусловлен, прежде всего, ухудшением качества добываемых нефтей, в частности, высоким содержанием тяжелых полиароматических серосодержащих производных, которые с трудом удаляются с использованием водородных методов [2]. В силу особенностей механизмов двух указанных процессов, такие соединения достаточно легко удаляются путем окисления [3]. В качестве окислителя в литературе предложены различные пероксиды, в частности, пероксид водорода; кислород используют реже, поскольку его применение требует более жестких условий и технология ОДС становится пожаро- и взрывоопасной [4, 5]. Пероксид водорода, благодаря доступности и экологичности, считается наиболее перспективным реагентом для практического применения окислительного метода [6]. В качестве катализаторов обычно применяют бренстедовские кислоты и производные

металлов IV–VI групп в форме оксидов или полиоксометаллатов. Процесс является двухстадийным, поскольку наряду с окислением необходимо удаление продуктов – сульфоксидов и сульфонов – путем экстракции или адсорбции. Такие функции одновременно могут выполнять специально подобранные ионные жидкости (ИЖ), содержащие кислотные центры и/или производные ряда переходных металлов [7]. Для увеличения площади контакта с реакционным раствором и уменьшения расхода, ИЖ зачастую наносят на поверхности носителей, формируя гибридные гетерогенные композиции, обладающие дополнительно функцией адсорбентов [8].

В нефтяном сырье присутствуют помимо серо- также азотсодержащие гетероатомные соединения – производные пиридина и индола, которые во многих процессах нефтепереработки являются каталитическими ядами. Кроме того, в последние годы серьезно ужесточились нормативные требования к содержанию оксидов азота в выхлопных газах [9]. Эта тенденция также стимулирует поиск новых методов удаления указанных соединений, которые могут применяться вместо или наряду с водородными [10]. По мнению некоторых авторов, на одних и тех же катализаторах окислительное деазотирование протекает легче, чем окислительное обессеривание [11]. Поэтому большин-

ство катализаторов ОДС позволяют проводить исчерпывающее окисление гетероатомных соединений обоих классов или преимущественное окисление азотпроизводных. С другой стороны, содержание азота в некоторых нефтепродуктах не столь жестко регламентировано, как для серы (менее 10 м. д.), поэтому в ряде случаев нет необходимости проводить их полное удаление — это позволяет уменьшить нецелевой расход окислителя. Таким образом, направленный дизайн катализаторов, соответствующих конкретной задаче при очистке нефтяного сырья, является в настоящее время актуальной задачей.

Ранее мы показали, что иммобилизованные на SiO_2 имидазольные производные фосфорномолибденовой и фосфорновольфрамовой гетерополикислот (ГПК) являются активными катализаторами окисления серосодержащих соединений [12–14]. Из литературы известно, что изменение структуры аниона ГПК путем введения ионов переходных металлов влияет на его редокс-потенциал, что проявляется, например, в изменении активности соответствующих катализаторов в окислении спиртов [15]. Очевидно, что в таких композициях будет меняться и координирующая способность по отношению к разным гетероатомным соединениям, что способно влиять на скорость их окисления. Поэтому в качестве катализаторов мы выбрали имидазольные производные с анионами состава $[\text{PW}_{11}(\text{M} \cdot \text{OH}_2)\text{O}_{39}]^{5-}$, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu}$, а для сравнения — аналогичные производные с лакунарным анионом. Для ряда катализаторов, содержащих активные центры близкого строения, в литературе показана активность в окислении серосодержащих производных, однако состав и способ формирования таких композиций отличался от предлагаемого нами — через имидазольный катион, ковалентно связанный с поверхностью силикагеля [16–19]. Выбор в качестве модельных субстратов тиюфена, метилфенилсульфида (МФС) и дибензотиюфена (ДБТ) обусловлен их присутствием в легких нефтяных фракциях и моторном топливе, кроме того тиюфен является наиболее трудноокисляемым ароматическим серосодержащим соединением [20]. В качестве примера азотсодержащего субстрата был выбран пиридин, поскольку он, в силу высокой способности к комплексообразованию, является ядом для многих металлсодержащих катализаторов. Кроме того, будучи более сильным основанием, пиридин может блокировать кислотные центры гетерогенных катализаторов, создавая дополнительные трудности при адсорбции и последующем окислении серосодержащих субстратов.

Таким образом, целью работы является сравнительный анализ каталитических свойств иммобилизованных имидазольных производных указанных выше гетерополисоединений в окисле-

нии серо- и азотсодержащих соединений (в индивидуальном виде и смесях) пероксидом водорода в растворе изооктана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. Для синтеза образцов катализаторов окисления использовали $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, >99%), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, >99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, >98%), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, >99%), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, >99%), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”, Химмед), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (“ч.д.а.”, Реахим), соляная кислота (37% HCl , “х.ч.”), хлорид калия KCl (“х.ч.”, Реахим), этанол (ректификат 95%), метанол (Merck, >99.8%), изооктан (99.5%, “х.ч.”), 3-хлорпропилтриметоксисилан (ХПТМС) (99.5%, Fluka) и этилимидазол (99%, Fluka), пероксид водорода (30%, ООО “ПраймКемикалсГрупп”). В качестве субстратов при окислении использовали тиюфен (Fluka, >98%), дибензотиюфен (Fluka, >98%), метилфенилсульфид (“ч.д.а.”, Реахим), пиридин (Fluka, >99%). Изооктан (“ос.ч.”, Реахим) использовали как растворитель. Все перечисленные реагенты вводили в реакцию без предварительной очистки.

В качестве носителя для приготовления катализаторов применяли силикагель Perlkat-97-0 (фракция 1–3 мм, удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$; эффективный диаметр пор $d_{\text{п}} = 10 \text{ нм}$, BASF). Предварительная подготовка носителя при приготовлении катализаторов описана ниже.

Получение катализаторов

Подготовка и модификация поверхности носителя. Обработку поверхности силикагеля провели по методике, описанной в [21] (рис. 1). Удаление с поверхности силикагеля физически связанной воды провели методом азеотропной отгонки. С этой целью в круглодонной колбе, снабженной насадкой Дина–Старка с обратным холодильником, необходимую навеску силикагеля нагревали при перемешивании под слоем кипящего толуола до прекращения увеличения объема воды в насадке. После чего насадку сняли, присоединили обратный холодильник напрямую к колбе, добавили к содержимому колбы ХПТМС из расчета 1 : 1 в мольном отношении к оцененному количеству силанольных групп на поверхности носителя, и продолжили кипячение при перемешивании в течение 24 ч. По окончании содержимое колбы отбросили на фильтр, трижды промыли твердую фазу сухим толуолом и дали высохнуть на воздухе при комнатной температуре.

Кватернизацию N-этилимидазола привитым к поверхности силикагеля хлорпроизводным провели следующим образом: в стеклянную ам-

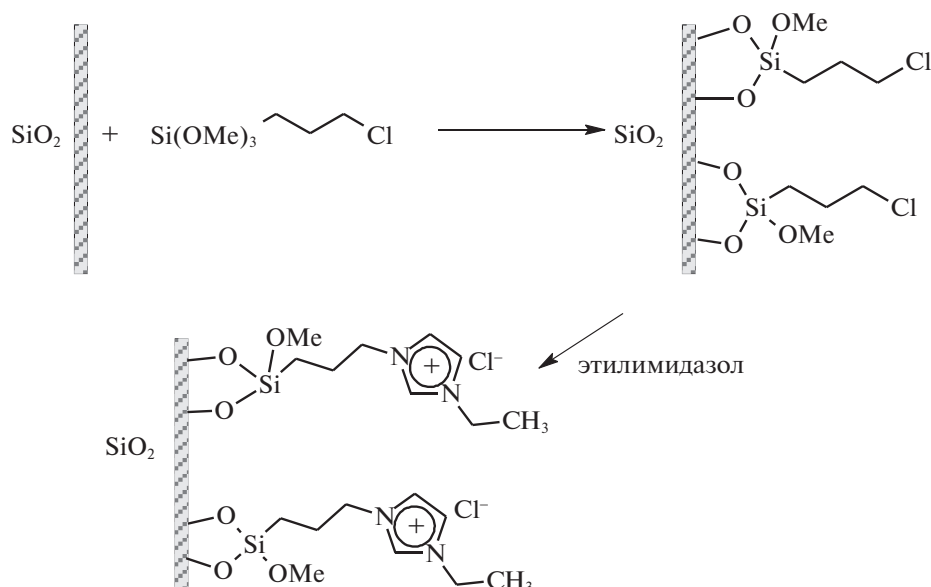
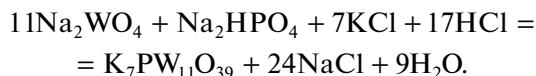


Рис. 1. Схема модификации поверхности силикагеля производным имидазоля.

пулу объемом 50 мл внесли навеску 10 г модифицированного носителя и добавили N-этилимидазол до полной пропитки твердой массы. Ампулу вакуумировали при охлаждении жидким азотом до 10^{-2} Торр, после чего отпаяли и поместили в термостат при 160°C на 12 ч.

По окончании стадии нагрева ампулу охладили до комнатной температуры, вскрыли и перенесли твердое содержимое в стеклянный стаканчик, после чего промыли его сначала дважды (по 15 мл) этанолом, затем трижды (по 30 мл) диэтиловым эфиром для удаления непрореагировавшего N-этилимидазоля. Полученные таким образом модифицированные носители сушили в вакууме.

Синтез лакунарного соединения. Лакунарный полиоксометаллат (ПОМ) $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (далее – PW) синтезировали по методике, предложенной в [22]:



Для этого в 30 мл дистиллированной воды, помещенных в термостатированный при 95°C реактор, при интенсивном перемешивании внесли 18.2 г (0.055 моль) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0.93 г (0.0052 моль) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. После полного растворения солей в образовавшийся раствор с помощью капельной воронки постепенно добавили 20 мл 4М HCl. По внесению кислоты полученный раствор термостатировали при перемешивании в течение 1 час, после чего добавили 7.5 г KCl и продолжили перемешивать полученную смесь еще 10 мин. По окончании еще горячий раствор отфильтровали, полученный фильтрат упарили на ротационном испарителе до начала появления белой мути. После

этого раствор перенесли в стеклянный стаканчик и оставили открытым при комнатной температуре на несколько дней для кристаллизации продукта – белого игольчатого осадка. По мере испарения воды выпадали кристаллы, которые собирали методом декантирования. После того, как в стаканчике оставалось около 15 мл жидкости, отбор кристаллов прекратили, поскольку раствор в основном содержал хлорид натрия. Полученные кристаллы продукта перекристаллизовывали из горячей воды и сушили при комнатной температуре, а в дальнейшем использовали для синтеза смешанных полиоксометаллатов. Выход 12.36 г (78% от расчетного).

Синтез смешанных полиоксометаллатов. Синтез соединений состава $\text{K}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{M} \cdot \text{OH}_2)]$ (далее – PWM, где M = Zn, Ni, Co, Mn, Cu) провели по методике, приведенной в [15]. Для этого (на примере медьсодержащего гетерополиоксометаллата) 3.00 г (9.4×10^{-4} моль) PW_{11} (см. п.3.2.1), при 80°C растворили в 15 мл дистиллированной воды. Отдельно при 80°C в 10 мл дистиллированной воды растворили 0.16 г (9.4×10^{-4} моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. После чего эти растворы соединили и интенсивно перемешивали в течение 1 ч при 80°C . После охлаждения полученного желтого прозрачного раствора до комнатной температуры, в него добавили 50 мл смеси метанол–этанол в объемном отношении 1 : 1. Образовавшийся желто-зеленый осадок отфильтровали, промыли метанолом и сушили при комнатной температуре.

Иммобилизация полиоксометаллатов. Получение связанных с поверхностью полиоксометаллатов провели (на примере Cu) по следующей методике: 0.51 г PWCu растворили при перемешива-

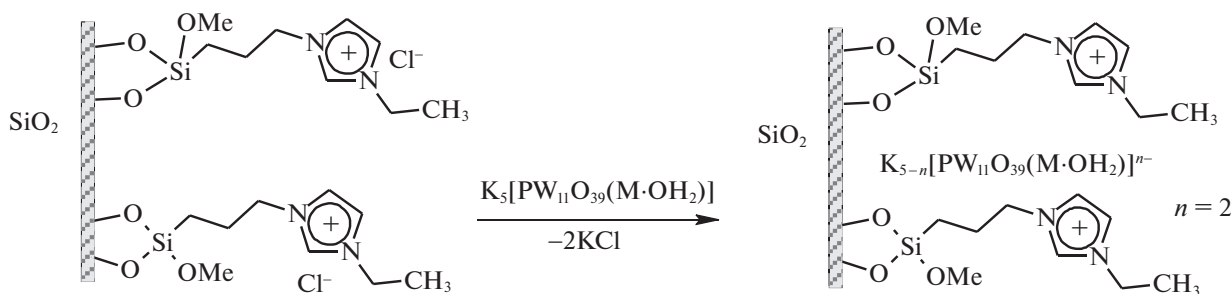


Рис. 2. Схема иммобилизации полиоксометаллатов для случая $n = 2$.

нии в 5 мл нагретой до 85°C дистиллированной воды. В полученный прозрачный раствор засыпали, продолжая перемешивать, гранулы силикагеля общей массой 1.54 г. Взаимодействие провели при 85°C в течение 6 ч, а затем еще 12 ч при комнатной температуре, не прекращая перемешивание. После чего, окрашенные в голубой цвет гранулы (далее — PWCu_s) извлекли из реакционного сосуда, промыли небольшим количеством дистиллированной воды и высушили на воздухе (рис. 2).

Методы исследования катализаторов. ИК-спектры в таблетках KBr регистрировали на фурье-ИК-спектрофотометре “Infracum FT-801” в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Для этого анализируемое вещество перетерли в ступке с безводным KBr в соотношении 1 : 85, а затем спрессовали в таблетки.

Исследование поверхности образцов катализаторов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM — 6000 NeoScope со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа. Изображения регистрировались в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ. Режим детектирования сигнала — SEI (изображение во вторичных электронах).

Текстульные параметры катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Autosorb1 (Quantachrome, США). Образцы предварительно вакуумировали в течение 3 ч при 150°C . Расчет текстурных параметров катализаторов проводили по методам BET и VJH с использованием пакета программ анализатора.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры катализаторов регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания) с использованием монохроматического AlK_{α} -излучения. Спектры записывали при энергиях пропускания анализатора 160 эВ (обзорные спектры) и 40 эВ (спектры высокого разрешения). При съемке спектров использовали нейтронизатор, а калибровку спектров проводили по низкоэнергетической компоненте C1s -спектра, энергия связи которой была принята равной 285.0 эВ.

Каталитическое окисление гетероатомных субстратов. Для проведения реакции окисления 10 мл 1 мас. % раствора субстрата (или раствор смеси субстратов с массовой долей каждого 0.5%) в изооктане, катализатор (0.1 г) и окислитель (H_2O_2 , 0.4 мл) помещали в реактор с рубашкой на магнитной мешалке. Содержимое реактора перемешивали при нагревании (60°C) и периодически отбирали пробы реакционного раствора для анализа методом газожидкостной хроматографии на приборе “Кристалл-2000” с капиллярной колонкой Zebtron ZB-1 (30 м) и пламенно-ионизационным детектором. Конверсию субстратов измеряли по убыли их концентрации в углеводородной фазе методом внутреннего стандарта (использовали нонан или додекан).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства полученных катализаторов. ИК-фурье-спектры синтезированных катализаторов приведены на рис. 3. Согласно [22] в спектре фосфорновольфрамовой кислоты $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, имеющей кеггиновскую структуру, в области 1080 см^{-1} проявляется характеристическая полоса, относимая к асимметричным колебаниям связи $\text{P}\text{--}\text{O}$.

В спектрах $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ можно наблюдать две полосы: появление лакуны в гетерополианионе $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ приводит к снижению симметрии центрального PO_4 -фрагмента, вследствие чего происходит расщепление полосы $\text{P}\text{--}\text{O}$ (см. спектр PW). Это находится в согласии с данными литературы [15]. Включение переходного металла в структуру монолакунарного гетерополианиона $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{M}\cdot\text{OH}_2)]^{5-}$ в большей или меньшей степени восстанавливает симметрию центрального фрагмента PO_4 , что может приводить к снижению величины расщепления отнесенной к $\text{P}\text{--}\text{O}$ полосы, степень которой зависит от природы иона металла (рис. 3 и табл. 1). Так, в случаях Zn - и Mn -содержащих наблюдалось значительное уменьшение величины расщепления по сравнению с PW , тогда как для

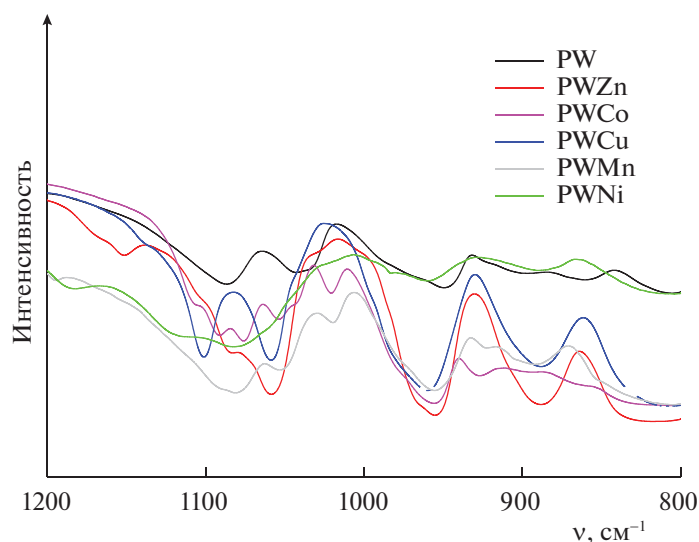


Рис. 3. ИК-спектры полиоксометаллатов.

PWNi и PWCu она осталась неизменной. В случае Co в указанной области проявляется несколько полос, так что корректно определить величину расщепления не представляется возможным.

В представленных спектрах также проявляются полосы, относящиеся к связям W с терминальным атомом кислорода $W=O_t$ (область $\sim 950\text{ см}^{-1}$), а также мостиковые связи с общим углом $W-O_c-W$ (область $\sim 885\text{ см}^{-1}$) или общей гранью $W-O_e-W$ (область 800 см^{-1}), положение которых хорошо согласуется с описанными в литературе [14].

Результаты РФЭС-исследования образцов катализаторов приведены в табл. 2. В $W4f$ РФЭС-спектрах образцов (за исключением PWCu) помимо основного дублета с энергией связи компоненты $W4f$ равной $35.8\text{--}36.1\text{ эВ}$ (соответствующего степени окисления вольфрама +6), наблюдается компонента $W4f$ с энергией связи равной $34.0\text{--}34.6\text{ эВ}$, которая относится к W^{4+} , появление которого связывают с частичным восстановлением вольфрама в условиях спектрометра [23]. Наблюдаемая энергия связи $P2p$ линии ($133.6\text{--}134.2\text{ эВ}$) может быть отнесена к окисленному состоянию фосфора в составе гетерополианиона [23–26]. Спектры $O1s$ указывают на присутствие связи $W-O-P$ или $W-O-H$ с энергией около 532.7 эВ [23, 27], и $W-O-W$ с энергией около 530.6 эВ [26–29]; линия при 532.5 эВ также может быть отнесена к связи $Si-O-Si$ [30, 3, 1].

В РФЭС-спектрах образцов с нанесенными ПОМ наблюдаются линии $M 2p$, что подтверждает присутствие на поверхности металлов в соответствующих степенях окисления.

Морфология каталитических образцов была охарактеризована с использованием метода СЭМ. На рис. 4 представлены изображения поверхно-

сти катализаторов с PW_s (а) и $PWNi_s$ (б): хорошо видно, что в образцах поверхность имеет шероховатую рыхлую структуру, на которой заметны сформировавшиеся фрагменты активной фазы.

Результаты ЭДС-анализа образцов с нанесенными ПОМ приведены на рис. 5. Как можно видеть, атомы цинка, никеля, кобальта, марганца и меди достаточно равномерно распределены по большей части проанализированной поверхности носителя.

Места локализации P и W в достаточной степени совпадают, что служит подтверждением их связывания в химическое соединение. Картирование поверхности образцов показывает преимущественно равномерное распределение атомов металлов по отношению к атомам W и P, что говорит о равномерном распределении гетерополианионов по поверхности носителя.

Соотношение атомов K и Na, определенное по данным СЭМ–ЭДС, говорит о практически полном вытеснении катионов натрия из ПОМ на стадии синтеза гетерополисоединений. Кроме того,

Таблица 1. Величина расщепления полосы P–O в ИК-спектрах полиоксометаллатов

ПОМ	Положение полосы P–O, см^{-1}	Величина расщепления полосы P–O, см^{-1}
PW	1086	44
PW Zn	1085	27
PWCu	1101	43
PWNi	1084	44
PWCo	1091	?
PWMn	1081	32

Таблица 2. Результаты РФЭС-анализа гетерогенных образцов

Образец ПОМ	Содержание элемента, ат. % (энергия связи, эВ)					
	Металл	O1s	N1s	P2p _{3/2}	Si2p	W4f
(PW) _s	—	13.9 (530.7) 38.0 (532.7)	0.5 (399.6) 3.8 (401.7)	0.2 (133.6)	16.1 (103.6)	0.2 (34.6) 3.2 (35.9)
(PWZn) _s	0.2 (1021.7) Zn2p _{3/2}	8.4 (530.4) 43.4 (532.7)	0.8 (399.7) 3.2 (401.7)	0.3 (133.7)	20.2 (103.6)	0.1 (34.2) 2.2 (35.7)
(PWCu) _s	1.13 (933.0) 0.68 (934.5) Cu2p	23.0 (530.7) 7.3 (532.1) 2.3 (533.1)	3.3 (399.6) 4.6 (400.9) 0.5 (403.0)	0.8 (133.9)	16.3 (103.1)	7.6 (35.8)
(PWNi) _s	1.37 (855.9) Ni2p _{3/2}	19.1 (530.6) 23.0 (532.7)	1.6 (399.6) 6.2 (411.6)	0.6 (134.1)	18.6 (103.6)	0.1 (34.0) 5.4 (35.8)
(PWCo) _s	≤0.03 (781.4) Co2p _{3/2}	2.3 (530.6) 55.1 (532.7)	0.1 (399.3) 0.2 (400.2) 0.1 (401.8)	0.1 (134.1)	25.4 (103.6)	0.1 (34.6) 0.54 (36.1)
(PWMn) _s	0.04 (641.4) Mn2p _{3/2}	1.4 (530.5) 52.6 (532.8)	0.2 (399.7) 0.1 (401.4)	≤0.1 (134.2)	24.3 (103.6)	≤0.1 (34.5) 0.4 (35.9)

существенное преобладание атомов N над атомами Cl по данным РФЭС в проанализированных образцах показывает высокую степень замещения хлорид-анионов гетерополианионами на стадии получения иммобилизованных производных.

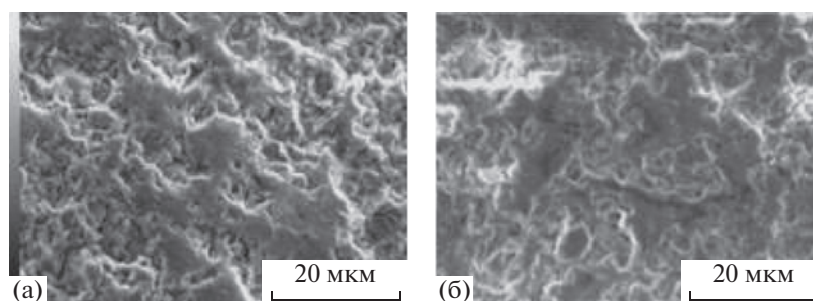
В табл. 3 приведены текстурные параметры, а также содержание вольфрама в катализаторах.

Видно, что модифицированный ПОМ силикагель имеет, по сравнению с исходным, меньшую удельную поверхность и объем пор, а изменение их среднего диаметра свидетельствует о том, что в большинстве образцов покрытие близко к монослойному.

Катализ. В результате обработки временных зависимостей окислительных конверсий субстратов получены эффективные значения констант реакции (см. табл. 4). Константы скорости реакции псевдопервого порядка определяли по уравнению $r_0 = k[S]_0$, где $[S]_0$ — начальная концентрация субстратов, поскольку из литературы известно, что таким уравнением описывают окисление

H₂O₂ серосодержащих соединений в неполярных средах в присутствии твердых катализаторов [32].

Из анализа приведенных данных следует, что наибольшие скорости окисления гетероциклических серосодержащих соединений наблюдались для (PWZn)_s, (PWCu)_s и, несколько ниже — при использовании (PWNi)_s. Сравнительно высокая активность этих катализаторов может быть обусловлена проявлением входящих в их состав ионов металлов склонности образовывать комплексы с S-содержащими ароматическими субстратами. Формирование таких комплексов с невысокой энергией связывания [33], тем не менее, представляет собой, вероятно, одну из начальных стадий окисления. Не столь высокие результаты, показанные катализаторами с участием ионов Co и Mn, вероятно, можно связать со сравнительно низким содержанием ионов металлов на их поверхности. При этом каталитическая форма (PW)_s, не содержащая второго металла, показала невысокую активность в реакциях с тиюфеном и его производным, но не с метилфенилсульфидом. Здесь можно предположить, что окисление в при-

**Рис. 4.** Изображения СЭМ поверхности образцов: а — (PWNi)_s, б — (PW)_s.

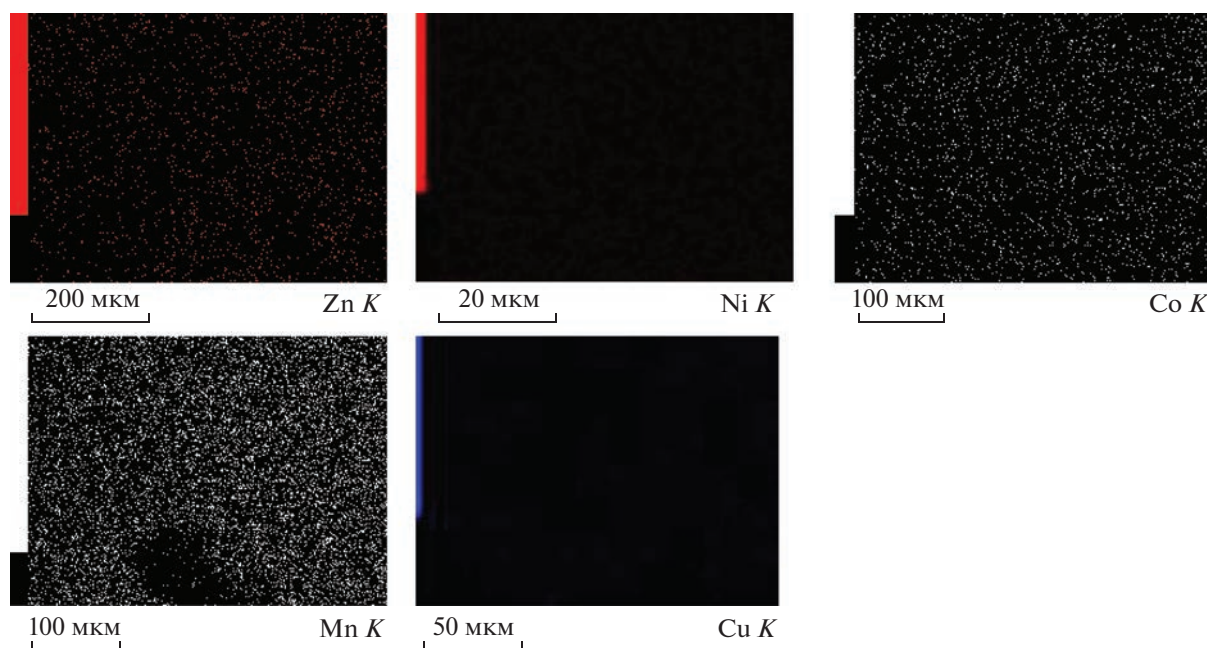


Рис. 5. Карты ЭДС-распределения металлов на поверхности соответствующих катализаторов (PWM)_s.

сутствии лакунарного соединения проходит по механизму, отличному от пути реакции с участием биметаллических катализаторов [34, 35]. Подтверждением этой гипотезы может служить существенное отличие констант скоростей окисления ДБТ и близкие значения констант скоростей окисления тιοфена для случая лакунарного ПОМ по сравнению с Mn- и Co-содержащими образцами катализаторов, где мало ионов металлов и значительное количество лакунарных фрагментов в составе анионов ИЖ, закрепленных на поверхности.

Обратная картина наблюдается при анализе результатов окисления пиридина: с самой высокой скоростью реакция прошла при использовании лакунарной системы, на других ПОМ окисление идет медленнее. Справедливо предположить, что на начальной стадии в случае металлосодержащих катализаторов процесс идет через образование комплексов ионов металлов с азотом в составе пиридина, как это обсуждалось выше для случая S-содержащих соединений. И тогда, вероятно, большая прочность образующихся комплексов, а также склонность пиридина образовывать многолигандные комплексы с ионами переходных металлов [36], приводящая к снижению доступности активного центра катализатора, может снижать скорость развития процесса окисления.

С целью моделирования процесса, который может быть реализован при одновременном присутствии азот- и серосодержащих соединений в легком нефтяном сырье, для катализаторов, показавших высокие результаты, были проведены

эксперименты по одновременному окислению гетероатомных субстратов: тιοфена и пиридина. Полученные результаты представлены на рис. 6.

Можно отметить, что для всех четырех катализаторов глубины окисления пиридина за 4 ч близки для случаев присутствия этого субстрата в индивидуальном виде и в смеси, хотя ход кривых при меньших значениях времени может отличаться. Так, при катализе с PW₁₁ ход кривых практически совпадает, то есть наличие в смеси тιοфена никак не влияет на окисление пиридина. Но при этом скорость окисления тιοфена в смеси оказывается выше, чем в индивидуальном растворе.

Для катализаторов (PWCu)_s и (PWZn)_s наблюдаются близкие зависимости по окислению

Таблица 3. Состав и текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	[W], мас. %	S (м ² г ⁻¹)	D_p (нм)	V_p (см ³ /г)
SiO ₂	0	300	9	0.69
(PW) _s	14	167	8.2	0.44
(PWZn) _s	12	152	7.4	0.41
(PWCu) _s	15	176	8.1	0.49
(PWNi) _s	19	142	8.2	0.40
(PWCo) _s	7	274	8.2	0.66
(PWMn) _s	5	290	8.1	0.63

Обозначения: [W] — содержание W по данным СЭМ–ЭДА, S — удельная поверхность (БЕТ), D_p — средний диаметр пор (ВН), V_p — объем пор (ВН).

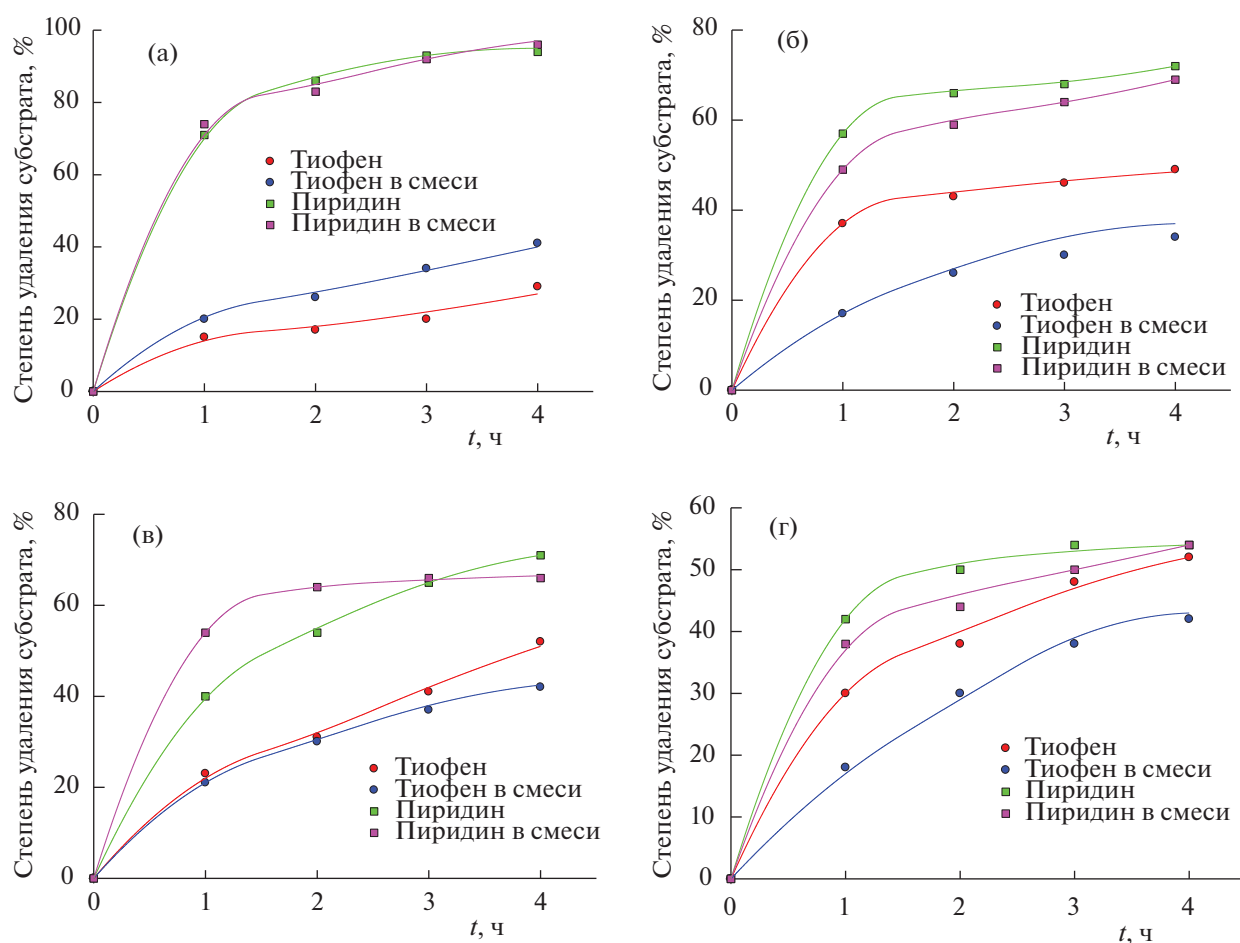
Таблица 4. Эффективные константы скорости окисления субстратов ($k_{\text{эф}}^I$, 1/ч)

Катализатор	Тиофен	ДБТ	Тиоанизол	Пиридин
(PW)_s	0.16	0.36	0.99	1.24
(PWZn)_s	0.46	0.42	1.50	0.84
(PWCu)_s	0.56	0.43	0.65	0.54
(PWNi)_s	0.26	0.33	0.97	0.51
(PWCo)_s	0.20	0.25	0.60	0.51
(PWMn)_s	0.16	0.22	0.36	0.65

обоих субстратов. Сначала окисление пиридина в смеси идет несколько медленнее, чем в индивидуальных растворах, но через 4 часа глубины реакций совпадают (в случае Cu) или незначительно отличаются (в случае Zn). Совсем иначе для этих каталитических систем сказывается присутствие в растворе второго субстрата на окисление тиофена, приводящее к довольно существенному (на 10–15%) снижению скорости его окисления. Такой эффект может быть следствием участия

значительных количеств металлсодержащих каталитических форм в комплексообразовании с несколькими молекулами пиридина, уменьшающего содержание каталитически активных частиц, способных приводить к образованию продуктов окисления тиофена, то есть глубина реакции падает.

При окислении с (PWNi)_s в качестве катализатора наблюдается единичный случай, когда скорость процесса на начальном участке в реакции с индивидуальным пиридином ниже, чем в смеси субстратов. Это можно обусловить тем, что параллельно с реакцией происходит связывание переходного металла в малоактивные комплексы (даже более интенсивное, чем в случае медьсодержащего катализатора), приводящее к снижению скорости реакции. Вместе с тем, совместное присутствие с пиридином не влияет в значительной степени на скорость окисления тиофена, по крайней мере, на протяжении первых 3 часов: наблюдается очень близкий ход обеих кривых, после чего можно видеть некоторое снижение глубины его окисления в присутствии азотсодержа-

**Рис. 6.** Степень удаления субстратов от времени на катализаторах: а – (PW)_s, б – (PWZn)_s, в – (PWNi)_s, г – (PWCu)_s

шего соединения. Это может свидетельствовать о эффективном связывании производного никеля с тиофеном в каталитически активный комплекс вне зависимости от возможного конкурирующего комплексообразования.

Таким образом, одновременное присутствие двух субстратов оказывает влияние на активность всех катализаторов, при этом влияние тиофена на скорость деазотирования заметно меньше, чем обратный эффект. Это, по нашему мнению, обусловлено большей, чем у тиофена, склонностью пиридина к комплексообразованию с переходными металлами, что может приводить к его преимущественной адсорбции на активных центрах катализатора, приводящей к торможению десульфуризации. С другой стороны, пиридин, как сильное основание, может участвовать в связывании продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфокислот: этот эффект, возможно, наблюдается в случае катализатора (PW)_s: в этих условиях скорость десульфуризации даже несколько увеличивается. Совокупность указанных факторов необходимо учитывать при выборе катализаторов, отвечающих конкретной задаче эксперимента.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова (темы № АААА-А21-121011590090-7) с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanimu A., Alhooshani K.* // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 4. P. 2810.
2. *Shafi R., Hutchings G.J.* // *Catal. Today*. 2000. V. 59. P. 423.
3. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P. et al.* // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 9. P. 344.
4. *Shafiq I., Shafique S., Akhter P. et al.* // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 294. P. 2.
5. *Есева Е.А., Акопян А.В., Анисимов А.В. и др.* // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 586.
6. *Rajendran A., Cui T., Fan H. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. № 5. P. 2246.
7. *Liu F., Yu J., Qazi A.B. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. № 3. P. 1419.
8. *Ионные жидкости: теория и практика (Проблемы химии растворов)*. Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. Иваново: Ивановский издательский дом, 2019. С. 672.
9. *Yang L., Franco V., Mock P. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2015. 49. P. 14409.
10. *Aghbolagh Z.S., Khorrami M.R.K., Rahmatyan M.S.* // *J. Iran Chem. Soc.* 2022. V. 19. P. 219.
11. *Mello P. de A., Nunes M.A.G., Bizzi C.A. et al.* *Evaluation of Ultrasound Systems for Sulphur and Nitrogen Removal from Diesel Fuels by Oxidative Treatment*, in: 13th Meet. Eur. Soc. Sonochemistry. 2012. P. 148.
12. *Ali-Zade A.G., Buryak A.K., Zelikman V.M. et al.* // *New J. Chem.* 2020. V. 4. P. 6402.
13. *Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K. et al.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2019. T. 257. P. 117938.
14. *Тарханова И.Г., Вержичинская С.В., Буряк А.К. и др.* // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 4. С. 384.
15. *Choi J.H., Kim J.K., Park D.R., Kang T.H.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 371. P. 111.
16. *Nogueira L.S., Ribeiro S., Granadeiro C.M. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 9518.
17. *Patel A., Narkhede N., Singh S. et al.* // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2016. V. 58 (3). P. 337.
18. *Li J., Yang Zh., Li S. et al.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 82. P. 1.
19. *Xu Y., Ma W.-W., Dolo A. et al.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 66841.
20. *Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M. et al.* // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2011. V. 53. № 3. P. 199.
21. *Tarkhanova I.G., Zelikman V.M., Gantman M.G.* // *Appl. Catal. A*. 2014. V. 470. P. 81.
22. *Jonnevijlle F., Tourné C.M., Tourné G.F.* // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. P. 2742.
23. *Jalil P.A., Faiz M., Tabet N. et al.* // *J. Catal.* 2003. V. 217. № 2. P. 292.
24. *Li J., Luo L., Tan W. et al.* // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. V. 26. № 33. P. 34248.
25. *Imran M., Zhou X., Ullah N. et al.* // *Chemistry Select.* 2017. V. 2. № 27. P. 8625.
26. *Fiorio J.L., Braga A.H., Guedes C.L.B. et al.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 19. P. 15874.
27. *García-López E.I., Marci G., Krivtsov I. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. № 32. P. 19513.
28. *Hernández-Cortez J.G., Manríquez M., Lartundo-Rojas L. et al.* // *Catal. Today*. 2014. V. 220–222. P. 32.
29. *Molina J., Fernández J., del Río A.I. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 23. P. 10056.
30. *Zatsepin D.A., Mack P., Wright A.E. et al.* // *Phys. Status Solidi A*. 2011. V. 208. № 7. P. 1658.
31. *Alam A.U., Howlader M.M.R., Deen M.J.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2013. V. 2. № 12. P. 515.
32. *Konga L., Lia G., Wang X.* // *Catal. Lett.* 2004. V. 92b. № 3. P. 163.
33. *Максимов А.Л., Нехаев А.И.* // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 2. С. 172.
34. *Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. и др.* // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 2. С. 262.
35. *Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 3. С. 348.
36. *Pyridine: A Useful Ligand in Transition Metal Complexes*, Edited by P.P. Pandey, 2018. P. 84.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СТУПЕНЧАТОЙ
ДИССОЦИИИ ГЛИЦИЛ-D-ФЕНИЛАЛАНИНА
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. О. Н. Крутова^{a,*}, М. И. Базанов^a, В. В. Черников^a, П. Д. Крутов^a,
Р. А. Романов^a, К. А. Фашевский^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 29.03.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2023 г.

Из результатов прямых калориметрических измерений, выполненных на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время, рассчитаны тепловые эффекты кислотной и основной диссоциации дипептида глицил-D-фенилаланина при температуре 298.15 К и трех значениях ионной силы раствора 0.5 моль/л; 0.75 моль/л и 1.0 моль/л на фоне различных по своей природе фоновых электролитов. Рассмотрено влияние природы фоновых электролитов NaCl, NaClO₄, NaNO₃, KNO₃, LiNO₃ на тепловые эффекты ступенчатой диссоциации дипептида. Экстраполяцией на нулевую ионную силу найдены значения стандартных тепловых эффектов ионизации глицил-D-фенилаланина по двум ступеням. Рассчитаны стандартные изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) в процессах кислотной и основной диссоциации дипептида глицил-D-фенилаланина.

Ключевые слова: глицил-D-фенилаланин, пептиды, калориметрия, энтальпия, растворы

DOI: 10.31857/S004445372309011X, **EDN:** XKOQEV

На сегодняшний день многочисленные лекарственные средства на основе пептидов могут применяться в качестве современных и высокоэффективных препаратов. Фармацевтическая композиция для доставки ядерных гормонов и их производных, неглюкагоновых гормонов может быть разработана на основе пептидов и их производных. Короткие дипептиды можно рассматривать как фармацевтически приемлемые носители. В связи с этим термодинамическое изучение физико-химических характеристик процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах этих биологически активных веществ является крайне актуальной задачей [1–5]. В качестве объекта исследования нами выбран глицил-D-фенилаланин – дипептид, входящий в состав лекарственного препарата “Даларгин” (тирозил-D-аланил-глицил-фенилаланил-лейцил-аргинина диацетат), обладающего антисекреторной активностью, способствующего активации репаративных процессов и ускорению заживления дефектов слизистой оболочки желудочно-

кишечного тракта. Наша работа является продолжением исследования по изучению процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах различных биологических [6–8].

Кислотно-основные свойства глицил-D-фенилаланина (HL[±]) вследствие его диполярности сильно зависят от pH среды. В водном растворе

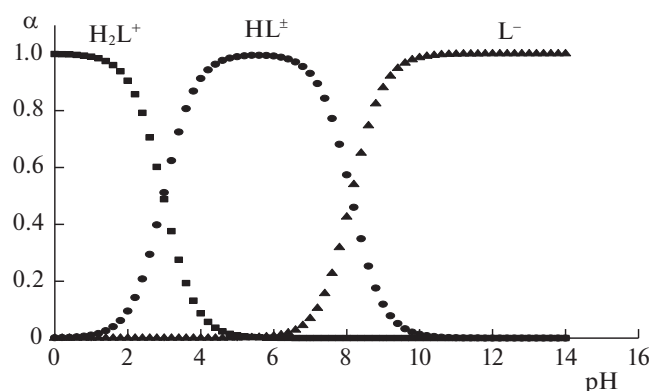
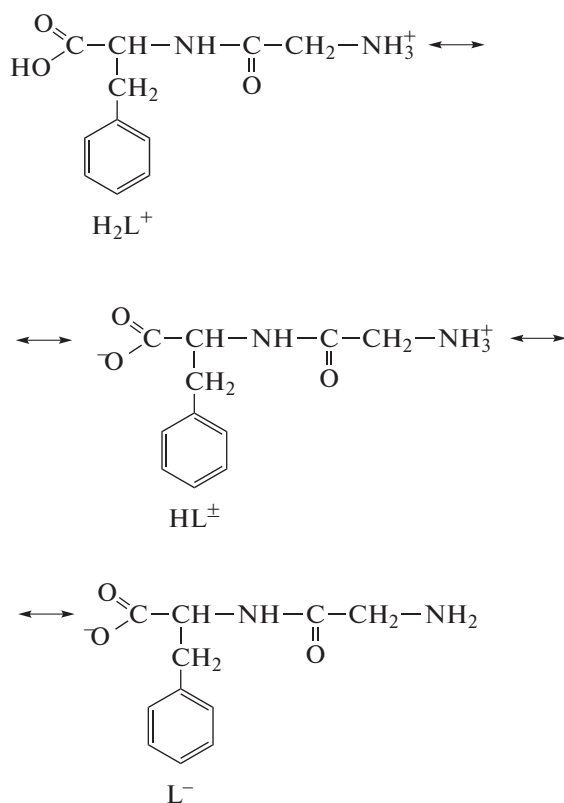
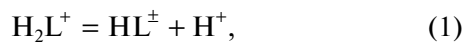


Рис. 1. Диаграмма равновесия в водном растворе глицил-D-фенилаланина $T = 298.15$ К.

глицил-D-фенилаланин диссоциирует по следующей схеме:



Протолитические равновесия в водном растворе глицил-D-фенилаланина могут быть описаны уравнениями типа:



В нейтральной среде дипептиды находятся в цвиттер-ионной форме $\text{HL}^\pm$. Долевое распределение частиц H_2L^+ , $\text{HL}^\pm$ и L^- при различных значениях pH среды (рис. 1) указывает на возможность независимого определения тепловых эффектов диссоциации катион-кислоты и цвиттер-иона дипептида (процессы (1) и (2)). Из диаграммы следует, что в области pH от 1 до 4 присутствуют в растворе только частицы состава $\text{HL}^\pm$ и H_2L^+ , в области pH от 7 до 11 только L^- , $\text{HL}^\pm$, в области pH с 4 до 7 все три частицы. На основании диаграммы равновесий в водном растворе пептида были выбраны концентрационные условия для проведения калориметрического эксперимента.

Константы равновесия этих процессов K_1 , K_2 соответственно установлены достаточно надежно [9–14], литературные данные представлены в (табл. 1). Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы, на фоне отличающихся по своей природе фоновых электролитов. Поэтому для сопоставления и анализа литературных

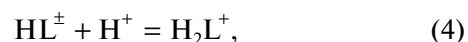
данных необходимо для каждого значения ионной силы найти наиболее вероятные величины констант диссоциации. Полученные таким образом константы экстраполировали на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов с использованием уравнения с одним индивидуальным параметром [15].

Целью настоящей работы является прямое калориметрическое определение тепловых эффектов диссоциации и нейтрализации глицил-D-фенилаланина в присутствии различных электролитов при нескольких значениях ионной силы и расчет соответствующих стандартных величин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали глицил-D-фенилаланин производства фирмы “РеаХим”, содержание основного компонента 98.8%, без дальнейшей очистки. Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [16, 17]. Работу калориметра проверяли по тепловому эффекту растворения хлорида калия в воде. Согласование экспериментально измеренных величин с наиболее надежными литературными данными [18] свидетельствовало об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра. Для поддержания заданного значения ионной силы раствора использовались нитраты калия, натрия и хлорид натрия, приготовленные из перекристаллизованных реактивов марки “х.ч”. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

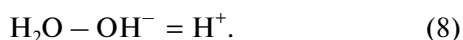
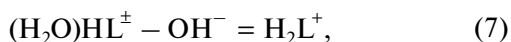
При определении теплового эффекта диссоциации частицы H_2L^+ учитывали, что в системе протекают следующие процессы:



Для определения теплового эффекта присоединения протона к карбоксильной группе глицил-D-фенилаланина использовалась следующая методика. Калориметрической жидкостью служил 0.01 М раствор пептида (pH_{исх} 3.6). pH создавался путем введения точного количества фонового электролита. В ампуле находилась точная навеска раствора HNO_3 (с концентрацией 0.5903 моль/кг, 0.6131 моль/л) или HCl (с концентрацией 0.9902 моль/кг, 1.0355 моль/л). После смешения pH растворов был близок к 2.0. Так определяли энтальпии взаимодействия ($\Delta_{\text{см}}H_1$) раствора минеральной кислоты с раствором пеп-

тида (табл. 2). Кроме этого, в отдельной серии эксперимента были определены энтальпии разведения ($\Delta_{\text{раз}}H_1$). В ампуле находились растворы минеральных кислот (той же концентрации, что и в первой серии эксперимента при определении $\Delta_{\text{см}}H_1$), калориметрической жидкостью служили растворы фоновых электролитов. Измерения проводились при значениях ионной силы раствора 0.5 моль/л, 0.75 моль/л и 1.0 моль/л. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

При определении тепловых эффектов нейтрализации пептида в системе рассматривали следующие процессы:



Тепловой эффект процесса диссоциации глицил-D-фенилаланина по второй ступени изучали в интервале pH от 10.2 до 8.1. Для этого были измерены тепловые эффекты ($\Delta_{\text{см}}H_2$) взаимодействия 0.02 М раствора глицил-D-фенилаланина с растворами бескарбонатных гидроокисей NaOH, LiOH, KOH, приготовленными по обычной методике из реактивов марки “х.ч”. При определении энтальпий разведения ($\Delta_{\text{раз}}H_2$) pH раствора фоновых электролитов устанавливали равным исходному значению pH раствора пептида; таким образом, разведение происходило без изменения равновесного состава системы. Для поддержания заданного значения ионной силы в раствор вводилось точное количество NaCl, NaClO₄, NaNO₃, KNO₃, LiNO₃. В исходном растворе pH 8.1 создавался путем добавления необходимого количества соответствующей щелочи. Экспериментальные данные в виде среднеарифметических результатов трех–четырёх опытов приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпии в процессе кислотной диссоциации карбоксильной группы глицил-D-фенилаланина $\Delta_{\text{дис}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$ находили по уравнению:

$$\Delta_{\text{дис}}H(\text{H}_2\text{L}^+) = -(\Delta_{\text{см}}H_1 - \Delta_{\text{раз}}H_1)/\alpha_1, \quad (9)$$

где $\Delta_{\text{см}}H_1$ – тепловой эффект взаимодействия раствора минеральной кислоты с раствором пептида; $\Delta_{\text{раз}}H_1$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора минеральной кислоты в растворе фонового электролита; α_1 – полнота реакции протонирования частицы $\text{HL}^{\pm}$.

Равновесный состав растворов до и после калориметрического опыта рассчитывали с использованием универсальной программы KEV [19]. Расчет показал, что азотная и соляная кислоты

Таблица 1. Литературные данные по константам ступенчатой диссоциации глицил-фенилаланина (метод определения – потенциометрическое титрование)

Литература	Среда	T, K	pK ₁	pK ₂
[9]	0.1 М (NaNO ₃)	298	3.24	7.92
[10]	0.15 М (NaClO ₄)	310	2.87	8.03
[11]	0.2 М (KNO ₃)	298	2.99	8.08
[12]	0.1 М (KNO ₃)	298	3.07	8.96
[13]	0.2 М (KCl)	298	2.99	8.09
[14]	0.1 М (KNO ₃)	298	2.983	8.157

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/мол) взаимодействия 0.01 М раствора глицил-D-фенилаланина с растворами HNO₃ (0.6131 моль/л) и HCl (1.0355 моль/л), тепловые эффекты разведения минеральных кислот в растворах фоновых электролитов и рассчитанные на их основании значения $\Delta_{\text{дис}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$ пептида

Электродит	I, моль/л	$\Delta_{\text{см}}H_1$	$\Delta_{\text{раз}}H_1$	$\Delta_{\text{дис}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$
NaCl	0.5	303 ± 120	1200 ± 115	2214 ± 120
	0.75	3150 ± 110	1034 ± 120	2550 ± 130
	1.0	3004 ± 100	627 ± 110	2864 ± 110
NaNO ₃	0.5	2494 ± 100	711 ± 110	2148 ± 120
	0.75	3104 ± 120	1080 ± 100	2439 ± 130
	1.0	3591 ± 100	1339 ± 110	2714 ± 120
KNO ₃	0.5	2268 ± 120	562 ± 120	2048 ± 120
	0.75	2551 ± 100	638 ± 100	2320 ± 100
	1.0	2825 ± 100	706 ± 120	2573 ± 120

вступают в реакцию с цвиттер-ионом по схеме, обратной процессу (1), на 70–80%. Тепловые эффекты диссоциации глицил-D-фенилаланина по первой ступени при различных значениях ионной силы приведены в табл. 2.

Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона пептида ($\Delta_{\text{дис}}H(\text{HL}^{\pm})$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{дис}}H(\text{HL}^{\pm}) = \left(\frac{\Delta_{\text{см}}H_2/\Delta_{\text{раз}}H_2}{m_{\text{HL}^{\pm}}} \right) = \left(\frac{\Delta[\text{L}^-]}{C_{\text{HL}^{\pm}}} \right) \Delta H_6 + \left(\frac{\Delta[\text{H}_2\text{L}^+]}{C_{\text{HL}^{\pm}}} \right) \Delta H_7 + \left(\frac{\Delta[\text{H}^+]}{C_{\text{HL}^{\pm}}} \right) \Delta H_8 + \Delta H_w, \quad (10)$$

где $\Delta[\text{L}^-]$, $\Delta[\text{H}_2\text{L}^+]$, $\Delta[\text{H}^+]$ – разница между конечными и исходными равновесными концентрациями соответствующих частиц; $m_{\text{HL}^{\pm}}$ – масса пептида, $C_{\text{HL}^{\pm}}$ – концентрация пептида (моль/л).

Так как полнота процесса нейтрализации пептида составляла 99.9%, и, следовательно, вкладает

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора глицил-D-фенилаланина с растворами KOH, NaOH, LiOH и тепловые эффекты разведения раствора пептида в растворах соответствующих фоновых электролитов $T = 298.15$ К

Электродолит	I , моль/л	$-\Delta_{\text{см}}H_2$	$-\Delta_{\text{раз}}H_2$	$(\Delta_{\text{см}}H_2 - \Delta_{\text{раз}}H_2)/\alpha_2$
NaCl	0.5	9373 ± 210	460 ± 110	9833 ± 230
(NaOH)	0.75	8417 ± 230	376 ± 130	8793 ± 250
	1.0	6571 ± 200	1046 ± 130	7617 ± 270
NaClO ₄	0.5	9149 ± 190	502 ± 100	9651 ± 260
(NaOH)	0.75	7850 ± 200	627 ± 130	8477 ± 260
	1.0	6374 ± 210	836 ± 110	7210 ± 230
NaNO ₃	0.5	8759 ± 200	711 ± 110	9470 ± 270
(NaOH)	0.75	7406 ± 200	836 ± 100	8242 ± 280
	1.0	4995 ± 210	1673 ± 120	6668 ± 260
LiNO ₃	0.5	8073 ± 190	2120 ± 120	10193 ± 260
(LiOH)	0.75	7480 ± 210	1673 ± 130	9153 ± 230
	1.0	6957 ± 180	1339 ± 120	8296 ± 250
KNO ₃	0.5	9698 ± 260	815 ± 120	10513 ± 260
(KOH)	0.75	8600 ± 210	1027 ± 100	9627 ± 220
	1.0	6693 ± 200	2121 ± 120	8814 ± 220

ми других слагаемых можно пренебречь, то уравнение (10) можно записать в упрощенном виде:

$$\Delta_{\text{дис}}H(\text{HL}^\pm) = (\Delta_{\text{см}}H_2 - \Delta_{\text{раз}}H_2)/\alpha_2 + \Delta H_w, \quad (11)$$

где $\Delta_{\text{см}}H_2$ — тепловой эффект взаимодействия раствора пептида с раствором щелочи; $\Delta_{\text{раз}}H_2$ — тепловой эффект разведения раствора пептида в растворе фонового электролита; α_2 — полнота процесса нейтрализации пептида; ΔH_w — тепловой эффект диссоциации воды в растворе фонового электролита.

Величина ΔH_w была взята из работы [20] для фоновых электролитов, использовавшихся в нашей работе. Погрешность определена как стандартное отклонение средней величины из трех–четырех параллельных опытов.

Энтальпии ступенчатой диссоциации глицил-D-фенилаланина при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [15]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (12)$$

где ΔH , ΔH° — изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно, $\Psi(I)$ — функция ионной силы, вычисленная теоретически, ΔZ^2 — разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов, b — эмпирический коэффициент.

Для процессов с $\Delta Z^2 = 0$ уравнение (12) принимает вид:

$$\Delta H = \Delta H^\circ + bI. \quad (13)$$

Результаты графической обработки полученных экспериментальных данных по тепловым эффектам диссоциации и нейтрализации глицил-D-фенилаланина представлены на рис. 2, 3. Из них видно, что точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые для каждого из фоновых электролитов NaCl, NaClO₄, NaNO₃, KNO₃, LiNO₃, причем отрезки, отсекаемые этими прямыми на оси ординат, дают значения стандартного теплового эффекта. Наиболее вероятные значения стандартных тепловых эффектов находим как среднее арифметическое значений ΔH° , полученных для каждого из фоновых электролитов.

Как видно из рис. 2, рост концентрации NaCl, NaNO₃ и KNO₃ вызывает некоторое увеличение эндотермичности процесса кислотной диссоциации дипептида. Однако даже при $I = 1.0$ моль/л различие в энтальпиях диссоциации глицил-D-фенилаланина по первой ступени, найденных на “фоне” NaCl и KNO₃, составляет лишь 300 Дж/моль. Таким образом, можно отметить, что как для алифатических аминокислот, так и для дипептидов не наблюдается существенно различного влияния природы фоновых электролитов на тепловой эффект кислотной диссоциации.

Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации глицил-D-фенилаланина представлены в табл. 4. В работе [21] автор отмечает, что константы равновесия, относящиеся к конечному значению ионной силы, в настоящее время часто используются для расчета изменения стандартной энергии Гиббса и далее — для расчета изменения энтропии. Многочисленные литературные данные показывают также, что стандартные термодинамические функции нередко рассчитываются по концентрационным константам, найденным при ионной силе 0.1, 0.5, 3.0 и т.д. созданной разными фоновыми электролитами.

Мы пересчитали константы на нулевые значения ионной силы раствора с использованием уравнения С. Девиса. Работа выполнена при 298.15 К. Именно эти параметры ($I = 0.0$ моль/л и $T = 298.15$ К) характеризуют стандартное состояние, для которого относятся рассчитанные нами энтропии.

Ступенчатая диссоциация пептидов, как и алифатических аминокислот, сопровождается отрицательным и небольшим по величине изменением энтропии [22–24]. Это существенно отличает диссоциацию аминокислот в водном растворе от ионизации слабых органических кислот [25, 26].

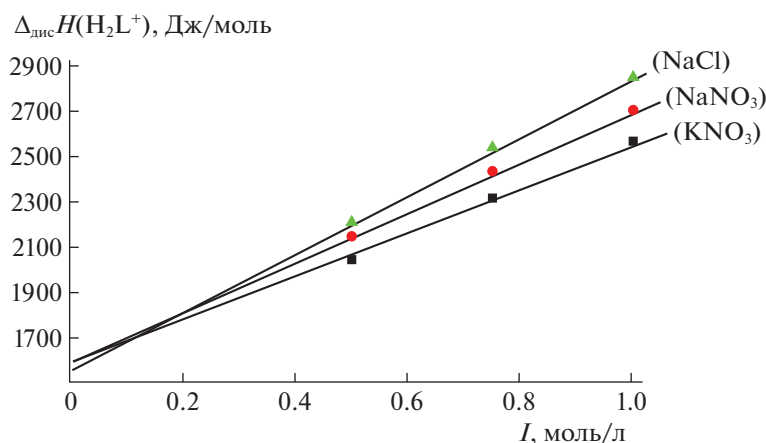


Рис. 2. Определение стандартных тепловых эффектов диссоциации глицил-D-фенилаланина по первой ступени при 298.15 К.

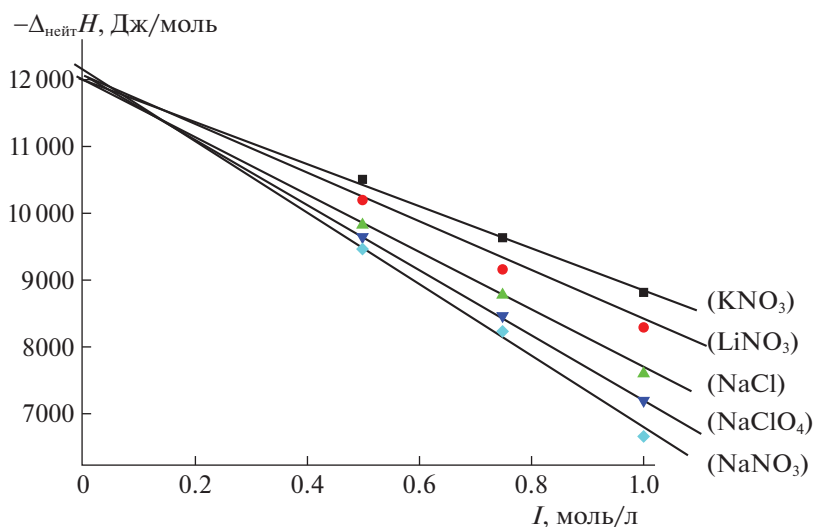


Рис. 3. Определение стандартных тепловых эффектов нейтрализации глицил-D-фенилаланина при 298.15 К (вторая ступень).

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания

проект № FZZW-2023-0008. Исследование проводилось с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № (075-15-2021-671).

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации и нейтрализации глицил-D-фенилаланина при температуре 298.15 К

Характеристика	Процесс	
	$H_2L^+ = HL^\pm + H^+$	$HL^\pm = L^- + H^+$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	1.5 ± 0.26	44.32 ± 0.42
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	17.00 ± 0.10	46.40 ± 0.10
$\Delta_f S^\circ$, кДж/(моль К)	-51.9 ± 1.0	-6.9 ± 1.4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sukhareva M.S., Kopeykin P.M., Zharkova M.S., Shamova O.V. // Medical Academic Journal. 2019. V. 19. № S. P. 180. <https://doi.org/10.17816/MAJ191S1180-181>
2. Neklyudov A.D., Denyakina E.K. // Applied Biochemistry and Microbiology. 2004. V. 40. № 4. P. 370. [Неклюдов А.Д., Денякина Е.К. // Прикладная биохимия]

- мия и микробиология. 2004. Т. 40. № 4. С. 435].
<https://doi.org/10.1023/B:ABIM.0000033913.63770>
3. Inozemtsev A.N., Berezhnoy D.S., Fedorova T.N., Stvo-
linsky S.L. // Dokl. Biol. Sciences. 2014. V. 454.
№ 1. P. 16. [Иноземцев А.Н., Бережной Д.С., Федо-
рова Т.Н., Стволинский С.Л. // Докл. АН. 2014.
Т. 454. № 5. С. 606].
<https://doi.org/10.1134/S0012496614010177>
 4. Brel A.K., Lisina S.V., Budaeva Y.N. // Rus. J. of Organ-
ic Chemistry. 2021. V. 57. № 4. P. 540. [Брель А.К., Ли-
сина С.В., Будаева Ю.Н. // Журн. орган. химии.
2021. Т. 57. № 4. С. 517].
<https://doi.org/10.1134/S1070428021040060>
 5. Тюнина Е.Ю., Баранников В.П., Дунаева В.В., Крас-
нов А.В. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4.
С. 479.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722040331>
 6. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. //
J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 457.
<https://doi.org/10.1007/s10973017-6134-6>
 7. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N. et al. // Rus. J.
of Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 8. P. 1698. [Лыткин
А.И., Крутова О.Н., Черников В.В., Крутов П.Д.,
Романов Р.А. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 8.
С. 1155].
<https://doi.org/10.1134/S0036024422080131>
 8. Lytkin A.I., Krutova O.N., Tyunina E.Yu. et al. // Rus. J.
of Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 10. P. 2053. [Лыткин
А.И., Крутова О.Н., Тюнина Е.Ю. и др. // Журн.
физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. с. 1530].
<https://doi.org/10.1134/S0036024421100162>
 9. Shoukry M., Khairy E., El-Sherif A. // Transition Met.
Chem. 2002. V. 27. P. 656.
<https://doi.org/10.1023/A:1019831618658>
 10. Nair M., Subbalakshmi G. // Indian J. Chem. 2000.
V. 39A. P. 468.
 11. Agoston C., Jankowska T., Sovago I. // J. Chem. Soc.
Dalton Trans. 1999. P. 3295.
<https://doi.org/10.1039/a904000e>
 12. Kufelnicki A. // Pol. J. Chem. 1992. V. 66. P. 1077.
 13. Jezowska-Bojczuk M., Kozłowski H., Sovago I. et al. //
Polyhedron. 1991. V. 10. P. 2331.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86157-4](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86157-4)
 14. Brookes G., Pettit L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans.
1975. P. 2106.
<https://doi.org/1039/dt9750002106>
 15. Васильев В.П. Термодинамические свойства рас-
творов электролитов. М.: Наука, 1982. 262 с.
 16. Krutova O.N., Lytkin A.I., Chernikov V.V. et al. // J. of
Molecular Liquids. 2021. P. 116773.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116773>
 17. Tyunina E., Krutova O., Lytkin A.I. // Thermochimica
Acta. 2020. V. 690. P. 178704.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704>
 18. Parcker W.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-uni-
valent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965.
B. 2. P. 342.
 19. Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198.
P. 200–205.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>
 20. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. неоргани-
ческой химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
 21. Васильев В.П. // Журн. координац. химии. 2004.
Т. 30 (1). С. 73.
 22. Гридчин С.Н. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4.
С. 563.
 23. Kochergina L.A., Vasil'ev V.P., Krutova O.N. // Rus. J. of
Phys. Chem. A. 2008. Т. 82. № 3. С. 348. [Кочергина
Л.А., Васильев В.П., Крутова О.Н. // Журн. физ. хи-
мии. 2008. Т. 82. № 3. С. 426.].
 24. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N. // Ibid. 2016.
Т. 90. № 8. С. 1530. [Лыткин А.И., Черников В.В.,
Крутова О.Н. // Там же. 2016. Т. 90. № 8. С. 1160].
<https://doi.org/10.7868/S0044453716080173>
 25. Васильев В.П., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии.
1967. Т. 41. С. 1287.
 26. Kochergina L.A., Vasil'ev V.P., Krutov D.V., Krutova
O.N. // Rus. J. of Phys. Chemistry A. 2008. Т. 82. № 4.
С. 565. [Кочергина Л.А., Васильев В.П., Крутов Д.В.,
Крутова О.Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82.
№ 4. С. 662].

ДИССОЦИАТИВНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ ТРИКЛОКАРБАНА

© 2023 г. Н. Л. Асфандиаров^{а,*}, Р. Г. Рахмеев^а, А. М. Сафронов^а, С. А. Пшеничнюк^а

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

*e-mail: nail_asf@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов (СДЗЭ) исследован процесс образования и распада отрицательных молекулярных ионов (ОМИ), образованных при резонансном рассеянии электронов молекулами триклокарбана. Наиболее интенсивным каналом, наблюдаемым в масс-спектре, являются ОМИ, образованные при тепловой энергии захваченных электронов, со временем жизни относительно автоотщепления электрона ~ 2800 мкс. Интерпретация экспериментальных результатов проведена с использованием расчетов методом SAM-B3LYP/6-311+G(d,p), что позволило выявить ряд важных особенностей геометрии молекулярных и осколочных отрицательных ионов. А именно, наиболее стабильная геометрия ОМИ такова, что один из атомов хлора координируется с двумя атомами водорода структурного элемента мочевины. Заряд на атоме хлора составляет $\sim -0.7e^-$, что позволяет трактовать данное состояние как результат “роуминга” атома хлора в ОМИ. Согласно расчетам, величина адиабатического сродства к электрону (EA_a) молекулы триклокарбана составляет 1.66 эВ. Оценка EA_a в простом приближении Аррениуса дает величину от 1.2 до 1.4 эВ. Анализ потенциала появления осколочных ионов со структурой $C_6H_3Cl_2NH_2$ позволил обнаружить нековалентную структуру этих псевдо-ОМИ, в которой атом хлора координирован с двумя атомами водорода аминогруппы.

Ключевые слова: диссоциативный захват электрона, долгоживущие молекулярные отрицательные ионы, автоотщепление электрона, триклокарбан, сродство к электрону, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453723090029, EDN: XJDAJR

Триклокарбан (ТСС – Triclocarban, N-(4-Chlorophenyl)-N'-(3,4-dichlorophenyl)urea) обладает противобактериальным и противогрибковым действием, и на протяжении большого времени использовался в области гигиены и медицины. В 2017 году применение триклокарбана и ряда других распространенных антибактериальных препаратов было запрещено по причине их сомнительной безопасности и эффективности по сравнению с обычным мылом и водой, однако, проблема удаления избыточных количеств данных соединений из окружающей среды сохраняет свою актуальность [1]. Следует отметить, что одним из механизмов токсического эффекта галогензамещенных соединений следует считать механизм, предложенный Грегори и связанный с образованием активных дегалогенированных радикалов, способных инициировать цепную реакцию разрушения биологических мембран [2]. В рамках указанного механизма на молекулярном уровне рассматривается перенос электрона на молекулу токсичного соединения, происходящий

в активном центре фермента, что влечет за собой отрыв аниона галогена от отрицательного молекулярного иона (ОМИ), аналогично тому [3], как это происходит в газовой фазе в процессе, известном как диссоциативный захват электронов (ДЗЭ) [4–6]. Высокая селективность резонансного захвата электронов, вероятно, может объяснить причины различного действия сильных акцепторов электронов, которыми, как правило, являются галогенированные загрязнители окружающей среды, на дышащие и фотосинтезирующие организмы [7]. Тем самым исследование захвата медленных (0–15 эВ) электронов молекулами триклокарбана является важным для междисциплинарных задач. Отметим также, что некоторые процессы биоремедиации могут быть связаны с аналогичными элементарными реакциями захвата электронов в восстановительных процессах [8], что обуславливает прикладную ценность полученных результатов.

Фундаментальное значение данной работы связано с ранее проведенными нами исследова-

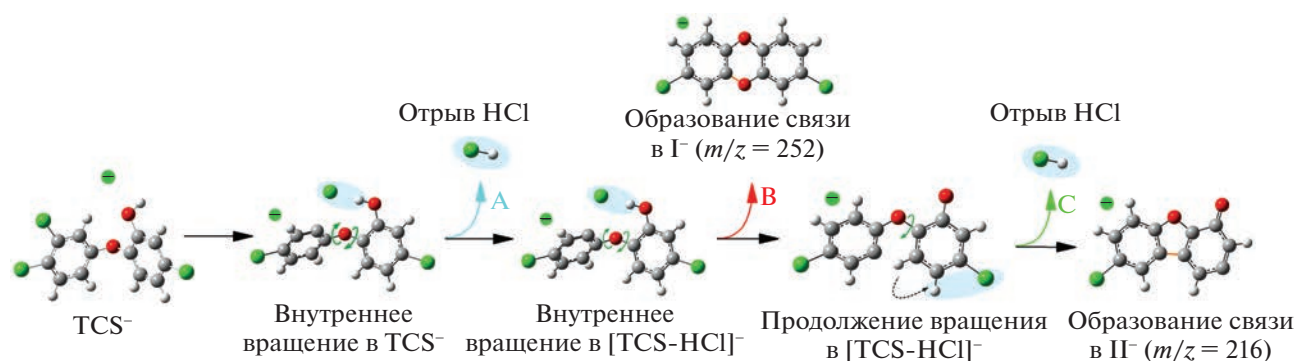


Рис. 1. Схема последовательных распадов молекулярного иона триклозана, приводящих к структурам осколочных ионов с вновь образованными связями C—O в структуре I⁻ и C—C в структуре II⁻. Рисунок адаптирован из работы [9].

ниями ДЗЭ молекулами триклозана (TCS — Triclosan, 5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol) [9]. При захвате электронов данными молекулами не образуются долгоживущие, т.е. наблюдаемые на масс-спектрометрической шкале времени, ОМИ, хотя оценка адиабатического сродства к электрону (EA_a) молекулы TCS дает величину 0.92 эВ. Максимальными по интенсивности являются ионы $[TCS-2(HCl)]^-$ ($m/z = 216$), наблюдаемые в области низких энергий электронов в зондирующем пучке. Сравнимым по интенсивности пиком ионов (79%) является распад с образованием ионов $[TCS-HCl]^-$ ($m/z = 252$), которые, в свою очередь, распадается с выбросом нейтральной молекулы HCl по схеме $TCS + e^- \rightarrow TCS^- \rightarrow [TCS-HCl]^- + HCl \xrightarrow{m^*} [TCS-2HCl]^- + HCl$ за время порядка 10 мкс, о чем свидетельствует пик метастабильных ионов [10], наблюдаемых при кажущемся значении массового числа $m/z = 185.1$ [9]. Регистрация метастабильных анионов является прямым указанием на то, что ионы $[TCS-HCl]^-$ образуются с большим запасом колебательной энергии, достаточным для отрыва второй молекулы соляной кислоты. Достаточно большой интенсивностью (18%) также обладают ионы $[TCS-HCl-H]^-$ ($m/z = 251$). В работе [9] было показано, что выброс молекулы HCl приводит к циклизации ионов $[TCS-HC]^-$ и $[TCS-2HCl]^-$, что, очевидно весьма энергетически выгодно, см. рис. 1.

Было установлено [9], что захват электронов молекулами TCS возбуждает внутренние вращения в ОМИ, приводящие к распадам с образованием полициклических структур анионов с дополнительными связями C—O и C—C и последовательным выбросом нейтральных молекул HCl. Поскольку структуры фрагментов, наблюдаемых в спектрах ДЗЭ триклозана, во многом определяются возбуждением внутренних вращений при резонансном захвате электронов, были сделаны

выводы о возможностях данного экспериментального метода — спектроскопии ДЗЭ — для исследования внутренних вращений в изолированных ОМИ в газовой фазе. Данная тематика тесно связана с популярными исследованиями искусственных молекулярных моторов небелкового происхождения [11], в частности, тех, чье движение стимулируется [12], либо может стимулироваться [13], протеканием электронного тока. Можно также отметить, что недавние исследования ДЗЭ-молекулами, обладающими внутренними вращательными степенями свободы, позволили установить наличие глубоких, характеризующихся значениями сродства к электрону около 2 эВ, состояний ОМИ для молекул простых органических кислот — альфа-кетоглutarовой и оксалоацетата [14]. Указанные состояния связаны с сильными перегруппировками атомов по сравнению с исходной структурой нейтральной молекулы-мишени и проявляются в эксперименте в виде наблюдаемых долгоживущих ОМИ для данных небольших линейных молекул, что является крайне неожиданным результатом, однако, находит объяснение в терминах образования псевдоциклических структур ОМИ, удерживаемых внутримолекулярными водородными связями [14].

ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТЫ

Спектры ДЗЭ получены на модифицированном масс-спектрометре МИ-1201В, переоборудованном для регистрации отрицательных ионов (ОИ) в режиме резонансного захвата электронов с энергиями, варьируемыми от тепловых до 15 эВ [15, 16]. Ширина на полувысоте распределения энергии электронов ~0.4 эВ при токе зондирующего пучка электронов 1 мкА. Погрешность определения энергий максимумов образования ионов не превышает 0.1 эВ. Калибровка шкалы энергии электронов проводилась по максимумам кривых эффективного выхода ионов SF_6^-/SF_6 (0 эВ) и

$C_6H_5^-/C_6H_6$. Напряжение, ускоряющее ионы, составляет 4 кВ. Разделение ионов по массам происходит в магнитном масс-анализаторе.

Методика измерения среднего времени жизни ОМИ относительно автоотщепления электронов подробно описана в [15, 16]. Для этого вначале записывается кривая эффективного выхода (КЭВ – зависимость тока данного аниона от энергии электронов в зондирующем пучке) ОМИ I^- , после чего заряженная компонента пучка ионов отсекается отклоняющей пластиной, установленной перед входом во вторичный электронный умножитель, и регистрируется нейтральная компонента I_0 , равная доле ионов, выбросивших избыточный электрон на последнем участке траектории ионов от магнитного масс-анализатора до системы регистрации ионов (вторая бесполовая область). Время жизни τ_a , в предположении экспоненциального распада, рассчитывается по формуле, предложенной Эдельсоном [17] и адаптированной Хвостенко [15] для случая прибора с магнитным масс-анализатором

$$\tau_a = \frac{\Delta t}{\ln(1 + I_0/I^-)}, \quad (1)$$

где Δt – время пролета ионов во второй бесполовой области прибора, для ионов SF_6^- оно равно 6.8 мкс. Погрешность определения τ_a составляет $\pm 10\%$.

Квантово-химические расчеты электронной структуры молекулы и ионов триклокарбана выполнялись методом CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Оценка энергий вертикального захвата электронов (VAE – Vertical Attachment Energy) проводилась с использованием эмпирической методики, разработанный Моелли [18] и Барроу [19]. Для этого методом B3LYP/6-31G(d), т.е. с использованием базисного набора, содержащего минимальное количество диффузных функций, рассчитывается электронная структура нейтральной молекулы. Энергии вакантных молекулярных орбиталей (МО) π^* -типа (VOE – Virtual Orbital Energy) масштабируются по линейному закону, найденному эмпирически

$$VAE = 0.8065 \times VOE + 0.9194 \text{ эВ}. \quad (2)$$

Для σ_{C-Cl}^* -МО использовалось выражение [20]

$$VAE = 0.8111 \times VOE + 1.6097 \text{ эВ}. \quad (3)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

КЭВ ОИ в спектре ДЗЭ триклокарбана приведены на рис. 2, энергии пиков и относительные интенсивности ионов в оцифрованном виде представлены в табл. 1.

В отличие от молекулы триклозана, при захвате электронов молекулами триклокарбана наблю-

Таблица 1. Наиболее вероятные структуры ОИ, наблюдаемые в спектре ДЗЭ триклокарбана

m/z	Структура иона	E , эВ	I^{rel} , %
314	TCC^- (2800 мкс)	0.02	100
278	$[TCC-Cl]^-$	0.0 sh. 0.3	15
246.1	$m_1^*: 314 \rightarrow 278$	0.0 sh. 0.1	0.9
243	$[TCC-Cl-Cl]^-$	0.1 4.1 sh. 5.7	<0.1 <0.1
161	$[160 + H]^-$	0.2	0.1
160	$C_6H_3Cl_2NH^-$	4.1 sh. 5.6	0.1
126	$NHC_6H_4Cl^-$	0.0 5.7	<0.1 0.1
125	$NC_6H_4Cl^-$	0.0 3.9	<0.1 0.1
35	Cl^-	0.0 sh. 0.3 4.1 5.8	14 0.4 0.4

Обозначения: E – энергия пика, I^{rel} – относительная интенсивность.

даются долгоживущие ОМИ с временем жизни около 2800 мкс. КЭВ ОМИ TCC^- существенно шире, чем пик SF_6^- из SF_6 , см. рис. 3. Это свидетельствует о том, что образование ОМИ связано с захватом дополнительного электрона на серию вакантных π^* -МО, лежащих при низкой энергии по механизму резонанса формы. Масштабированные энергии VAE, полученные из расчетов методом B3LYP/6-31G(d) с использованием выражения (2) [19], равны 0.2, 0.34 и 0.5 эВ, для π_1^* -, π_2^* - и π_3^* -орбиталей соответственно. Времена жизни таких резонансов формы [4, 5] составляют 10^{-13} – 10^{-12} с и находятся далеко за пределами масс-спектрометрической шкалы времени, однако достаточны для того, чтобы произошел безызлучательный переход в основное электронное состояние аниона (внутренняя конверсия) [21, 22]. Характер падения времени жизни ионов τ_a на рис. 3 близок к экспоненциальному и не имеет перегибов, что также свидетельствует о том, что ОМИ распадаются из одного и того же основного электронного состояния.

В работах [23, 24] показано, что простой подход в приближении Аррениуса способен дать количественную оценку величины адиабатического

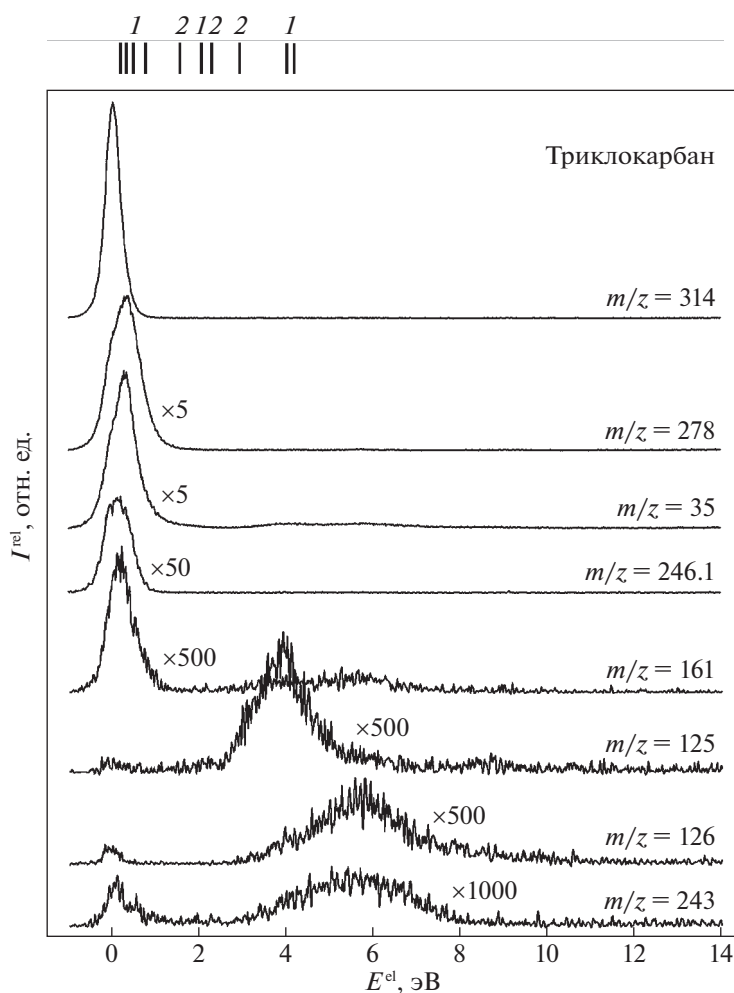


Рис. 2. КЭВ ОИ в спектре ДЗЭ трихлокарбана. I^{rel} — относительная интенсивность ионов, E_{el} — энергия электронов. Черные вертикальные линии (1) указывают положения энергий вертикального захвата электрона на вакантные π^* -МО, красные (2) — на вакантные $\sigma^*_{\text{C-Cl}}$ -МО, см. текст.

сродства к электрону EA_a из данных о временах жизни ОМИ

$$EA_a = \frac{\ln(\tau_a/\tau_0)(Nk_B T + \varepsilon)}{N - \ln(\tau_a/\tau_0)}. \quad (4)$$

Здесь τ_a — измеренное время жизни аниона; τ_0 — обратный частотный фактор, который можно трактовать как характерное время движения от

равновесной геометрии аниона до его геометрии, при которой становится возможным отрыв избыточного электрона [23]; N — число колебательных степеней свободы иона; k_B — постоянная Больцмана; T — температура камеры ионизации прибора (К); ε — энергия захваченного электрона. Время τ_0 можно также интерпретировать как время внутримолекулярного перераспределения избыточной внутренней энергии (IVR — Internal Vibrational Energy Redistribution) [25]. Эта величина является параметром теории и может варьироваться от 10^{-13} с для производных нафтохинона [23] до 5×10^{-13} с для производных бензола [24]. Чен и Чен предлагают увеличить τ_0 до 10^{-12} с для случая 2-нитробензола [26]. Расчеты по формуле (4) для четырех точек на зависимости τ_a от энергии электронов дают результаты, приведенные в табл. 2.

Сравним эти оценки с результатами расчетов методом CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), который применялся нами ранее для случая галоген-заме-

Таблица 2. Оценки EA_a из данных о временах жизни ОМИ

ε , эВ	τ_a , мкс	EA_a , эВ $\tau_0 = 1 \times 10^{-13}$ с	EA_a , эВ $\tau_0 = 5 \times 10^{-13}$ с
0	2942	1.30	1.18
0.2	2079	1.36	1.23
0.4	1110	1.4	1.26
0.6	588	1.42	1.28

шенных бифенила, нафталина и антрацена [27, 28]. Расчеты предсказывают целый ряд стабильных структур ОМИ триклокарбана. Первая из них (St1) по геометрии близка к структуре нейтральной молекулы, но имеет положительную энергию относительно энергии нейтральной молекулы 0.04 эВ (0.02 эВ с учетом энергии нулевых колебаний), что согласуется с оценкой VAE1. Вторая стабильная структура аниона (St1a) характеризуется существенным увеличением длины связи C—Cl, см. рис. 4. И, наконец, самой энергетически стабильной анионной структурой является (St3), в которой атом хлора координирован с двумя атомами водорода аминных групп. Подобные нековалентные структуры ОМИ были найдены ранее в работах [27, 28]. Как и в рассматриваемом случае, они существенно более выгодны по энергии, нежели структуры ОМИ, близкие по геометрии к структуре исходной молекулы. Заряд на атоме хлора составляет $\sim -0.7e^-$, что позволяет трактовать состояние St3 как результат “роуминга” атома хлора в ОМИ.

Следует отметить, что помимо структуры St3, существует ряд других нековалентных структур, в которых вместо атома хлора из положения 3, см. нумерацию атомов в молекуле триклокарбана на рис. 4, с атомами водорода координируются атомы хлора из положений 4 и 4'. Однако, во-первых, эти структуры энергетически менее выгодны, а во-вторых, для их образования из St1a и аналогичных промежуточных структур с удлинённой связью C—Cl, мигрирующему атому надо пройти больший путь для достижения минимума энергии ОМИ. Таким образом, верхняя теоретическая оценка величины сродства к электрону $EA_a = 1.66$ эВ. Оценка из данных о временах жизни лежит в пределах от 1.2 до 1.4 эВ. Учитывая погрешность измерения времени жизни ОМИ, это согласие следует считать разумным. Отметим снова, что при захвате электронов молекулами триклокарбана с $EA_a = 0.92$ эВ, долгоживущие ОМИ не образуются [9].

Спектр ДЗЭ триклокарбана достаточно богат. Наиболее интенсивные каналы распада, ионы $[TCC-HCl]^-$ и Cl^- , наблюдаются при низких энергиях электронов, см. рис. 2 и табл. 1. Расчетные (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)) энергетические пороги для этих каналов распада невелики, см. рис. 5. Энергия максимума ионов Cl^- лежит в области характерной для вакантных π^* -орбиталей, но не σ_{C-Cl}^* , см. рис. 1. По-видимому, это связано с тем что время жизни резонансов формы с захватом электрона недостаточно для диссоциации и подавляется процессом автоотщепления, по аналогии со случаем молекулы хлорбензола [29].

Отметим, что наиболее энергетически выгодная структура ионов $[TCC-HCl]^-$ естественным образом возникает именно из самой стабильной

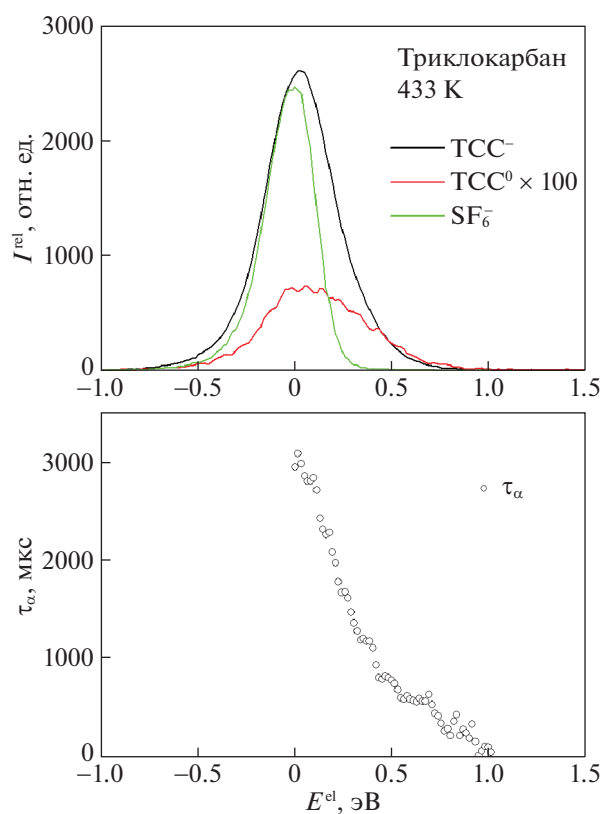


Рис. 3. КЭВ молекулярных ОИ триклокарбана и SF_6^-/SF_6 (а). Зависимость среднего времени жизни τ_a TCC^- от энергии электронов (б), вычисленная по формуле (1).

структуры аниона St3. Этот канал распада конкурирует с процессом автоотщепления. Действительно, КЭВ ОМИ и $[TCC-HCl]^-$ лежат при низких энергиях, а для последней наблюдаются так называемые метастабильные анионы [10], образующиеся на временном промежутке извлечения ионов из камеры ионизации (~ 10 мкс). Еще одной примечательно особенностью являются ионы $C_6H_3Cl_2NH_2$ ($m/z = 161$), наблюдаемые при энергии электронов в зондирующем пучке 0.2 эВ. Единственной его структурой, обладающей достаточно низким порогом появления, является нековалентная структура, показанная на рис. 5 вверху. Она также легко может возникнуть при диссоциации ОМИ, имеющих структуру St3.

Таким образом, методом спектроскопии ДЗЭ зарегистрированы долгоживущие (2800 мкс при тепловой энергии захваченного электрона) ОМИ триклокарбана. Расчеты методом CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) позволили выдвинуть предположение, что стабилизация ОМИ путем перераспределения избыточной внутренней энергии приводит к образованию нековалентной структуры ОМИ, в которой атом хлора координируется с двумя атомами водорода, входящими в структурный эле-

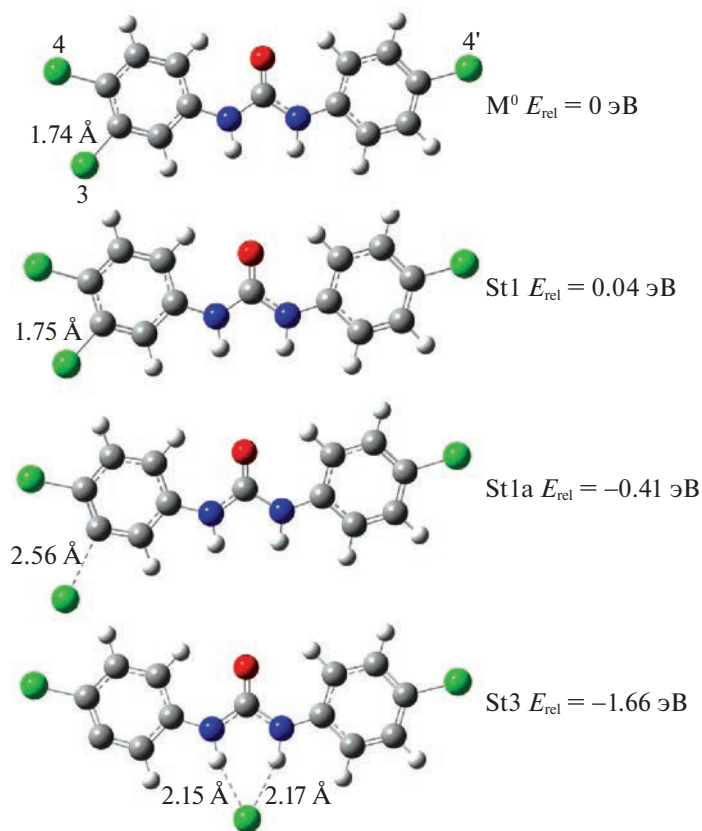


Рис. 4. Схема трансформации геометрии молекулярных ионов от момента образования к наиболее стабильной структуре St3; E_{rel} означает относительную энергию, отсчитанную от энергии нейтральной молекулы (величина EA_d с противоположным знаком).

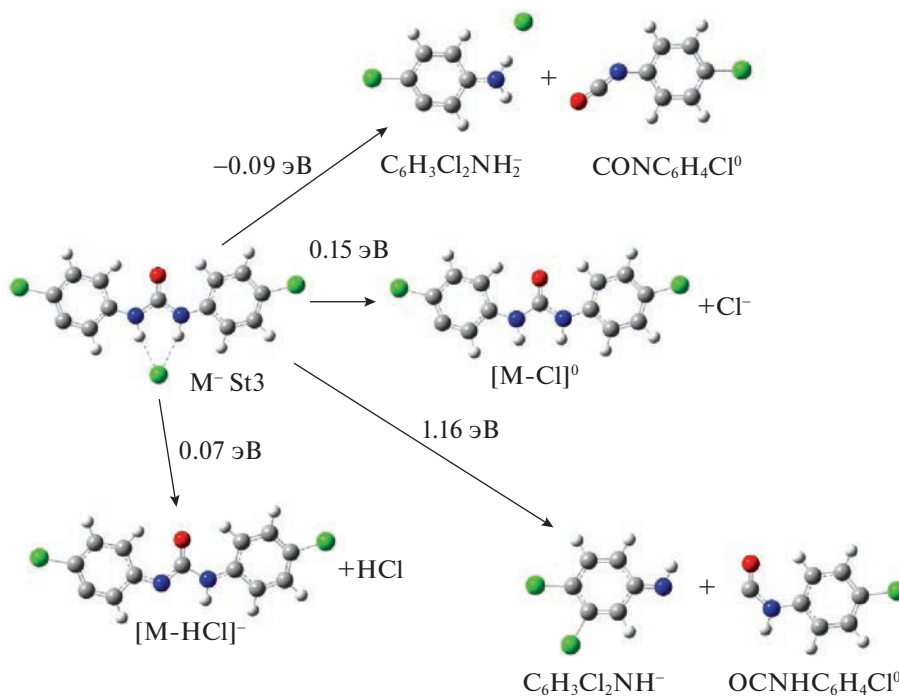


Рис. 5. Схема наиболее энергетически выгодных путей диссоциации ОМИ для интенсивных каналов распада.

мент мочевины в составе молекулы триклокарбана. Структуры наиболее интенсивно образующихся по механизму ДЗЭ фрагментов естественным образом объясняются, если предположить, что они происходят при диссоциации данного нековалентного состояния ОМИ.

Наблюдение долгоживущих ОМИ триклокарбана, способных удерживать захваченный электрон тепловой энергии в миллисекундном диапазоне, является наиболее существенным отличием от случая триклозана, в спектрах ДЗЭ которого не наблюдаются ОМИ, несмотря на то, что молекулы данных соединений обладают схожей структурой низколежащих вакантных молекулярных орбиталей. Для обоих соединений расчеты методом V3LYP/6-31G(d) предсказывают, что нижняя вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) расположена близко к нулевой энергии, но в несвязанной области энергий ОМИ, тогда как величина адиабатического сродства находится около 1 эВ, что подразумевает близкие времена удержания электрона в ОМИ, образованных при тепловой энергии, т.е. захватом на НВМО по механизму колебательного резонанса Фешбаха. При этом можно предложить лишь одно объяснение отсутствия долгоживущих ОМИ в спектре триклозана: быстрая, за времена менее 17 мкс [9], диссоциация с выбросом из ОМИ нейтральной молекулы HCl — основной канал последовательного распада ОМИ триклозана, что стимулируется возбуждением внутренних вращений и приводит к образованию новых связей в продуктах распада.

В случае же триклокарбана, несмотря на наличие большего количества внутренних вращательных степеней свободы, наиболее интенсивные распады не приводят к образованию дополнительных связей в продуктах диссоциации ОМИ, что, в первую очередь, обусловлено наличием структурного элемента мочевины, отсутствующего в молекуле триклозана, препятствующего сближению структурных групп молекулы на расстояния, допускающие образование ковалентной связи. Одновременно возникает вопрос: могут ли внутренние вращения, возбуждаемые в молекуле триклокарбана при захвате электронов, привести к наиболее выгодной структуре ОМИ, либо наиболее вероятным путем, приводящим к этой структуре, является “роуминг” атома хлора в ОМИ? Ответ на данный вопрос может быть получен только с помощью квантово-химических расчетов возможных путей трансформации геометрии ОМИ, сопровождаемой перераспределением избыточной внутренней энергии, возникающей при захвате электрона, что требует дополнительного исследования расчетными методами.

В завершение укажем, что дехлорированные радикалы эффективно образуются при ДЗЭ молекулами триклокарбана в качестве нейтрального

осколка интенсивного фрагментарного аниона Cl^- ($m/z = 35$). Наиболее стабильные из них, соответствующие отрыву аниона хлора в положении 3 дважды хлорзамещенного кольца, имеют сродство к нейтральному атому Н равное 5.2 эВ, согласно расчетам методом V3LYP/6-31+G(d). Данное значение существенно превышает указанное Грегори пороговое значение сродства радикала к нейтральному атому водорода, равное 3.99 эВ [2], выше которого радикал считается активным и способен разрушать биологические мембраны путем инициирования цепной реакции окисления липидного слоя. Следовательно, токсический эффект триклокарбана вполне описывается на молекулярном уровне в рамках вышеупомянутого механизма. Радикалы же, образующиеся по другим каналам диссоциативного распада ОМИ триклокарбана, наблюдаются с малой интенсивностью и при высокой энергии захваченного электрона (см. рис. 2 и табл. 1), что делает их активность по механизму Грегори в биологических процессах пренебрежимо малой.

Исследования ДЗЭ молекулами триклокарбана, включая “роуминг” атома хлора в ОМИ, проведены при поддержке РНФ, грант № 19-13-00021-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yun H., Liang B., Kong D., Li X., Wang A. // J. of Hazardous Materials. 2020. V. 387. P. 121944.
2. Gregory N.L. // Nature. 1966. V. 212. P. 1460.
3. Recknagel R.O., Glende Jr, E.A., Dolak J.A., Waller R.L. // Pharmacology & therapeutics. 1989. V. 43. P. 139.
4. Schulz G.J. // Reviews of Modern Physics. 1973. V. 45.3. P. 423.
5. Christophorou L.G. // Electron-molecule interactions and their applications. Orlando: Academic Press, 1984.
6. Illenberger E., Momigny J. // Gaseous molecular ions. An introduction to elementary processes induced by ionization. Steinkopff Verlag Darmstadt. New York: Springer-Verlag, 1992.
7. Pshenichnyuk S.A., Komolov A.S. // The J. of Phys. Chem.B. 2017. V. 121. P. 749.
8. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F., Komolov A.S. // Ibid. 2016. V. 120. P. 12098.
9. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Asfandiarov N.L. et al. // Phys. Rev. Research. 2020. V. 2. P. 012030(R).
10. Beynon J.H. Mass Spectrometry and Its Application to Organic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1960.
11. Kassem S., van Leeuwen T., Lubbe A.S. et al. // Chemical Society Reviews. 2017. V. 46. P. 2592.
12. Baroncini M., Silvi S., Credi A. // Chemical reviews. 2019. V. 120. P. 200.
13. Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Kukhta A.V. // Physical Review A. 2012. V. 86. P. 052710.
14. Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L. // Phys.Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 16150.

15. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
16. *Пишеничнюк С.А., Асфандияров Н.Л., Воробьев А.С., Матейчик Ш.* // УФН. 2022. Т. 192. С. 177.
17. *Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 917.
18. *Modelli A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 2923.
19. *Scheer A.M., Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 17751.
20. *Burrow P.D., Gallup G.A., Modelli A.* // J. Phys. Chem. A. 200. V. 112. P. 4106.
21. *Илленбергер Е., Смирнов Б.М.* // УФН. 1998. Т. 168. С. 731.
22. *Vorob'ev A.S., Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Nafikova E.P.* // Tech. Phys. 2014. V. 59. P. 1277.
23. *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S. et al.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2014. V. 28. P. 1580.
24. *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S. et al.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2015. V. 29. P. 910.
25. *Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А.* // УФН. 2012. Т. 182. С. 1047.
26. *Chen E.S., Chen E.C.M.* Rapid Commun Mass Spectrom. 2018. V. 32. P. 604.
27. *Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Pshenichnyuk S.A., et al.* // J. Chem. Phys. (2021). V. 155. P. 244302.
28. *Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Safronov A.M. et al.* // Technical Physics, 2022. V. 67. P. 1425.
29. *Burrow P.D., Modelli A., Jordan K.D.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 132. P. 441.

ДИКАТИОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С ЛИНКЕРОМ ЭФИРНОЙ ПРИРОДЫ

© 2023 г. В. Г. Красовский^{а,*}, Г. И. Капустин^а, Л. М. Глухов^а, Е. А. Черникова^а, Л. М. Кустов^{а,б}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

*e-mail: miyusha@mail.ru

Поступила в редакцию 07.04.2023 г.

После доработки 07.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Синтезированы бис(трифторметилсульфонил)имидные дикатионные ионные жидкости с линкером эфирной природы между катионами имидазолия. Изучена их термическая стабильность, измерены температуры плавления, вязкость и летучесть в вакууме. Проведен сравнительный анализ свойств синтезированных ионных жидкостей с линкерами эфирной природы со свойствами ионных жидкостей аналогичной структуры, но с линкерами полиметиленовой природы.

Ключевые слова: дикатионные ионные жидкости, эфирный линкер, замещенный имидазол, летучесть в вакууме, термостойкость, вязкость

DOI: 10.31857/S0044453723090108, EDN: XKFZEM

Высокая полярность, незначительная летучесть, высокая термическая стабильность, высокая ионная проводимость, низкая температура плавления и возможность направленного дизайна структур — целый ряд особенностей, обеспечивающих большой интерес к ионным жидкостям [1–3]. Ионные жидкости (ИЖ) считаются уникальными растворителями в органическом синтезе [4], катализе [5], электрохимии [6, 7], разделении металлов [8, 9] и газов [10], переработке биомассы [11], трибологии [12] и устройствах накопления и хранения энергии [13, 14]. Интенсивно ведутся исследования применения ИЖ в медицине, в частности для лабораторной диагностики и доставки лекарственных препаратов [15–17]. В настоящее время ИЖ уже используются для утилизации пластиков [18], переработки хитина [19] и очистки нефти [20–23]. Ионные жидкости нашли свое применение в таких актуальных областях “зеленых” технологий, как утилизация CO₂ [24, 25] и хранение водорода [26, 27]. Из-за огромного числа возможных вариантов сочетаний катионов и анионов ИЖ, интенсивно развивается область направленного дизайна структур ИЖ и прогнозирования их свойств [28–30]. Прогнозируется значительный рост размера рынка ионных жидкостей в ближайшие годы. Ожидается, что к 2030 году доходы мирового рынка ионных жидко-

стей увеличатся на 7117 миллионов долларов США, а среднегодовой темп роста составит 18.2% в период с 2022 по 2030 год [31].

Дикатионные имидазолиевые ИЖ отличаются от монокатионных ИЖ аналогичной структуры ярко выраженными специфическими свойствами — большей термостойкостью [32, 33] и электрохимической стабильностью [34, 35], меньшей летучестью [36, 37] и токсичностью [38]. Введение в структуру ИЖ второй пары ионов приводит также к увеличению вязкости и повышению температуры плавления/стеклования [39, 40].

Настоящая статья посвящена синтезу и исследованию свойств дикатионных ИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом (Tf₂N[−]) на основе замещенных имидазолов, отличающихся различной способностью их катионов участвовать в межмолекулярных взаимодействиях, и оценке влияния на их свойства алкоксиалкильных (эфирных) линкеров различной длины (рис. 1). Обсуждение свойств дикатионных ИЖ с эфирным линкером проводили, сопоставляя экспериментальные данные для дикатионных ИЖ с эфирными линкерами с данными для ИЖ аналогичного строения, но с полиметиленовыми линкерами.

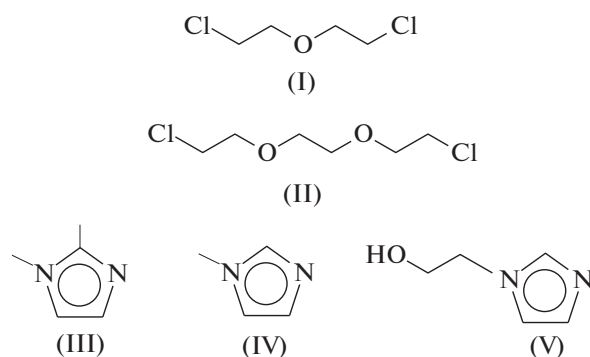


Рис. 1. Производные имидазола и простые дигалоген-эфиры, используемые в синтезе ИЖ 1–6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы, приборы и реактивы

^1H и ^{13}C ЯМР-спектры измеряли на ЯМР-спектрометре Bruker AM-300. Термогравиметрический анализ проводили на приборе Derivatograph-C (МОМ, Венгрия) в атмосфере аргона при скорости нагревания 10 K min^{-1} (масса образцов $\sim 20\text{ мг}$). Температуру стеклования определяли методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC-822e (Меттлер-Толедо, Швейцария) в интервале температур от -100 до 100°C при скорости нагревания образцов 10 K min^{-1} в атмосфере аргона. ИК-спектры на отражение измеряли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS50 с встроенной приставкой НПВО (ATR, кристалл — алмаз), на пропускание — на ИК-Фурье спектрометре Nicolet Protégé 460. Условия измерения ИК-спектров: разрешение — 4 см^{-1} , число сканирований — 32. Измерение кинематической вязкости проводили с помощью вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0.8 мм . Вискозиметр калибровали при 25°C с использованием этиленгликоля (Aldrich, 99.8%, содержание воды $<0.01\%$) в качестве эталонной жидкости. Оценку летучести ИЖ в вакууме проводили с использованием кварцевых спиральных весов Мак-Бена. Образец ИЖ ($\sim 0.2\text{ г}$) помещали в кварцевую чашечку, закрепленную на подвижном конце спирали весов. Площадь поверхности жидкости составляла 1.7 см^2 . Гильза с образцом помещалась в термостатируемый алюминиевый блок. Растяжение спирали определяли по изменению положения реперов с помощью катетометра КМ-8 с точностью $\pm 0.02\text{ мм}$. Используемая спираль имела чувствительность 0.3709 мм/мг . Вакуумирование установки осуществлялось при помощи диффузионного насоса. Перед измерениями образцы подвергались сушке до постоянного веса ($\sim 15\text{ ч}$) в вакууме не менее $10^{-4}\text{ мм рт. ст.}$ при 100°C непосредственно в установке.

1-Метилимидазол (99%), 1,2-диметилимидазол (98%), N-(2-гидроксиэтил)имидазол, 2,2'-дихлордиэтиловый эфир (99%), 1,2-бис(2-хлорэтокси)этан (97%), бис(трифторметилсульфонил)имид лития (99%) были приобретены у фирм Fluorogchem, Acros и Sigma-Aldrich. Производные имидазола предварительно перегоняли в вакууме и сушили азеотропной отгонкой абсолютированного ацетонитрила непосредственно перед синтезом. Все используемые в синтезе органические растворители предварительно были абсолютированы над CaH_2 и перегнаны.

Общая методика синтеза дикатионных ионных жидкостей

Кватернизация замещенных имидазолов симметричными дигалогенэфирами. Кватернизацию алкилзамещенного имидазола дигалогенэфирами (2,2'-дихлордиэтиловый эфир и 1,2-бис(2-хлорэтокси)этан) проводили в ацетонитриле (50%-ный раствор) при стехиометрическом соотношении (2:1) исходных реагентов в течение 72 ч при температуре кипения растворителя. Затем ацетонитрил отогнали в вакууме, а полученный кристаллический осадок хлорида имидазолия промыли толуолом и высушили в вакууме.

Анионный обмен. К полученной на первой стадии соли прибавили 30% водный раствор LiNTf_2 , взятый с 10% избытком. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч на магнитной мешалке. Полученную ИЖ экстрагировали дихлорметаном, после чего органическую фазу промывали водой до отрицательной реакции промывных вод на хлорид-анион с нитратом серебра. Удаление воды из полученной ИЖ проводили путем азеотропной отгонки абсолютированного дихлорметана (100 мл/1 г ИЖ) в среде аргона. Затем полученные ИЖ сушили в вакууме при 60°C в течение 3 часов.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 2,2'-бис(1,2-диметилимидазолий-3-ил)этилового эфира (1). Выход 93%. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , 300.13 МГц); δ , м.д.: 2.54 с (6H, CH_3), 3.72 м (4H, OCH_2), 3.76 с (6H, CH_3), 4.29 м (4H, NCH_2), 7.51 м (2H, $=\text{CH}$), 7.59 м (2H, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6 , 75.47 МГц); δ , м.д.: 9.66, 35.13, 47.81, 68.65, 113.46, 117.80, 122.06, 122.52, 126.41, 145.12. ИК-спектр (ATR, см^{-1}): 3186, 3153, 3099, 2964, 2918, 2887, 1593, 1543, 1462, 1417, 1346, 1334, 1225, 1170, 1135, 1099, 1076, 1048, 924, 760, 738, 719, 669, 656, 612, 567. Брутто-формула $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4$, молекулярная масса 824.66. Вычислено, мас. %: C 26.22, H 2.93, N 10.19, F 27.65, S 15.55. Найдено, мас. %: C 26.11, H 3.01, N 10.10, F 27.67, S 15.51.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 2,2'-бис(1-метилимидазолий-3-ил)этилового эфира (2). Вы-

ход 96%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300.13 МГц); δ , м.д.: 3.76 м (4Н, OCH_2), 3.86 с (6Н, CH_3), 4.35 м (4Н, NCH_2), 7.64 м (2Н, $=\text{CH}$), 7.66 м (2Н, $=\text{CH}$), 9.01 с (2Н, NCHN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 75.47 МГц); δ , м.д.: 36.14, 49.06, 68.46, 113.52, 117.78, 122.05, 123.09, 123.70, 126.31, 137.23. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см^{-1}): 3161, 3124, 2968, 2885, 1567, 1453, 1352, 1192, 1136, 1058, 840, 790, 741, 653, 616, 571, 511. Брутто-формула $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4$, молекулярная масса 796.61. Вычислено, мас. %: С 24.12, Н 2.53, N 10.55, F 28.62, S 16.10. Найдено, мас. %: С 24.08, Н 2.59, N 10.47, F 28.60, S 16.05.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 2,2'-бис[1-(2-гидроксиэтил)-2-метилимидазолий-3-ил]этилового эфира (3). Выход 83%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300.13 МГц); δ , м.д.: 3.78 м (8Н, OCH_2), 4.23 м (4Н, NCH_2), 4.37 м (4Н, NCH_2), 5.19 м (2Н, OH), 7.64 м (2Н, $=\text{CH}$), 7.70 м (2Н, $=\text{CH}$), 9.05 с (2Н, NCHN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 75.47 МГц); δ , м.д.: 49.08, 52.12, 59.66, 68.53, 113.53, 117.79, 122.06, 122.93, 126.32, 137.06. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см^{-1}): 3543, 3156, 3119, 2964, 2890, 1567, 1449, 1352, 1198, 1139, 1057, 920, 843, 791, 763, 741, 655, 617, 572, 512. Брутто-формула $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{11}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4$, молекулярная масса 856.66. Вычислено, мас. %: С 25.24, Н 2.82, N 9.81, F 26.61, S 14.97. Найдено, мас. %: С 25.11, Н 2.89, N 9.76, F 26.64, S 14.93.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 1,2-бис[2-(1,2-диметилимидазолий-3-ил)этокси]этана (4). Выход 94%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300.13 МГц); δ , м.д.: 2.67 м (6Н, SCH_3), 3.51 с (4Н, OCH_2), 3.70 м (4Н, OCH_2), 3.77 с (6Н, NCH_3), 4.30 м (4Н, NCH_2), 7.57 м (2Н, $=\text{CH}$), 7.61 м (2Н, $=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 75.47 МГц); δ , м.д.: 9.73, 35.15, 48.04, 68.90, 70.00, 113.87, 117.80, 121.68, 122.07, 122.65, 126.32, 145.26. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см^{-1}): 3188, 3152, 3095, 3031, 2960, 2908, 2879, 1592, 1540, 1519, 1455, 1422, 1352, 1199, 1138, 1056, 928, 831, 790, 741, 669, 617, 571, 512. Брутто-формула $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4$, молекулярная масса 868.72. Вычислено, мас. %: С 27.65, Н 3.25, N 9.68, F 26.24, S 14.76. Найдено, мас. %: С 27.55, Н 3.32, N 9.61, F 26.21, S 14.73.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 1,2-бис[2-(1-метилимидазолий-3-ил)этокси]этана (5). Выход 91%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300.13 МГц); δ , м.д.: 3.55 с (4Н, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.75 м (4Н, OCH_2), 3.87 с (6Н, NCH_3), 4.34 м (4Н, NCH_2), 7.67 м (4Н, $=\text{CH}$), 9.05 с (2Н, NCHN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 75.47 МГц); δ , м.д.: 36.11, 49.21, 68.58, 69.81, 113.53, 117.79, 122.05, 123.06, 123.78, 126.32, 137.20. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см^{-1}): 3160, 3123, 2964, 2923, 2880, 1575, 1454, 1430, 1352, 1193, 1137, 928, 833, 790, 762, 741, 704, 653, 617, 571,

511. Брутто-формула $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4$, молекулярная масса 840.66. Вычислено, мас. %: С 25.72, Н 2.88, N 10.00, F 27.12, S 15.25. Найдено, мас. %: С 25.63, Н 2.98, N 9.65, F 27.10, S 15.27.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 1,2-бис[2-(1-(2-гидроксиэтил)имидазолий-3-ил)этокси]этана (6). Выход ИЖ 6 составил 85%. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300.13 МГц); δ , м.д.: 3.55 с (4Н, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.76 м (8Н, OCH_2), 4.24 м (4Н, NCH_2), 4.35 м (4Н, NCH_2), 5.18 м (2Н, OH), 7.74 м (4Н, $=\text{CH}$), 9.07 с (2Н, NCHN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 75.47 МГц); δ , м.д.: 49.21, 52.12, 59.68, 68.57, 69.86, 113.52, 117.80, 122.06, 122.90, 126.32, 137.02. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см^{-1}): 3537, 3155, 3118, 3095, 3022, 2964, 2934, 2886, 1616, 1566, 1469, 1450, 1406, 1352, 1329, 1230, 1196, 1138, 1057, 935, 873, 833, 791, 763, 741, 692, 655, 617, 602, 571, 511. Брутто-формула $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4$, молекулярная масса 900.72. Вычислено, мас. %: С 26.67, Н 3.13, N 9.33, F 25.31, S 14.24. Найдено, мас. %: С 26.59, Н 3.22, N 9.28, F 25.33, S 14.22.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор объектов исследования обусловлен высокой термостойкостью катионов имидазолия и Tf_2N -анионов [41], а также низкой вязкостью ИЖ с фторированными анионами [39]. Различные заместители в катионах имидазолия приводят к различной способности катионов ИЖ к межмолекулярному взаимодействию. Катионы ИЖ на основе 1-метилимидазола (рис. 1, IV) способны к образованию водородных связей из-за наличия сравнительно подвижного атома водорода в положении 2 катиона имидазолия [42]. Введение в катион имидазолия 2-гидроксиэтильного заместителя (рис. 1, V) приводит к возможности дополнительного межмолекулярного взаимодействия с образованием водородных связей при участии OH -групп. Для катионов на основе 1,2-диметилимидазола (рис. 1, III) не характерно образование водородных связей.

Дикатионные ИЖ 1–6 (табл. 1) были синтезированы в две стадии (схема 1). На первом этапе замещенный имидазол кватернизовали дихлоралкановым эфиром в ацетонитриле при кипении реакционной смеси. Затем из полученных дихлоридов путем ионного обмена с бис(трифторметилсульфонил)имидом лития в водном растворе были получены соответствующие гидрофобные дикатионные ИЖ, обладающие низкой растворимостью в воде.

Агрегатное состояние ИЖ. Как уже отмечалось, переход от монокатионных ИЖ к дикатионным ионным жидкостям, т.е. введение в структуру ИЖ второй ионной пары, значительно повышает их склонность к кристаллизации. С целью получения имидазолиевых дикатионных ИЖ, ха-

Таблица 1. Структура дикатионных ИЖ с алкоксиалкильными линкерами

ИЖ	Структура катиона*
1	
2	
3	
4	
5	
6	

* Анион $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

рактизирующихся низкой температурой плавления, обычно используют объемные анионы с делокализованным зарядом, в частности, используемый в настоящей работе Tf_2N^- анион. В табл. 2 представлены результаты исследования синтезированных ИЖ 1–6 методом ДСК. Следует отметить, что из всех исследованных в данной работе ионных жидкостей, только ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола (1) является кристаллической при комнатной температуре ($T_{\text{пл}} = 72^\circ\text{C}$). ИЖ 2–

6 представляют собой вязкие жидкости. Это отличие ИЖ 1 объясняется небольшой длиной линкера, а также дополнительными стерическими затруднениями, обусловленными наличием метильной группы в положении 2 катионов имидазолия, препятствующей внутримолекулярному вращению. ИЖ 2, отличающаяся отсутствием заместителя в положении 2, характеризуется $T_{\text{стекл}} = -53^\circ\text{C}$ (табл. 2). Несколько большая температура стеклования ИЖ 3 (-48°C) объясняется присутствием в катионе имидазолия заместителя

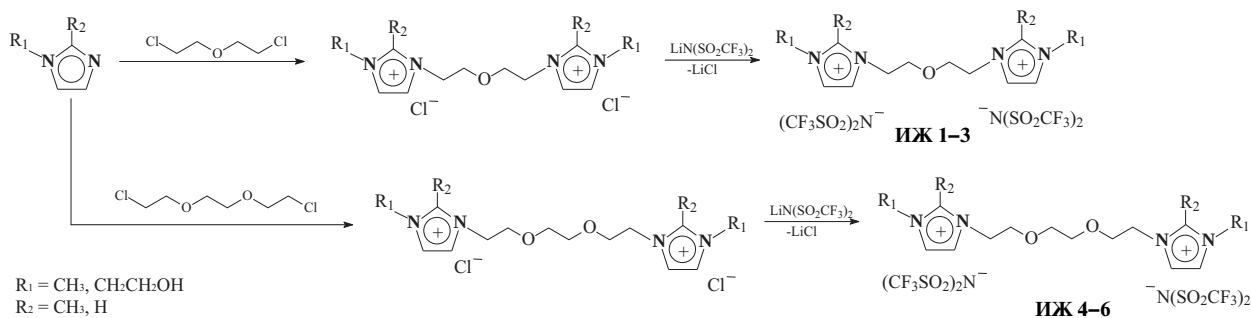


Схема 1. Синтез дикатионных ионных жидкостей с эфирным линкером.

Таблица 2. Теплофизические свойства и вязкость (η) дикатионных жидкостей с алкоксиалкильным линкером

ИЖ	$T_{\text{дестр}}(5\%)*, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{стекл}}, ^\circ\text{C}$	$\eta_{30^\circ\text{C}}, \text{сСт}$
1	450	72**	—
2	426	−53	321
3	415	−48	598
4	435	−54	397
5	423	−58	204
6	424	−52	420

* ТГА, аргон.

** $T_{\text{пл}}$.

с ОН-группой, обуславливающего дополнительные межмолекулярное взаимодействие (образование водородных связей) между катионами ИЖ. Увеличение длины линкера (рис. 1, I и II) приводит к снижению температуры стеклования дикатионных ИЖ. Ионная жидкость **4** на основе 1,2-диметилимидазола теряет способность кристаллизоваться и характеризуется $T_{\text{стекл}} = -54^\circ\text{C}$. Температура стеклования ИЖ **5** и **6** при переходе к более длинному линкеру снижается на $\sim 5^\circ\text{C}$ (табл. 2).

Данные по температурам стеклования $T_{\text{стекл}}$, полученные нами, согласуются с данными, представленными в работе [43]. Для ионных жидкостей, аналогичных по строению ИЖ **2** и **5**, приведены температуры стеклования -49 и -52°C соответственно.

Сопоставление данных для ИЖ с линкером эфирной природы (табл. 2) с данными для дикатионных ИЖ аналогичного строения с полиметиленовыми линкерами (табл. 3 и 4 [44]) показывает, что природа линкера слабо влияет на температуру плавления/стеклования дикатионных ИЖ. Имидазолиевые дикатионные ИЖ, находящиеся при комнатной температуре в жидком агрегатном состоянии (табл. 2 и 4), независимо от природы линкера характеризуются $T_{\text{стекл}}$ в интервале от -60 до -45°C . Полученные данные объясняются высокой подвижностью связей С—С и С—О [45]. Однако, $T_{\text{стекл}}$ для всех ИЖ с алкоксиалкильным линкером на несколько градусов выше $T_{\text{стекл}}$ аналогичных ИЖ с полиметиленовым линкером, хотя потенциальный барьер внутреннего вращения связи С—О в два раза барьера ниже для связи С—С ($\text{CH}_3\text{—OH} - 1.07$ ккал/моль, $\text{CH}_3\text{—CH}_3 - 2.9$ ккал/моль [45]). Небольшое повышение $T_{\text{стекл}}$ для ИЖ с линкером эфирной природы объясняется большей полярностью эфирной связи С—О и возникновением дополнительного относительно слабого межмолекулярного взаимо-

Таблица 3. Структура дикатионных жидкостей с полиметиленовым линкером [44]

ИЖ	Структура катиона*
7	
8	
9	
10	
11	
12	

* Анион $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

Таблица 4. Теплофизические свойства и кинематическая вязкость дикатионных жидкостей с полиметиленовым линкером [44]

ИЖ	$T_{\text{дестр}}(5\%)*, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{стекл}}, ^\circ\text{C}$	$\eta_{30^\circ\text{C}}, \text{сСт}$
7	439	77**	—
8	432	–56	304
9	415	–51	619
10	434	–44	894
11	424	–59	332
12	398	–63	562

* ТГА, аргон.

** $T_{\text{пл}}$.

действия, ограничивающего подвижность С–О связи в ИЖ 2–6.

ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола как с алкоксиалкильными (1, табл. 2), так и полиметиленовым линкером (7, табл. 4) являются кристаллическими при комнатной температуре, а температуры плавления ИЖ 1 и ИЖ 7 сопоставимы (72 и 77°С соответственно).

Таким образом, природа линкера (в рамках исследованных структур ИЖ) слабо влияет на агрегатное состояние дикатионных ИЖ.

Кинематическая вязкость. Синтезированные дикатионные ИЖ 2–6 с алкоксиалкильным линкером представляют собой при комнатной температуре вязкие жидкости (табл. 2). ИЖ на основе 1-метилимидазола ИЖ 2 отличается относительно невысокой вязкостью (321 сСт). Введение в структуру ИЖ гидроксиэтильных групп, способных к образованию водородных связей, приводит к повышению вязкости ИЖ 3 до 598 сСт. Увеличение длины эфирного линкера позволяет получить ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола с вязкостью менее 400 сСт (ИЖ 4). Увеличение длины линкера снижает вязкость ИЖ на основе 1-метилимидазола в 1.5 раза (до 204 сСт для ИЖ 5) и в 1.4 раза — для ионных жидкостей с гидроксиэтильными группами в катионе (до 420 сСт для ИЖ 6).

Значения кинематической вязкости дикатионных ИЖ 1–6 с линкерами эфирной природы оказываются значительно ниже значений вязкости ИЖ 7–12 аналогичной структуры с полиметиленовыми линкерами сопоставимой длины. Полученные данные можно объяснить лишь специфическими свойствами алкоксиалкильных линкеров. Если стеклообразное состояние вещества характеризуется колебаниями отдельных атомов или групп атомов относительно положения равновесия, то вязкость веществ определяется молекулярной или сегментальной подвижностью. Сегментальная подвижность, в свою очередь, зависит от гибкости фрагментов структуры вещества [46]. Для оценки гибкости и подвижно-

сти линкеров может выступать такая характеристика полимерных цепей, как сегмент Куна [47]. Для полиэтиленоксида сегмент Куна равен 9.71 Å, а для полиэтилена — 15.4 Å [48]. Сегмент Куна для структурных фрагментов $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ в 1.5 раза меньше аналогичной характеристики для структурных фрагментов $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$. Данные свидетельствуют о высокой гибкости алкоксиалкильного линкера по сравнению полиметиленовым линкером. Поэтому кинематическая вязкость дикатионных ИЖ 2–6 с линкером эфирной природы в 1.5–2.0 раза меньше вязкости ИЖ 8–12 аналогичной структуры, но с полиметиленовым линкером (табл. 2 и 4). Известно, что дополнительное межмолекулярное взаимодействие увеличивает вязкость вещества. Присутствие в структуре ИЖ алкоксиалкильных линкеров, атомы кислорода которых могут быть акцепторами водородных связей, должно было бы привести к увеличению их вязкости. Однако, полученные данные о низкой вязкости ИЖ с эфирным линкером свидетельствуют об относительной слабости подобного взаимодействия и его малом влиянии на сегментальную и молекулярную подвижность ИЖ. Увеличение длины эфирного линкера в структуре ИЖ приводит к значительному снижению их вязкости.

На рис. 2 представлены температурные зависимости вязкости дикатионных ИЖ с эфирными и полиметиленовыми линкерами. Характер уменьшения вязкости при повышении температуры для дикатионных ИЖ с алкоксиалкильным линкером аналогичен характеру изменения для дикатионных ИЖ с полиметиленовым линкером. При температурах выше 60°С для линкеров разной природы они практически совпадают. Измеренные зависимости вязкости от температуры хорошо аппроксимируются ($R^2 > 0.99$) уравнением Фогеля–Таммана–Фулчера $\ln \nu = b + a/(T - T_0)$, описывающим температурные зависимости вязкости расплавов стекол [49]. Рассчитанные константы уравнения Фогеля–Таммана–Фулчера для дикатионных ИЖ с линкерами эфирной природы представлены в табл. 5.

Стоит отметить, что значение динамической вязкости ИЖ 5 (562 сП при 30°С), представленное в работе [43], значительно отличается от измеренного нами значения кинематической вязкости 204 сСт, которое совпадает с динамической вязкостью, измеренной для ИЖ аналогичной структуры авторами работы [50] — 340 сП. Подобные различия объясняются, как правило, разными методами измерения вязкости и различной чистотой исследуемых ИЖ.

Аналогичное полученному нами уменьшение значений вязкости с увеличением длины эфирного линкера отмечено в работе [51, 52], хотя на основании данных, представленных в работе [43],

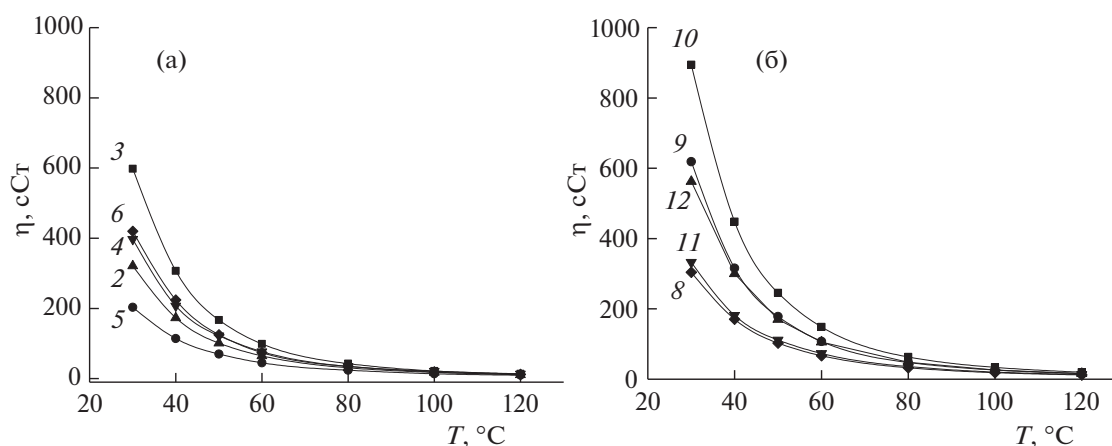


Рис. 2. Температурные зависимости кинематической вязкости ИЖ 2–6 с алкоксиалкильным линкером (а) и ИЖ 8–12 с полиметиленовыми линкерами (б).

можно говорить об отсутствии подобной зависимости.

Необходимо отметить еще одну особенность вязкостных свойств дикатионных ИЖ, представленных авторами работы [43]. Вязкости дикатионных ИЖ на основе 1-метилимидазола и 1,2-диметилимидазола с одинаковым эфирным линкером характеризуются значениями динамической вязкости 854 и 409 сП соответственно. Подобное различие в значениях вязкости очень трудно объяснить, так как известны экспериментальные данные и теоретические расчеты, показывающие, что вязкость ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола выше вязкости ИЖ аналогичного строения на основе 1-метилимидазола из-за конформационных особенностей 1,2-диметилимидазола [42].

Таким образом, природа линкера значительно влияет на вязкостные свойства дикатионных ИЖ. Введение в структуру линкера атомов кислорода снижает вязкость ИЖ в 1.5–2.0 раза.

Таблица 5. Константы уравнения Фогеля–Таммана–Фулчера для дикатионных ИЖ с линкером эфирной природы

ИЖ	Константы уравнения Фогеля–Таммана–Фулчера*		
	a	$-b$	T_0
2	832.2	1.731	192.2
3	910.3	1.972	194.6
4	751.1	1.329	200.5
5	584.2	0.893	209.2
6	811.6	1.692	198.4

* $\ln \nu = b + a/T - T_0$.

Термическая стойкость ИЖ. Известно, что катионы имидазолия, как и фторированные анионы, являются наиболее термостойкими структурными фрагментами ионных жидкостей [41]. Синтезированные дикатионные ИЖ 1–6 с линкером эфирной природы характеризуются $T_{\text{дестр}} (5\%)$ в интервале 415–460 °C (табл. 2). Наибольшей термостойкостью обладают ИЖ 1 и 4 на основе 1,2-диметилимидазолия – 450 °C и 435 °C. Присутствие метильной группы в положении 2 катиона имидазолия приводит к более однородному распределению электронной плотности в катионе имидазолия и к его более симметричной структуре, что приводит к увеличению вязкости, повышению температуры плавления и увеличению термостойкости ИЖ [41]. Снижение температуры термодеструкции ИЖ 2 и 5 на основе 1-метилимидазола на 24 °C и 12 °C соответственно, объясняется уменьшением стабильности структуры катиона имидазолия из-за наличия подвижного атома водорода в положении 2. Авторы [41] предполагают, что термическая деструкция ИЖ начинается именно с C(2)–H-связи в катионе имидазолия. Присутствие в структуре катиона гидроксиэтильных групп приводит к дальнейшему снижению $T_{\text{дестр}}$ (ИЖ 3, табл. 2). Влияние длины эфирного линкера на термическую устойчивость ИЖ заметно только для ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола. При переходе от короткого эфирного линкера к длинному $T_{\text{дестр}}$ снижается от 450 °C для ИЖ 1 до 435 °C для ИЖ 4 (табл. 2). Для ИЖ, полученных на основе 1-метилимидазола и 1-(2-гидроксиэтил)имидазола, влияние длины линкера на термостойкость снижается. Сопоставление данных по термической деструкции ИЖ 1–6 с эфирными линкерами (табл. 2) с $T_{\text{дестр}}$ дикатионных ИЖ аналогичной структуры, но с полиметиленовыми линкерами (ИЖ 7–8, табл. 4) показывает их практическое совпадение. Прак-

Таблица 6. Вязкость (η) и летучесть (α) дикатионных ИЖ с линкером эфирной природы и полиметиленовым линкером [44]

ИЖ	$\eta_{30^\circ\text{C}}$, сСт	$T_{\text{дестр}}(5\%)*$, °C	$\alpha_{220^\circ\text{C}}$, мг/(ч см ²)*
2	321	426	0.09
5	204	423	0.42
8	304	432	0.11
11	332	424	0.20

* Вакуум ~ 0.013 Па.

тически одинаковые значения $T_{\text{дестр}}$ дикатионных ИЖ с линкерами полиметиленовой и эфирной природы объясняются сопоставимыми значениями энергии С–С- и С–О-связей – 346–347 кДж/моль и 358 кДж/моль соответственно [53, 54]. Отсутствие значительных различий в термической устойчивости ИЖ с линкерами разной природы свидетельствуют о слабом влиянии присутствующих в линкерах атомов кислорода на процесс деструкции.

Установленная нами высокая термостойкость дикатионных ИЖ **1–6** ($>400^\circ$ даже для ОН-содержащих ИЖ) отмечена также в работах [43, 51].

Таким образом, природа линкера (в условиях эксперимента) практически не влияет на термическую устойчивость дикатионных ИЖ.

Летучесть. Низкая летучесть ИЖ определяется сильным (кулоновским) взаимодействием между катионами и анионами, входящими в состав ИЖ. Увеличение числа ионных пар в структуре ИЖ до двух снижает летучесть на два порядка [44, 55]. Введение полярных заместителей (например, ОН-групп) в структуру катиона приводит к возникновению дополнительного межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, к уменьшению летучести ИЖ [55, 56]. В данной работе динамическая характеристика летучести (скорость испарения ИЖ с единицы поверхности) для синтезированных ИЖ измерялась гравиметрическим методом с помощью весов Мак-Бена, предназначенных для исследования адсорбционных и абсорбционных процессов. Чувствительность применяемых микровесов позволяет зафиксировать снижение массы навески дикатионных ИЖ при заданной температуре в условиях динамического вакуума ($\sim 10^{-4}$ Торр) [57].

В табл. 6 представлены данные по летучести наиболее перспективных в прикладном плане дикатионных ИЖ, характеризующихся низкой вязкостью. К ним относятся ИЖ на основе 1-метилимидазола. И, хотя уменьшение вязкости свидетельствует о снижении межмолекулярного

взаимодействия и приводит к повышению летучести, ИЖ **2** и **5**, характеризуются низкой летучестью – <0.5 мг/(см² ч). Увеличение длины линкера приводит к уменьшению вязкости и увеличению летучести ИЖ в 1.5 раза – от 0.09 мг/(ч см²) для ИЖ **2** до 0.42 мг/(ч см²) для ИЖ **5** (табл. 6). Увеличение длины полиметиленового линкера повышает летучесть ИЖ на основе 1-метилимидазола (ИЖ **8** и **11**, табл. 6) почти в 2 раза, но приводит к увеличению вязкости на 10%. Подобные различия в свойствах дикатионных ИЖ с линкерами разной природы объясняются различной подвижностью (гибкостью) структурных фрагментов линкера. Стоит отметить, что температура термодеструкции дикатионных ИЖ на основе 1-метилимидазола, для которых оценена летучесть, практически не изменяется (табл. 6), поэтому, если термическая деструкция и вносит вклад в летучесть ИЖ, то величина ее незначительна.

Таким образом, природа линкера влияет на летучесть ИЖ. С увеличением длины эфирного линкера значительно уменьшается вязкость и увеличивается летучесть ИЖ.

ВЫВОДЫ

Синтезирован ряд дикатионных ИЖ с линкером эфирной природы разной длины на основе замещенных имидазолов, характеризующихся различной способностью к межмолекулярному взаимодействию, и исследованы их термофизические, реологические свойства и летучесть. Ионные жидкости с линкером эфирной природы отличаются от ИЖ аналогичной структуры, но полиметиленовым линкером более низкой вязкостью и повышенной летучестью. Природа линкера практически не влияет на $T_{\text{стекл}}$ и $T_{\text{дестр}}$ данных ИЖ. Увеличение длины эфирного линкера приводит к более выраженному проявлению названных специфических свойств дикатионных ИЖ на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaur G., Kumar H., Singla M. // J. Mol. Liq. 2022. V. 351. P. 118556. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118556>
2. Pei Y., Zhang Y., Ma J. et al. // Materials Today Nano. 2022. V. 17. 100159. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2021.100159>
3. Ivanov M. Yu., Surovtsev N. V., Fedin M. V. // Успехи химии. 2022. Т. 91. RCR5031
4. Tomar P., Jain D. // J. Adv. Sci. Res. 2022. V. 13. P. 1. <https://doi.org/10.55218/JASR.202213601>
5. Kazemi M., Shiri L. // J. Synth. Chem. 2022. V. 1. P. 1. <https://doi.org/10.22034/jsc.2022.149201>
6. Tiago G.A.O., Matias I.A.S., Ribeiro A.P. C. et al. // Molecules. 2020. V. 25. 5812. <https://doi.org/10.3390/molecules25245812>

7. Zheng Y., Wang D., Kaushik S. et al. // *EnergyChem*. 2022. V. 4. 100075.
<https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100075>
8. Yudaev P.A., Chistyakov E.M. // *ChemEngineering*. 2022. V. 6. P. 6.
<https://doi.org/10.3390/chemengineering6010006>
9. Mahanty B., Mohapatra P.K. // *Separation Science and Technology*. 2022. V. 57. P. 2792.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2022.2038204>
10. Friess K., Izak P., Karaszova M. et al. // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 97.
<https://doi.org/10.3390/membranes11020097>
11. Ocreto J.B., Chen W.-H., Rollon A.P. et al. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 445. 136733.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136733>
12. Ali M.K.A., Abdelkareem M.A.A., Chowdary K. et al. // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*. 2023. V. 237. P. 3.
<https://doi.org/10.1177/13506501221091133>
13. Piper S.L., Kar M., MacFarlane D.R. et al. // *Green Chem.* 2022. V. 24. P. 102.
<https://doi.org/10.1039/D1GC03420K>
14. Li D.-D., Ji X.-Y., Chen M. et al. // *J. Electrochem.* 2022. V. 28. 2219002.
<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2219002>
15. Verissimo N.V., Vicente F.A., de Oliveira R.C. et al. // *Biotechnology Advances*. 2022. V. 61. 108055.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.108055>
16. Lu B., Liu T., Wanga H. et al. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 351. 118643.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118643>
17. Ali K., Moshikur R., Goto M. et al. // *Pharmaceutical Research*. 2022. V. 39. P. 2335.
<https://doi.org/10.1007/s11095-022-03322-x>
18. Kamimura A., Kawamoto T., Fujii K. // *Chem. Rec.* 2023. e202200269.
<https://doi.org/10.1002/tcr.202200269>
19. Kadokawa J. // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. P. 3355.
<https://doi.org/10.1039/d2ma00101b>
20. Ben Salah H., Nancarrow P., Al-Othman A. // *Fuel*. 2021. V. 302. 121195.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121195>
21. Lal B., Qasim A., Shariff A. M. Ionic Liquids Usage in Oil and Gas Industry. Chapter in book: *Ionic Liquids in Flow Assurance*. Springer Briefs in Petroleum Geoscience & Engineering. Springer, Cham. 2021. 71 p.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-63753-8_1
22. Dong H., Wu Z., Li X., Guo X. et al. // *Energy Fuels*. 2022. V. 36. P. 6831.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01021>
23. Kharazi M., Saien J., Asadabadi S. // *Topics in Current Chemistry*. 2022. V. 380. 5.
<https://doi.org/10.1007/s41061-021-00362-6>
24. Zhang R., Ke Q., Zhang Z. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. 11401.
<https://doi.org/10.3390/ijms231911401>
25. Zhao H., Baker G.A. // *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2023. V. 16. 2149280.
<https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2149280>
26. Mishra D.K., Hussain R., Pugazhenth G. et al. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. V. 10. P. 6157.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00561>
27. Bilgiç G. Investigation of Boron-Based Ionic Liquids for Energy Applications. Chapter in book: *Characteristics and Applications of Boron*. 2022. 26 p.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.105970>
28. Paduszyński K., Kłebowski K., Krolikowska M. // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 344. 117631.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117631>
29. Rehman A., Zaini D.B., Lal B. // *Process Safety Progress*. 2022. V. 41. P. S141.
<https://doi.org/10.1002/prs.12349>
30. Bodo E. // *J. Phys. Chem. B*. 2022. V. 126. P. 3.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09476>
31. Ionic Liquid Market Size – Global Industry, Share, Analysis, Trends and Forecast 2022–2030 (<https://www.acumenresearchandconsulting.com/ionic-liquid-market>)
32. Bender C.R., Kuhn B.L., Farias C.A.A. et al. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2019. V. 30. P. 2199.
<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190114>
33. Xu C., Cheng Z. // *Processes*. 2021. V. 9. P. 337.
<https://doi.org/10.3390/pr9020337>
34. Chakraborty M., Barik S., Mahapatra A. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2021. V. 125. P. 13015.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07442>
35. Cai S., Tao C., Yao T. et al. // *Pet. PetroChem. Eng. J.* 2021. V. 5. 00028.
<https://doi.org/10.23880/ppej-16000288>
36. Chen Y., Han X., Liu Z. et al. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 366. 120336.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120336>
37. Lovelock K.R.J., Deyko A., Corfield J.-A. et al. // *ChemPhysChem*. 2009. V. 10. P. 337.
<https://doi.org/10.1002/cphc.200800690>
38. Montalbana M.G., Villoraa G., Licence P. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. V. 150. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.073>
39. Shiota H., Mandai T., Fukazawa H. et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 2453.
<https://doi.org/10.1021/je2000183>
40. Majhi D., Seth S., Sarkar M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. 7844.
<https://doi.org/10.1039/c7cp08630j>
41. Cao Y., Mu T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 8651.
<https://doi.org/10.1021/ie5009597>
42. Haddad B., Kiefer J., Brahim H. et al. // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. 1043.
<https://doi.org/10.3390/app8071043>
43. Jin C., Ye C., Phillips B.S. et al. // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 1529.
<https://doi.org/10.1039/B517888F>
44. Красовский В.Г., Канустин Г.И., Глухов Л.М. др. // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. С. 1031.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422070172>
45. Lowe J.P. Barriers to Internal Rotation about Single Bonds. Chapter in book: *Progress in Physical Organic Chemistry*. V. 6 (P. 1.) Edited by A. Streitwieser, Jr. R.

- W. Taft. John Wiley & Sons, Inc. 1968.
<https://doi.org/10.1002/9780470171851.ch1>
46. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 845.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419060207>
47. Flory P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wiley: New York 1969, 432 p. (ISBN 0-470-26495-0); reissued 1989 (ISBN 1-56990-019-1)
48. Everaers R., Karimi-Varzaneh H.A., Fleck F. et al. // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 1901.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02428>
49. Solution Chemistry Research Progress. Ed. D.V. Bostrelli, New York: Nova Science, 2011. 187 p.
50. Huang H.-C., Yen Y.-C., Chang J.-C. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 19160.
<https://doi.org/10.1039/C6TA08203C>
51. Zhang L., Zhang Z., Sun Y. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 16335.
<https://doi.org/10.1021/ie4022682>
52. Mei X., Yue Z., Ma Q. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 272. P. 1001.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.085>
53. Web Site Wired Chemist (https://www.wired-chemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html)
54. University of Texas. General Chemistry. Data and Tables. (<https://gchem.cm.utexas.edu/data/section2.php?target=bond-energies-table4.php>)
55. Красовский В.Г., Черникова Е.А., Глухов Л.М. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 1851.
56. Красовский В.Г., Черникова Е.А., Глухов Л.М. и др. // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2018. Т. 67. С. 1621.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2268-3>
57. Krasovskiy V.G., Kapustin G.I., Gorbatsevich O.B. et al. // Molecules. 2020. V. 25. 2949.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122949>

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР ^{13}C ЭКЗО-ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

© 2023 г. А. Р. Тулябаев^{a,*}, Л. М. Халилов^a

^aИнститут нефтехимии и катализа, Уфимский федеральный исследовательский центр,
Российская академия наук, Уфа, Россия

*e-mail: tulebeich@gmail.com

Поступила в редакцию 31.03.2023 г.

После доработки 31.03.2023 г.

Принята к публикации 04.04.2023 г.

В работе приводятся результаты квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР ^{13}C ряда экзо-производных фуллерена C_{60} , полученные с использованием гибридных функционалов в сочетании с базисными наборами Попла, корреляционно-согласованными базисными наборами Данинга и валентно-расщепленного базисного набора def2-TZVP с учетом влияния растворителя (модель поляризационного континуума). Дается количественная оценка взаимосвязи между теоретическими и экспериментальными химическими сдвигами (ХС) ЯМР ^{13}C с целью подбора комбинации функционал/базисный набор. Установлено, что наилучшую сходимость с экспериментальными данными при моделировании ХС ЯМР ^{13}C для sp^3 -фуллереновых углеродных атомов производных C_{60} имеет комбинация CAM-B3LYP/6-31G и M06L/6-31G, а для sp^2 -углеродных атомов – X3LYP/6-31G и CAM-B3LYP/6-31G(d).

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , ЯМР, теория функционала плотности, базисный набор, средняя ошибка

DOI: 10.31857/S004445372309025X, **EDN:** XPRCMG

Способность фуллерена C_{60} вступать в реакции радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения привело к формированию нового класса органических соединений. Для идентификации структуры производных фуллерена C_{60} используется арсенал физико-химических методов, среди которых наибольшей информативностью обладает спектроскопия ЯМР на ядрах углерода-13. По числу, интенсивности и положению сигналов sp^2 -фуллереновых углеродных атомов в спектрах ЯМР ^{13}C может быть установлена симметрия производных фуллерена C_{60} , тип присоединения и, в некоторых случаях, положение присоединенных фрагментов на фуллереновой сфере. Несмотря на высокую информативность данного метода в химии фуллерена C_{60} , все же имеются некоторые его ограничения. Одним из таких ограничений является затруднение при различении одного региоизомера от другого в случае двух и более фрагментов, присоединенных к фуллереновой сфере, что весьма важно для установления региоизомерного состава производных C_{60} . Для решения данной проблемы, к примеру, может быть использована УФ-спектроскопия, круговой дихроизм и последовательность хроматографического элюирования, а также квантово-химические расчеты.

В предыдущих работах предпринимались не-систематические попытки расчета химических сдвигов (ХС) ЯМР ^{13}C некоторых производных фуллерена C_{60} [1–3], фуллерена C_{70} без присоединенных фрагментов [4] и высших фуллеренов [5–7]. Нами ранее были проведены систематические квантово-химические расчеты ХС ЯМР ^{13}C тестовых фуллереновых производных с использованием широкого круга гибридных функционалов и базисных наборов [8, 9]. Однако мы не учли тот факт, что предложенный нами квантово-химический метод (X3LYP/6-31G) дает большие отклонения (2–5 м.д.) от экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для sp^2 -фуллереновых углеродных атомов в α -позиции (C-2, C-5, C-8 и C-10 на диаграмме Шлегеля, рис. 1) и β -позиции (C-6, C-7, C-11 и C-12) по отношению к sp^3 -атомам (C-1 и C-9), связанным с присоединенным фрагментом.

То же самое относится и к C-1 и C-9 углеродным атомам в sp^3 -гибридизации (средняя абсолютная ошибка составляла 5–10 м.д.). ХС ЯМР ^{13}C перечисленных групп углеродных атомов могут служить, как мы предполагаем, своего рода маркером для различения региоизомерных аддуктов фуллерена C_{60} , поскольку именно эти углеродные атомы чувствительны к влиянию при-

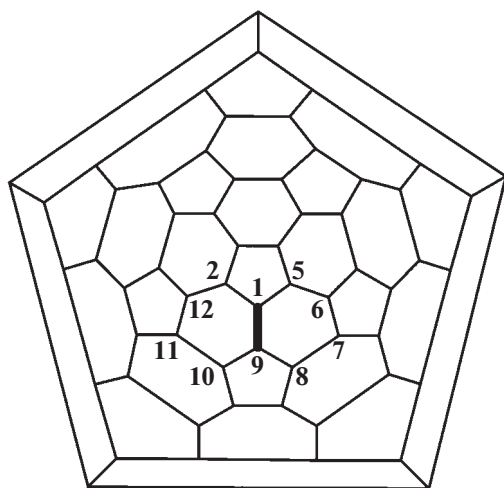


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля с номерами атомов углерода. Жирной чертой показана С—С-связь между атомами углерода в sp^3 -гибридизации (С-1 и С-9).

соединенных фрагментов на фуллереновый остов в наибольшей степени. По этой причине необходимо подобрать такой квантово-химический метод для расчета ХС ЯМР ^{13}C , который бы давал наименьшую ошибку для данных групп атомов углерода производных фуллерена C_{60} . К тому же, в наших предыдущих работах не было еще учтено влияние растворителя при расчетах ХС ЯМР ^{13}C фуллереновых производных C_{60} .

В связи с этим, целью настоящей работы является количественная оценка взаимосвязи между теоретическими и экспериментальными значениями ХС ЯМР ^{13}C фуллереновых производных **1–4** (рис. 2) с учетом влияния растворителя.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Оптимизация геометрических параметров и расчет матрицы Гесса соединений **1–4** выполнялись с помощью программы Gaussian 09 [10] с использованием метода M062X в комбинации с базисным набором 6-31G(d,p) в газовой фазе. ХС ЯМР ^{13}C фуллереновых производных **1–4** рассчитывались с использованием метода GIAO и гибридных функционалов X3LYP, CAM-B3LYP, M06L, OPBE, wB97X в сочетании с базисными наборами Попла, Даннинга и def2-TZVP относительно тетраметилсилана, константы экранирования которого рассчитывались с использованием тех же методов. Для учета влияния растворителя (CHCl_3), ХС ЯМР ^{13}C соединений **1–4** рассчитывались в рамках модели поляризационного континуума (аббревиатура CPCM в англоязычной литературе). Структура соединений **1–4** была установлена с использованием комплекса физико-химических методов, причем эксперимен-

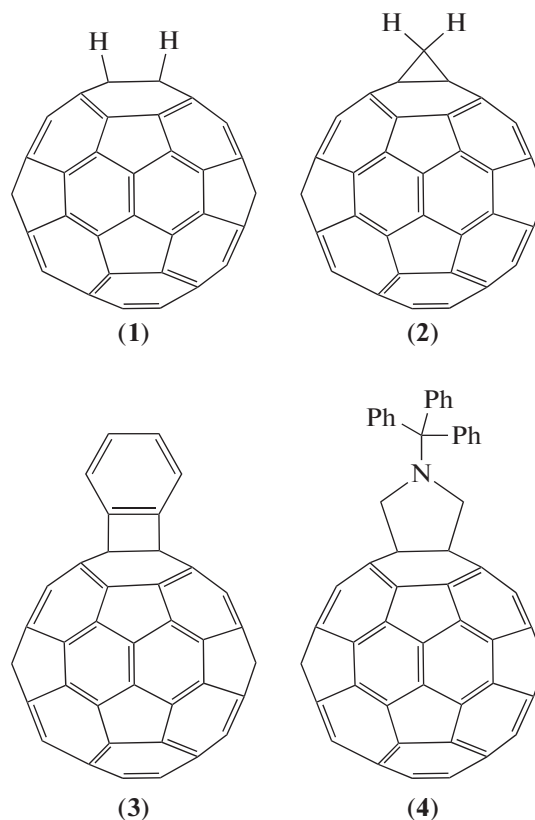


Рис. 2. Тестовые производные фуллерена C_{60} .

тальные ХС ЯМР ^{13}C их фуллереновых углеродных атомов были однозначно отнесены с помощью методики ЯМР INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment) на образцах, специально обогащенных изотопом углерода-13 [11, 12]. По этой причине данные соединения были выбраны для тестирования точности гибридных функционалов и базисных наборов в прогнозировании ХС ЯМР ^{13}C . Все квантово-химические расчеты проводились на персональном компьютере с процессором Intel Core i7-10700F CPU, 2.9 GHz.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предыдущей работе нами установлено, что наименьшее отклонение от экспериментальных данных тестовых производных фуллерена C_{60} характерно было для теоретических ХС ЯМР ^{13}C , полученных с помощью гибридного функционала X3LYP в сочетании с базисным набором 6-31G [9]. Однако, в том случае расчеты ХС ЯМР ^{13}C были выполнены в газовой фазе и не были протестированы базисные наборы Даннинга, которые также широко используются наряду с базисными наборами Попла. В связи с этим, первоначально нами проведены расчеты ХС ЯМР ^{13}C

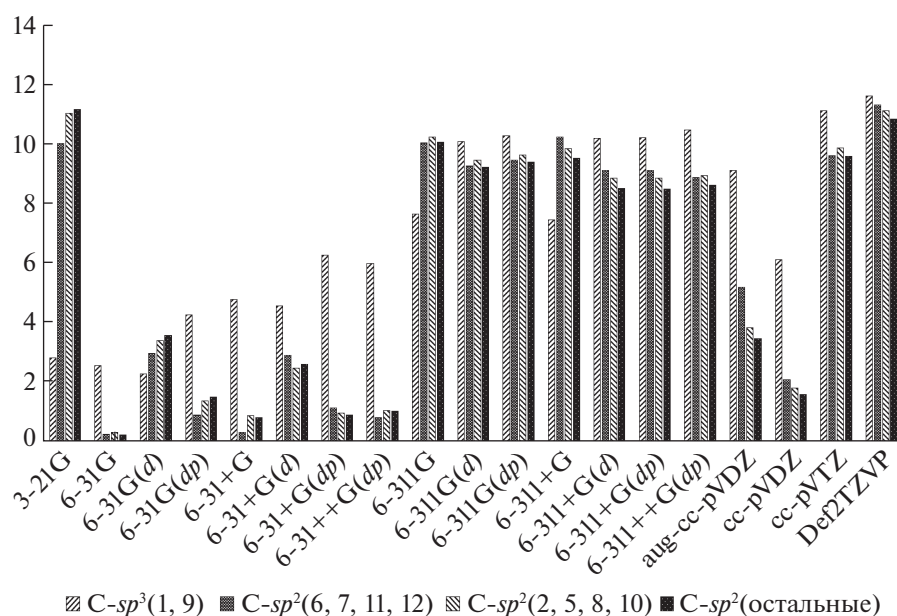


Рис. 3. Средние абсолютные отклонения теоретических ХС ЯМР ^{13}C от экспериментальных данных $|\Delta\delta|$ соединения 2.

для простейшего метанофуллерена 2 с использованием гибридного функционала X3LYP в сочетании с базисными наборами Даниннга, Попла и def2TZVP и с учетом влияния растворителя CHCl_3 . Критерием точности комбинации “функционал/базисный набор” служили средние абсолютные отклонения теоретических ХС ЯМР ^{13}C от экспериментальных данных: $|\Delta\delta| = |\delta_{\text{теор}} - \delta_{\text{эксп}}|$. Полученные значения $|\Delta\delta|$ затем были сгруппированы в зависимости от типа и положения углеродных атомов фуллереновой сферы: первую группу составили атомы углерода в sp^3 -гибридизации C-1 и C-9, связанные с присоединенным фрагментом, вторую — C-2, C-5, C-8 и C-10 атомы, формирующие так называемое α -окружение вокруг атомов C-1 и C-9, третью — C-6, C-7, C-11 и C-12, образующие β -окружение вокруг атомов C-1 и C-9, и четвертую — остальные углеродные атомы фуллереновой сферы в sp^2 -гибридизации (рис. 3).

Как видно из рис. 3, наименьшие значения $|\Delta\delta|$ наблюдаются в случае базисного набора 6-31G, от 0.24 до 0.31 м.д. для фуллереновых углеродных атомов в sp^2 -гибридизации и 2.55 м.д. — для атомов C-1 и C-9. Чуть большие значения $|\Delta\delta|$ были получены при использовании базисных наборов 6-31+G (0.31–0.88 м.д. для sp^2 -углеродных атомов) и 6-31++G(d,p) (0.82–1.05 м.д. для sp^2 углеродных атомов). Наименьшее значение $|\Delta\delta|$ для sp^3 -углеродных атомов наблюдалось в случае базисного набора 6-31G(d), которое составило 2.28 м.д. Таким образом, наименьшие отклонения теоретических ХС ЯМР ^{13}C от эксперимен-

тальных данных $|\Delta\delta|$ наблюдались только лишь в случае базисных наборов 6-31G и 6-31G(d,p) для всех типов фуллереновых углеродных атомов соединения 2. Именно эти два базисных набора были использованы в дальнейшем для тестирования точности гибридных функционалов для теоретического прогноза ХС ЯМР ^{13}C производных фуллерена C_{60} .

На сегодняшний день имеется широкий арсенал разнообразных гибридных функционалов для решения разного рода физико-химических задач, включая и прогноз ХС ЯМР. К примеру, в одной из работ авторы систематически тестировали точность различных гибридных функционалов для расчета ХС ЯМР ^{13}C фуллерена C_{70} без присоединенных фрагментов [4]. Согласно их данным, наименьшие отклонения от экспериментальных значений ХС ЯМР ^{13}C (0.4–0.8 м.д.) были характерны для гибридных функционалов wB97XD, CAMB3LYP, M06L и OPBE в сочетании с базисным набором IGLO-III. Однако, оставалось неясным, будут ли перечисленные функционалы давать такую же точность в моделировании ХС ЯМР ^{13}C производных фуллерена C_{60} , которые состоят из углеродных атомов не только в sp^2 -гибридизации, но и sp^3 . Для того чтобы восполнить пробел в данном вопросе, мы дополнительно провели квантово-химические расчеты ХС ЯМР ^{13}C для соединений 1–4 с использованием гибридных функционалов wB97XD, CAMB3LYP, M06L, OPBE и X3LYP в сочетании с базисными наборами 6-31G и 6-31G(d) и с учетом влияния растворителя (CHCl_3). Критерием точности данных

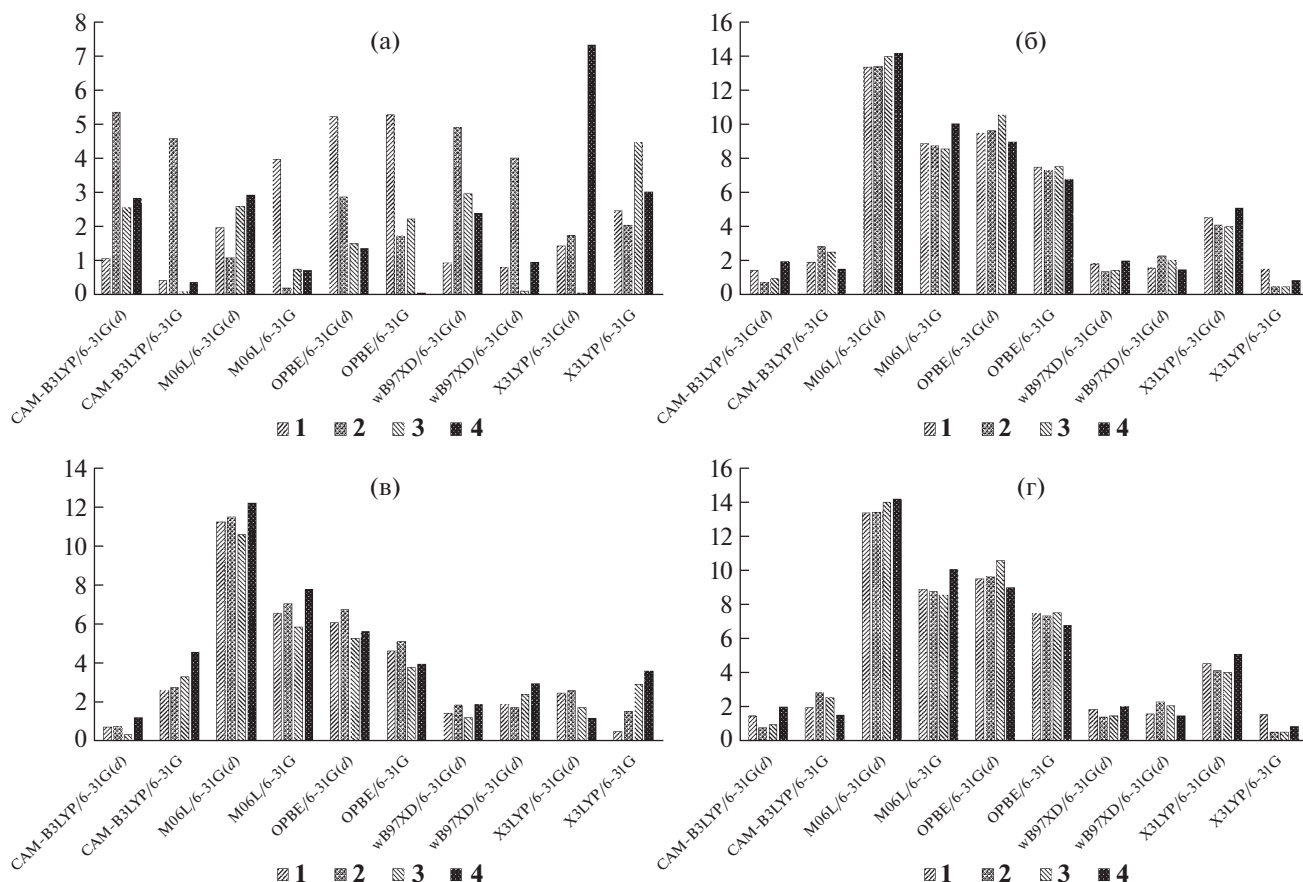


Рис. 4. Средние абсолютные отклонения теоретических ХС ЯМР ^{13}C от экспериментальных данных $|\Delta\delta|$ для соединений **1–4** по группам атомов фуллереновой сферы: C-1 и C-9 (а), C-6, C-7, C-11 и C-12 (б), C-2, C-5, C-8 и C-10 (в), остальные (г).

функционалов в этом случае также было среднее абсолютное отклонение теоретических результатов расчетов от экспериментальных данных $|\Delta\delta|$, которые были сгруппированы по типам углеродных атомов фуллереновой сферы для соединений **1–4** (рис. 4).

Если сравнивать значения $|\Delta\delta|$ для фуллереновых углеродных атомов в sp^3 -гибридизации (атомы C-1 и C-9), то комбинации CAM-B3LYP/6-31G и M06L/6-31G дают наименьшие отклонения от экспериментальных данных (0.09–0.41 и 0.18–0.74 м.д. соответственно) для трех соединений из четырех возможных по сравнению с остальными методами (рис. 4а). Следует отметить, что метод CAM-B3LYP/6-31G дает довольно большое значение $|\Delta\delta|$ (4.6 м.д.) для атомов C-1 и C-9 соединения **2**, как представителя моно-аддуктов [2+1]-циклоприсоединения, в то время как метод M06L/6-31G — 4.0 м.д. для те же атомов соединения **1**, который является простейшим представителем в ряду гидрофуллеренов. Однако, вопрос, всегда ли эти два метода будут давать отклонения от экспериментальных данных на этом же уровне

для sp^3 -фуллереновых углеродных атомов, остается открытым и требует статистической проверки на большом количестве соединений. ХС ЯМР ^{13}C для C-1- и C-9-атомов, рассчитанные в рамках метода X3LYP/6-31G, предложенного нами в предыдущей работе [9], дают величину $|\Delta\delta|$ от 2.04 до 4.47 м.д. в сравнении с экспериментальными данными.

Наименьшие значения $|\Delta\delta|$ для sp^2 фуллереновых углеродных атомов (C-6, C-7, C-11 и C-12), локализующихся в β -позиции по отношению к C-1/C-9 атомам соединений **1–4**, были получены в случае методов X3LYP/6-31G (0.46–1.52 м.д.) и CAM-B3LYP/6-31G(d), от 0.73 до 1.92 м.д. (рис. 4б). Метод CAM-B3LYP/6-31G(d) также дает наименьшие значения $|\Delta\delta|$ как для атомов углерода в α -позиции (C-2, C-5, C-8 и C-10), так и остальных фуллереновых углеродных атомов по сравнению с остальными методами, рассмотренными в данной работе: 0.31–1.19 (рис. 4в) и 0.31–0.42 м.д. (рис. 4г) соответственно. В то же время, метод X3LYP/6-31G дает невысокие значения $|\Delta\delta|$ для остальных sp^2 -фуллереновых углеродных атомов,

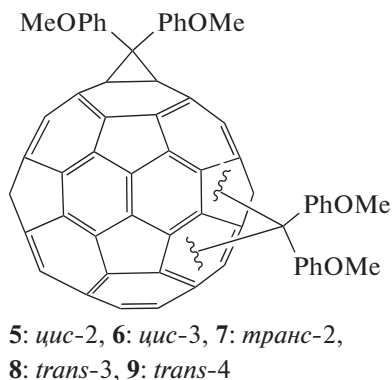


Рис. 5. Тестовые бис-циклоаддукты фуллерена C_{60} .

что нельзя сказать про атомы углерода в β -позиции. Еще один метод, дающий чуть большие отклонения от экспериментальных данных по сравнению с CAM-B3LYP/6-31G(d) и X3LYP/6-31G для всех типов sp^2 -фуллереновых углеродных атомов, является wB97XD/6-31G(d): значения $|\Delta\delta|$ для углеродных атомов в α - и β -позициях и остальных углеродных атомов составили 1.18–1.85, 1.34–1.96 и 0.44–0.69 м.д. соответственно.

Ранее, группа авторов предложила гибридный функционал wB97X в сочетании с базисным набором cc-PVTZ для расчета ХС ЯМР ^{13}C [3]. Однако данный базисный набор является затратным по своим временным ресурсам, как это было обнаружено для соединения **2**: время, необходимое для расчета ХС ЯМР ^{13}C с помощью метода X3LYP/cc-PVTZ и с учетом влияния растворителя на нашем персональном компьютере, составило 1586 минут, в то время как с помощью метода X3LYP/6-31G(d) – 203 минуты при одних и тех же машинных ресурсах. Таким образом, трудно сказать, что базисный набор cc-PVTZ является рутинным для моделирования ХС ЯМР ^{13}C производных фуллерена C_{60} , тем более в тех случаях,

когда требуется исследовать большое количество региоизомерных продуктов. Таким образом, по результатам анализа зависимости теоретических ХС ЯМР ^{13}C , полученных с помощью квантово-химических расчетов, и экспериментальных данных становится ясным, что для прогнозирования ХС ЯМР ^{13}C sp^3 -фуллереновых углеродных атомов производных C_{60} подходящими по точности и временным ресурсам являются методы CAM-B3LYP/6-31G и M06L/6-31G. Для прогнозирования ХС ЯМР ^{13}C sp^2 -фуллереновых атомов углерода производных C_{60} могут быть использованы методы CAM-B3LYP/6-31G(d) и X3LYP/6-31G. В обоих случаях рекомендуется учитывать влияние растворителя, в котором регистрировались экспериментальные спектры ЯМР ^{13}C .

Для тестирования работоспособности предложенного набора методов мы провели теоретические расчеты ХС ЯМР ^{13}C региоизомерных бис-циклоаддуктов фуллерена C_{60} с одинаковыми присоединенными фрагментами **5–9** (рис. 5) [13] и проанализировали значения $|\Delta\delta|$ (рис. 6).

Значения $|\Delta\delta|$, полученные после сравнения теоретических ХС ЯМР ^{13}C , рассчитанных с использованием метода CAM-B3LYP/6-31G, с экспериментальными данными для sp^3 -фуллереновых углеродных атомов бис-циклоаддуктов **5–9** находятся в пределах 0.64–1.37 м.д. Полученные результаты являются неожиданными, поскольку для метанофуллерена **2**, так же содержащим циклопропановый фрагмент, аннелированный с фуллереновым остовом, значение $|\Delta\delta|$ составило 4.6 м.д. Еще меньшие значения $|\Delta\delta|$ были получены в случае использования метода M06L/6-31G для тех же sp^3 -фуллереновых углеродных атомов, от 0.33 до 0.69 м.д. Эти результаты являются обнадеживающими, поскольку ранее подобных систематических исследований по поиску квантово-химического метода для расчета ХС ЯМР ^{13}C sp^3 -фуллереновых углеродных атомов выполнено не было. Таким образом, предложенные методы на

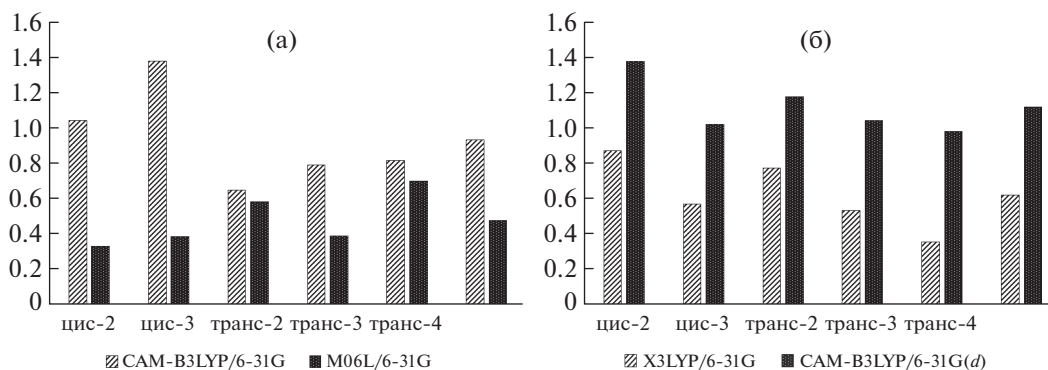


Рис. 6. Значения $|\Delta\delta|$ для: sp^3 - (а) и sp^2 -фуллереновых (б) атомов углерода бис-аддуктов **5–9**.

реальном примере показали свою эффективность в прогнозировании ХС ЯМР ^{13}C и могут быть использованы для установления структуры более сложных производных фуллерена C_{60} .

Метод X3LYP/6-31G вновь показал свою эффективность в прогнозировании ХС ЯМР ^{13}C для sp^2 -фуллереновых углеродных атомов: значения $|\Delta\delta|$ для бис-циклоаддуктов **5–9** составили 0.35–0.87 м.д. С этим же методом конкурирует и САМ-V3LYP/6-31G(d), в случае которого значения $|\Delta\delta|$ для sp^2 -фуллереновых атомов углерода соединений **5–9** составили 0.98–1.37 м.д. В принципе, оба метода можно порекомендовать для прогнозирования ХС ЯМР ^{13}C sp^2 -фуллереновых углеродных атомов производных фуллерена C_{60} .

ВЫВОДЫ

Проведен систематический анализ зависимости теоретических ХС ЯМР ^{13}C , полученных с использованием гибридных функционалов в комбинации с базисными наборами разного типов, от экспериментальных данных. Впервые установлено, что наименьшая разница $|\Delta\delta|$ для sp^3 -фуллереновых углеродных атомов производных C_{60} наблюдается при прогнозировании ХС ЯМР ^{13}C с помощью методов M06L/6-31G и САМ-V3LYP/6-31G с учетом влияния растворителя. Наименьшая же разница $|\Delta\delta|$ при моделировании ХС ЯМР ^{13}C sp^2 -фуллереновых углеродных атомов производных C_{60} может быть получена в случае методов X3LYP/6-31G и САМ-V3LYP/6-31G(d) также с учетом эффекта растворителя. Таким образом, нами показано, что моделирование ХС ЯМР ^{13}C фуллереновых производных с помощью квантово-химических расчетов не ограничивается только лишь одним методом, поскольку каждому из них присуща своя внутренняя ошибка в

зависимости от типа рассматриваемых углеродных атомов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. задания FMRS 2022-0081). Теоретические расчеты выполнены с использованием суперкомпьютера Центра коллективного пользования “Агидель” при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hauke F., Chen Z.-F., Hirsch A. // Polish J. Chem. 2007. V. 81. № 5–6. P. 973.
2. Fileti E.E., Rivelino R. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 467. № 4–6. P. 339.
3. Liu T., Misquitta A.J., Abrahams I. et al. // Carbon. 2021. V. 173. № P. 891.
4. Kaminský J., Buděšínský M., Taubert S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 23. P. 9223.
5. Sun G., Kertesz M. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 31. P. 7398.
6. Sun G., Kertesz M. // Ibid. 2001. V. 105. № 22. P. 5468.
7. Sun G., Kertesz M. // Chem. Phys. 2002. V. 276. № 2. P. 107.
8. Tulyabaev A.R., Khalilov L.M. // Comput. Theor. Chem. 2011. V. 976. № 1–3. P. 12.
9. Tulyabaev A.R., Kiryanov I.I., Samigullin I.S. et al. // Int. J. Quantum Chem. 2017. V. 117. № 1. P. 7.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al., Gaussian 09. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA.
11. Meier M.S., Spielmann H.P., Bergosh R.G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 27. P. 8090.
12. Meier M.S., Spielmann H.P., Bergosh R.G. et al. // J. Org. Chem. 2003. V. 68. № 20. P. 7867.
13. Djojo F., Herzog A., Lamparth I. et al. // Chem. Eur. J. 1996. V. 2. № 12. P. 1537.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.31

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ GeC_n В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

© 2023 г. М. О. Карасев^{a,*}, В. А. Фомина^a, И. Н. Карасева^b, Д. В. Пушкин^a

^aСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

^bСамарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: maxkarasev@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.02.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

С использованием метода пересекающихся секторов и полиэдров Вороного–Дирихле осуществлен кристаллохимический анализ соединений германия, структура которых включает координационные полиэдры GeC_n . Показано, что атомы германия в структурах германийорганических соединений по отношению к атомам углерода проявляют координационные числа 2–6 и 10. Рассмотрено влияние координационного числа и степени окисления атомов германия на основные характеристики их полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД). Установлено существование единой линейной зависимости телесных углов граней ПВД, соответствующих валентным и невалентным контактам $\text{Ge}-\text{C}$ и $\text{Ge}\cdots\text{C}$, от соответствующих межъядерных расстояний. Установлено наличие стереоэффекта неподеленной пары электронов атомов Ge(II) , входящих в состав комплексов GeC_n ($n = 2-6$ или 10) и проявляющегося в смещении ядер атомов Ge(II) из центров тяжести их ПВД (0.15–0.58 Å) и асимметрии координационной сферы. Показано, что отклонение геометрии комплексов GeC_3 от планарной в структурах кристаллов, прямо пропорционально величине смещения ядер атомов Ge из центра тяжести их ПВД.

Ключевые слова: полиэдры Вороного–Дирихле, кристаллохимический анализ, германий, германий-органические соединения

DOI: 10.31857/S0044453723090078, **EDN:** XJLJOT

ВВЕДЕНИЕ

Германий представляет собой уникальный элемент, поскольку располагается в центре Периодической таблицы, благодаря чему сочетает в себе типичные свойства металлов и неметаллов. В настоящее время органические производные германия не находят широкого практического и синтетического применения, представляя в основном академический интерес [1]. Однако, стоит отметить, что в последние годы на их основе удалось изготовить материалы, способные поглощать ультрафиолетовое излучение, что может быть использовано при изготовлении оптических датчиков [2–4].

Несмотря на то, что к настоящему времени имеются сведения о строении более 5000 различных германийорганических соединений [5], кристаллохимический анализ структур, содержащих в своем составе координационные полиэдры (КП) GeC_n не проводился. Настоящая работа предпринята с целью установления основных закономерностей стереохимии германия в кристаллах германийорганических соединений, структура которых включает КП GeC_n . Данное исследование продолжает цикл работ, посвященных

изучению стереохимии элементов главных подгрупп в углеродном окружении [6–9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллохимический анализ осуществлен с использованием комплекса структурно-топологических программ TOPOS [10], с помощью которого были рассчитаны полиэдры Вороного–Дирихле (ПВД) [11] всех атомов и осуществлен статистический анализ, полученных данных. К структурам предъявляли требования, аналогичные приведенным в работах [6–9]: структуры решены с фактором недостоверности менее 10%, в них установлены координаты всех атомов, включая атомы водорода, отсутствует статистическое разупорядочение каких-либо атомов, а также присутствуют КП GeC_n . Объектами кристаллохимического анализа явились 363 структуры, в состав которых входили 476 кристаллографически разных атомов Ge . (Полный перечень всех изученных соединений можно получить у авторов по адресу: maxkarasev@inbox.ru.)

Координационные числа атомов германия определяли с помощью метода пересекающихся

Таблица 1. Характеристики ПВД атомов германия в окружении атомов углерода

С.О.	КЧ	КП	Состав КП	<i>N</i>	$V_{\text{ПВД}}, \text{\AA}^3$	$R_{\text{сд}}, \text{\AA}$	G_3	$D_A, \text{\AA}$
2+	2	Уголковый	GeC ₂	11	18(1)	1.611(34)	0.089(2)	0.29(8)
	3	Тригональный зонтичный полиэдр	GeC ₃	12	16(1)	1.544(47)	0.092(4)	0.37(9)
	4	Тетрагональный зонтичный полиэдр	GeC ₄	1	17.7	1.617	0.088	0.35
		Тетраэдр		1	13.5	1.476	0.095	0.16
	5	Пентагональный зонтичный полиэдр	GeC ₅	3	20(3)	1.674(84)	0.088(3)	0.37(9)
		Тетрагональная пирамида		1	18.8	1.650	0.090	0.41
	6	Пентагональная пирамида	GeC ₆	1	15.0	1.529	0.088	0.34
	10	Пентагональная антипризма	GeC ₁₀	15	18.4(7)	1.637(21)	0.089(2)	0.24(9)
	Все	—	—	45	17(2)	1.603(62)	0.089(2)	0.28(9)
3+	3	Тригональный зонтичный полиэдр	GeC ₃	2	12(1)	1.421(41)	0.089(6)	0.1(1)
4+	3	Тригональный зонтичный полиэдр	GeC ₃	11	11.5(8)	1.398(34)	0.090(4)	0.04(2)
	4	Тетраэдр	GeC ₄	417	10.7(5)	1.367(22)	0.089(3)	0.05(3)
	6	Октаэдр	GeC ₆	1	8.6	1.272	0.083	0.008
	Все	—	—	429	10.7(5)	1.368(23)	0.089(3)	0.05(3)

Обозначения: С.О. — степень окисления; КЧ — координационное число; $V_{\text{ПВД}}$ — объем ПВД; $R_{\text{сд}}$ — радиус сферы, объем которой равен объему ПВД; G_3 — безразмерная величина второго момента инерции ПВД; D_A — смещение ядра атома металла из геометрического центра тяжести его ПВД, N — число атомов.

секторов [12], который позволяет в автоматическом режиме определять КЧ атомов на основании характеристики их ПВД. При этом химически связанным атомам отвечают типы перекрывания типов P_2 , P_3 или P_4 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности строения КП GeC_n. Согласно методу пересекающихся секторов [12] в структурах кристаллов по отношению к атомам углерода атомы Ge(II) проявляют координационные числа (КЧ) 2–6 и 10, атомы Ge(III) — КЧ 3, а атомы Ge(IV) — КЧ 3, 4 и 6 (табл. 1).

Согласно полученным данным, в охарактеризованной выборке присутствуют 45 комплексов, образованных посредством участия атомов Ge(II).

Двухкоординированное состояние атомов Ge(II) наблюдается в 11 структурах (24.4% от выборки, состоящей из комплексов Ge(II)C_n), которые можно поделить на две группы. В первую группу входят девять структур, атомы Ge(II) в которых представляют собой бирадикалы. При этом в восьми комплексах Ge(II)C₂ атомы германия не входят в состав каких-либо циклических систем — их КП построены за счет координации довольно крупных лигандов, таких как производные трифенилметана или бензола. В структуре GeC₄H₂(SiMe₃)₄ {DAZWAC} [13] атомы Ge являются частью замещенной пятичленной гетероциклической гермолановой системы. Здесь и далее в фигурных скобках указан

буквенный или числовой код соединения в базах данных [5, 14]. Вторую группу составляют производные, содержащие в своем составе атомы Ge(II), входящие в состав анионов. Так, в структурах [K(2.2.2-криптан)]GeC₅H₄(*t*-Bu)·C₆H₆ {CAYJIY} [15] и [K(18-краун-6)]GeC₅H₄(*t*-Bu) {CAYJOE} [15] атомы германия являются анионными центрами и образуют шестичленные гетероароматические герминовые системы. Валентные углы C—Ge—C для ациклических производных Ge(II) лежат в диапазоне 101.4–117.2° (в среднем 108(6)°). В случае гетероциклических производных Ge(II) валентные углы C—Ge—C лежат в достаточно узком диапазоне значений 91.0–96.4°, в среднем составляя 95(3)°. Все 11 комплексов Ge(II)C₂ располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Образование трех связей Ge—C наблюдается для 13 атомов Ge(II), что соответствует 26.7% от выборки, содержащей производные двухвалентного германия. Комплексы Ge(II)C₃ являются не планарными — атомы германия выходят из плоскости, образованной тремя координированными атомами углерода на величину $\delta = 0.1933$ – $0.5827 \text{ \AA}$. При этом восемь из 13 комплексов Ge(II)C₃ представляют собой анионы и входят в состав структур [K(2.2.2-криптан)]GeC₆H₄(SiMe₂F) {NUVJUK} [16], [Li(12-краун-4)]₂GeC₄Me₃(C₆H₂Me₃) {TOZBOZ} [17], Me₃Si(GePC₃H₂)Ph₃C₆H₃(C₆H₂(*i*-Pr)₃)₂ {EPOTEK} [18], [K(18-краун-6)]GeC₄Me₂(SiMe₃)₂(C₆H₂Me₃) {UNHESEI} [19] и C₃(N(*i*-Pr)₂)₂GeC₄Me₂(SiMe₃)₂ {WIYKOH} [20]. Отметим, что в случае структур [Li(12-краун-4)]₂GeC₄Me₃(C₆H₂Me₃)

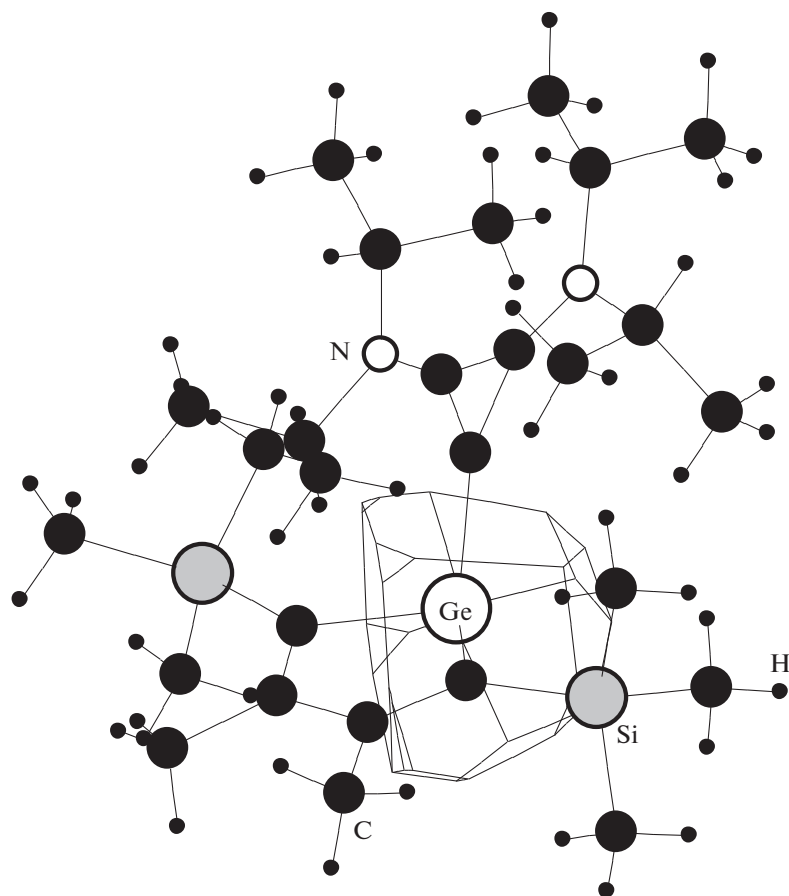


Рис. 1. ПВД атома Ge в структуре $C_3(N(i\text{-Pr})_2)_2GeC_4Me_2(SiMe_3)_2$ {WIYKOH} [20].

{TOZBOZ} [17], $[K(18\text{-краун-6})]GeC_4Me_2(SiMe_3)_2(C_6H_2Me_3)$ {UHESEI} [19] и $C_3(N(i\text{-Pr})_2)_2GeC_4Me_2(SiMe_3)_2$ {WIYKOH} [20] атомы Ge(II) являются частью ненасыщенных пятичленных гетероциклических систем (рис. 1), однако, вследствие пирамидального строения комплексов Ge(II) C_3 , p - π -сопряжение с участием неподеленной электронной пары атомов Ge(II) и кратной связью $C=C$ не реализуется. Структуры $Me_3Si(GePC_3H_2)Ph_3C_6H_3(C_6H_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] и $C_3(N(i\text{-Pr})_2)_2GeC_4Me_2(SiMe_3)_2$ {WIYKOH} [20] построены на основе цвиттер-ионов. В случае структуры $Me_3Si(GePC_3H_2)Ph_3C_6H_3(C_6H_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] положительный заряд располагается на тетракоординированном атоме фосфора, в то время как в $C_3(N(i\text{-Pr})_2)_2GeC_4Me_2(SiMe_3)_2$ {WIYKOH} [20] содержится замещенный катион циклопропенилия. Отметим, что в $Me_3Si(GePC_3H_2)Ph_3C_6H_3(C_6H_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] присутствуют четыре кристаллографически неэквивалентных атомов Ge, входящих в состав пятичленных гетероциклических систем. В случае структуры $[K(2.2.2\text{-криптан})]GeC_6H_4(SiMe_2F)$ {NUVJUK} [16] атомы Ge(II) являются экзоцик-

личными — они координируют три фтордиметилсилилфенил-радикала. Электронейтральные комплексы Ge(II) C_3 содержатся в трех структурах $((Me_3C_6H_2)_2C_6H_3)_2GeCNMe$ {IFABAU} [21], $(Me_3C_6H_2)_2GeImMe_4$ {QACJOV} [22] и $((i\text{-Pr})_2PC_6H_4)_2GeImMe_2(i\text{-Pr})_2$ {WUCYIF} [23], в которых наряду с двумя ароматическими лигандами атомы Ge(II) связаны с электронейтральными карбенами. Единственной структурой, содержащей катионный комплекс Ge(II) C_3 , является $((Me_3C_6H_2)_2C_6H_3)Ge(ImMe_4)_2Cl$ {IFABAU} [21]. В этом случае атом Ge(II) координирует две карбеновые частицы, представленные производными имидазола. Величина валентного угла $C-Ge-C$ в обсуждаемых структурах лежит в диапазоне $84.8-116.7^\circ$, в среднем составляя $99(9)^\circ$. Комплексы Ge(II) C_3 в структуре $[K(18\text{-краун-6})]GeC_4Me_2(SiMe_3)_2(C_6H_2Me_3)$ {UHESEI} [19] занимают позиции с симметрией C_s , в то время как оставшиеся 11 трехкоординированных атомов Ge(II) располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Тетракоординированное состояние атомов Ge(II) нехарактерно и представлено всего двумя

примерами (4.4% от выборки соединений Ge(II)), в которых комплексы Ge(II)C₄ построены на основе σ - и π -связей Ge—C. В структуре ((*i*-Pr)₂C₆H₃)₂C₆H₃GeCp {AXEREB} [24] атом германия образует одну σ -связь Ge—C с замещенным *мета*-терфенилрадикалом и три π -связи Ge—C, посредством координации π -электронной плотности ароматического цикlopентадиенид-аниона, являющегося по отношению к атому германия η^3 -лигандом, в результате чего образует тетрагональный зонтичный КП состава Ge(II)C₄. В случае структуры ((Me₃C₆H₂)₂C₆H₃)₂Ge(HCCPh) {VIYBIR} [25] атомы Ge образуют две σ -связи Ge—C с производным *мета*-терфинил-радикала, а также две π -связи Ge—C, координируя молекулу фенилацетилена посредством π -электронной плотности, реализуя в итоге КП в виде тетраэдра. Валентный угол между двумя σ -связями Ge—C в ((Me₃C₆H₂)₂C₆H₃)₂Ge(HCCPh) {VIYBIR} [25] равен 117.5°, а между двумя π -связями Ge—C его величина равна 69.1°. Комплексы Ge(II)C₄ располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Пентакоординированное состояние атомов Ge(II) представлено четырьмя примерами (8.9% от выборки комплексов Ge(II)C_n). В структурах [GeC₅Me₅]⁺[BF₄][−] {FECSIT} [26], [(C₅Me₄H)SiMe₂(C₅Me₄)Ge]⁺[GeCl₃][−] {FIGHUY} [27] и [GeC₅Me₅]⁺[SnCl₃][−] {XUDHAF} [28] атомы Ge(II) образуют изолированные катионные частицы за счет координации замещенных ароматических η^5 -циклопентадиенид-анионов и их КП можно охарактеризовать как пентагональные зонтичные. В случае структуры (Me₃Si)₂CHGeC₅Me₅ {FALDAX} [29] атом Ge(II) характеризуется тетрагонально-пирамидальной геометрией и образует одну σ -связь Ge—C с *бис*-(триметилсил)метильным радикалом и четыре π -связи Ge—C путем координации η^4 -пентаметилциклопентадиенид-аниона. При этом длины связей d (Ge—C) между атомом германия и атомами углерода пентаметилциклопентадиенид-аниона в обсуждаемой структуре лежат в диапазоне 2.242–2.864 Å. Отметим, что авторы [29], основываясь на межатомном расстоянии, считают, что КЧ атома Ge в структуре (Me₃Si)₂CHGeC₅Me₅ {FALDAX} является 3. В качестве валентных взаимодействий между атомами германия и атомами углерода пентаметилциклопентадиенид-аниона в работе [29] рассматриваются контакты Ge(1)—C(1) и Ge(1)—C(3), которым соответствуют длины связей d (Ge—C) 2.242 и 2.249 Å соответственно. В то же время контакты Ge(1)—C(9), Ge(1)—C(5) и Ge(1)—C(7) с длинами 2.625, 2.654 и 2.864 Å соответственно, считаются невалентными взаимодействиями. Однако в соответствии с методом пересекающихся секторов [12] контактам Ge(1)—

C(9) и Ge(1)—C(7) отвечают типы перекрывания Π_2 , что в соответствии с [12] следует интерпретировать как валентные взаимодействия Ge—C. Отметим, что ПВД атомов Ge(1) и C(5) пентаметилциклопентадиенид-аниона не имеют общих граней, и, в соответствии с [12], между ними не осуществляется каких-либо взаимодействий. Комплексы Ge(II)C₅ располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Гексакоординированное состояние атомов Ge(II) представлено единственным примером. Структура (*t*-Bu)₃C₆H₂GeC₅Me₅ {VOLHAF} [30] содержит атом германия, образующий σ -связь Ge—C с три-*мет*-бутилфенильным радикалом и пять π -связей Ge—C благодаря координации π -электронной плотности ароматического η^5 -пентаметилциклопентадиенид-аниона, благодаря чему геометрию комплекса Ge(II)C₆ можно охарактеризовать как пентагональнопирамидальную. Заметим, что в работе [30] предполагается трехкоординированное состояние атомов германия, поскольку часть контактов между атомами Ge и C цикlopентадиенильного фрагмента, авторами, на основании длины d (Ge—C), не рассматриваются в качестве валентных. Так, согласно [30] в образовании химических связей Ge—C принимают участие атомы C(1) и C(5) цикlopентадиенильного ядра. В то же время, контакты Ge(1)—C(2), Ge(1)—C(3) и Ge(1)—C(4) в работе [30] рассматриваются в качестве невалентных взаимодействий, поскольку их длина, лежащая в диапазоне 2.684–2.889 Å, значительно превышает длины связей Ge(1)—C(1) и Ge(1)—C(5), равных 2.324 и 2.305 Å соответственно. Однако, расчет КЧ по методу пересекающихся секторов [12] указывает на реализацию между атомами германия всеми пятью атомами углерода цикlopентадиенильного ядра типов перекрывания Π_2 , что соответствует образованию сильных химических связей Ge—C. Комплекс Ge(II)C₆ располагается в общей позиции в структуре кристалла.

Образование десяти связей Ge—C наблюдается для 15 комплексов Ge(II)C₁₀, образованные за счет координации атомом Ge(II) π -электронной плотности двух ароматических η^5 -циклопентадиенид-анионов, располагающихся в заторможенной конформации по отношению друг к другу, в результате чего образуются сэндвичевые комплексы. Отметим, что согласно данным табл. 1 декакоординированное состояние атомов Ge(II) является наиболее характерным — на его долю приходится 33.3% выборки, включающей в себя соединения Ge(II). В 14 комплексах Ge(II)C₁₀ плоскости ароматических цикlopентадиенид-ионов располагаются под углом 22.2–50.4°, при этом обсуждаемые комплексы занимают общие позиции в структурах кристаллов. В случае структуры Ge(C₅Me₄SiMe₂(*t*-Bu))₂ {QEXNEG} [31] ком-

плекс Ge(II)C_{10} характеризуется сайт-симметрией C_6 , в результате чего плоскости циклопентанид-анионов располагаются параллельно друг другу.

Атомы Ge(III) содержатся всего в двух структурах. Образование атомами Ge(III) трех связей $\text{Ge}-\text{C}$ наблюдается в $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}(t\text{-Bu})_2(\text{OEt})_2)_3$ {XOWZOZ} [32] и $(t\text{-Bu}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ge}_2\text{C}_4\text{Ph}_4$ {YIRMIY} [33]. Комплексы Ge(III)C_3 представляют собой радикальные частицы, стабилизированные благодаря стерическому фактору громоздких заместителей. Величины валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ для КП Ge(III)C_3 лежат в диапазоне $115.5-125.3^\circ$, что в среднем составляет $120(4)^\circ$. Значения валентных углов указывают на sp^2 -гибридное состояние орбиталей атомов Ge(III) , однако несмотря на это комплексы Ge(III)C_3 не являются плоскими — атомы Ge(III) выходят из плоскости, образованной тремя координированными атомами углерода на величину δ равную 0.0028 (структура {XOWZOZ} [32]) и $0.1668 \text{ \AA}$ (структура {YIRMIY} [33]). Комплексы трехвалентного германия располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Согласно данным табл. 1, в охарактеризованной выборке встречаются 429 четырехвалентных атомов Ge . Трехкоординированное состояние атомов Ge(IV) наблюдается для 11 комплексов, образованных путем реализации двух σ -связей $\text{Ge}-\text{C}$ и одной двойной связи $\text{Ge}=\text{C}$. Комплексы Ge(IV)C_3 условно можно поделить на две группы. Так, структуры $(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GeC}_{13}\text{H}_8$ {JAHJEN} [34] $((t\text{-Bu})\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{Ge}_2((n\text{-Bu})_2\text{C}_4)\cdot n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ {MENFAM} [35] и $((t\text{-Bu})\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GeC}_2\text{B}_2(\text{SiMe}_3)_2(t\text{-Bu})_2$ {SUXZIU} [36] включают в себя экзоциклические атомы Ge(IV) , образующие две σ -связи $\text{Ge}-\text{C}$ с $(t\text{-Bu})\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ - или $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$ -радикалами и кратную связь $\text{Ge}=\text{C}$ с атомом углерода, являющегося частью флуореновой системы (структура {JAHJEN} [34]), находящимся в пропаргиловом положении замещенной додец-6-иновой системы (структура {MENFAM} [35]), или диборетаном (структура {SUXZIU} [36]). Ко второй группе относятся структуры $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_{13}\text{H}_9$ {LEMPOL} [37], $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_5\text{H}_5$ {OFOBAM} [38], $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_{13}\text{H}_9\text{Cr}(\text{CO})_3\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ {YONMUL} [39], $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_5\text{H}_3(\text{Si}(i\text{-Pr})_3)$ {KIXYUO} и $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{NGeC}_5\text{H}_3(\text{Si}(i\text{-Pr})_3)$ {KIXZAV} [40], атомы Ge(IV) в которых являются эндоциклическими и входят в состав таких ароматических систем как гермабензол, гермаантрацен и гермафенантрен. Величины валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ в обсуждаемых комплексах лежат в диапазоне $105.8-132.2^\circ$, в среднем составляя $120(7)^\circ$. Атомы Ge(1) и Ge(2) в структуре $((t\text{-Bu})\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GeC}_2\text{B}_2(\text{SiMe}_3)_2(t\text{-Bu})_2$ {SUXZIU} [36] располагаются на поворотных

осях второго порядка, в то время как оставшиеся 9 комплексов Ge(IV)C_3 занимают общие позиции в структурах кристаллов.

Тетракоординированное состояние атомов Ge(IV) является наиболее характерным и встречается для 417 комплексов Ge(IV)C_4 , имеющих геометрию искаженного тетраэдра. Атомы германия в тетраэдрах Ge(IV)C_4 образуют четыре σ -связи $\text{Ge}-\text{C}$, валентные углы $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ лежат в диапазоне $69.1-135.2^\circ$ (в среднем $108(9)^\circ$). Отметим, что столь значительный диапазон значений валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ для обсуждаемых комплексов обусловлен включением атомов германия в напряженные циклические системы. Например, в структуре $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{GeC}_7\text{H}_4\text{O}\text{C}_6\text{H}_3(i\text{-Pr})_2\cdot\text{CHCl}_3$ {TANZEO} [41] атом Ge образует четырехчленный цикл, в результате чего один из валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ для такого комплекса становится равным 69.1° . Несмотря на то, что КП атомов германия в комплексах Ge(IV)C_4 можно охарактеризовать как тетраэдр, симметрия таких КП не соответствует симметрии тетраэдра, а понижена до C_1 (374 атома), C_2 (22 атома), C_3 (3 атома), C_s (8 атомов) и S_4 (10 атомов).

Единственным примером гексакоординированного комплекса Ge(IV)C_6 является октаэдрический анион гексацианогерманата в структуре $[\text{NP}_2\text{Ph}_6][\text{Ge}(\text{CN})_6]$ {VIXXIM} [42]. Величины валентных углов $\text{C}-\text{Ge}-\text{C}$ располагаются в диапазоне значений $88.1-91.9^\circ$, что в среднем составляет $91(1)^\circ$. Комплекс Ge(IV)C_6 занимает позицию с симметрией C_1 .

Характеристики ПВД атомов германия. В структурах 363 исследованных соединений ПВД атомов германия, входящих в состав КП GeC_n , в сумме образуют 7868 граней. Проведенный анализ показал, что химическим взаимодействиям $\text{Ge}-\text{C}$ отвечают 1955 граней. Невалентные взаимодействия $\text{Ge}\cdots\text{Z}$ чаще всего реализуются с атомами H (4636 граней), C (850 граней) и F (131 грань). В табл. 2 приведена краткая характеристика всех валентных $\text{Ge}-\text{C}$ и невалентных взаимодействий $\text{Ge}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{C}$ или Ge) в структурах рассматриваемых соединений. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что независимо от степени окисления атома Ge средняя длина химической связи $\text{Ge}-\text{C}$ закономерно увеличивается с ростом КЧ атома германия.

Наглядно охарактеризовать такие взаимодействия позволяет график зависимости телесных углов (Ω), выраженных в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан, под которыми грани ПВД “видны” из ядер атомов германия, от соответствующих межъядерных расстояний $\text{Ge}-\text{C}$ и $\text{Ge}\cdots\text{C}$ (рис. 2). Химические связи $\text{Ge}-\text{C}$ лежат в диапазоне $1.77-2.89 \text{ \AA}$ (табл. 2). Следует отметить, что указанное среднее значение длины связи $\text{Ge}-$

Таблица 2. Характеристики взаимодействий Ge–C и Ge...Z (Z = C или Ge) в структуре углеродсодержащих соединений германия

СО	КЧ	Число атомов Ge	Связи Ge–C				Невалентные контакты Ge...C				Невалентные контакты Ge...Ge			
			Число связей	$d(\text{Ge}-\text{C}), \text{\AA}$		$\Omega(\text{Ge}-\text{C}), \%$	Число контактов	$d(\text{Ge}\cdots\text{C}), \text{\AA}$		$\Omega(\text{Ge}\cdots\text{C}), \%$	Число контактов	$d(\text{Ge}\cdots\text{Ge}), \text{\AA}$		$\Omega(\text{Ge}\cdots\text{Ge}), \%$
				диапазон	среднее			диапазон	среднее			диапазон	среднее	
2+	2	11	22	1.90–2.15	2.00(6)	16.1–22.4	64	2.74–4.29	3.37(39)	<7.3	–	–	–	–
	3	12	36	1.96–2.13	2.04(4)	15.9–20.8	46	2.72–3.87	3.29(38)	<6.8	–	–	–	–
	4	2	8	1.91–2.53	2.11(22)	6.7–22.7	16	2.80–4.01	3.24(34)	<5.0	–	–	–	–
	5	4	20	2.04–2.86	2.31(16)	3.8–17.3	5	2.65–3.72	3.30(4)	<5.6	–	–	–	–
	6	1	6	2.09–2.89	2.50(30)	3.7–18.3	–	–	–	–	1	3.79	–	<2.9
	10	15	150	2.33–2.77	2.53(11)	4.9–9.8	24	3.39–4.74	3.90(39)	<1.4	–	–	–	–
3+	Всё	45	242	1.90–2.89	2.37(25)	3.7–22.7	155	2.65–4.74	3.41(43)	<7.3	1	3.79	–	<2.9
	3	2	6	1.87–1.95	1.92(3)	19.8–23.5	5	2.86–2.93	2.89(3)	<1.1	1	3.40	–	<0.2
	4	11	33	1.77–2.02	1.90(7)	17.5–24.2	17	2.71–4.26	3.00(38)	<1.1	–	–	–	–
4+	4	417	1668	1.80–2.08	1.95(3)	12.1–24.7	673	2.44–4.59	3.05(38)	<3.2	18	2.77–3.83	3.43(39)	<1.1
	6	1	6	2.04–2.06	2.05(1)	16.4–16.8	–	–	–	–	–	–	–	–
	Всё	429	1707	1.77–2.08	1.95(3)	12.1–24.7	690	2.44–4.59	3.05(38)	<3.2	18	2.77–3.83	3.43(39)	<1.1

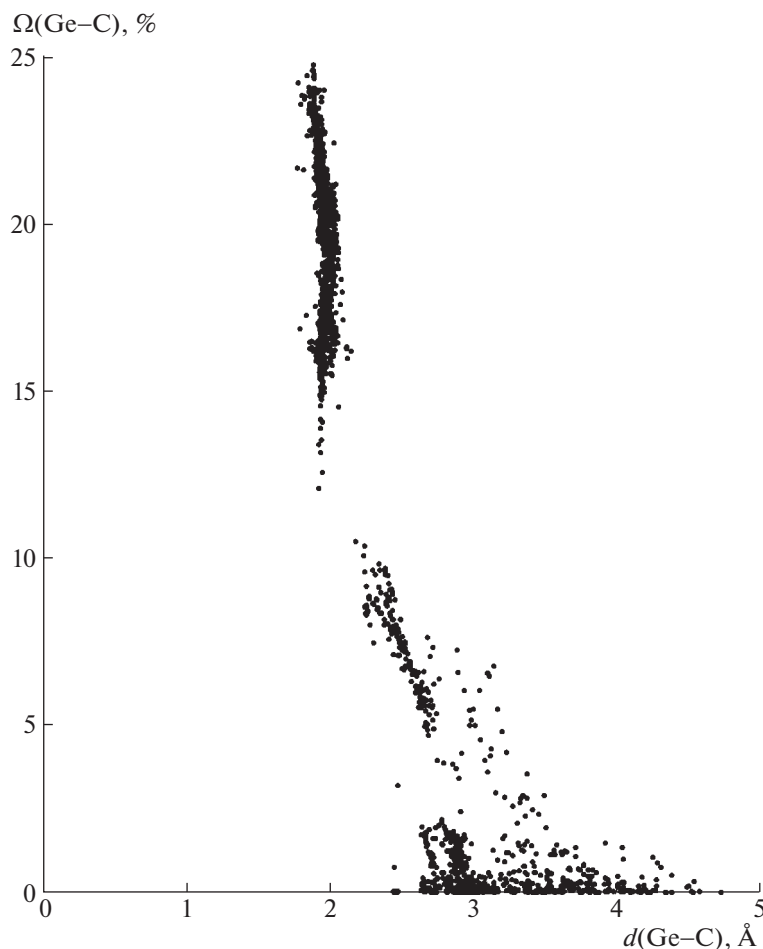


Рис. 2. Зависимость телесных углов Ω (выраженных в % от 4π стерadians) граней ПВД атомов германия в комплексах GeC_n от межатомных расстояний $\text{Ge}-\text{C}$, соответствующих этим граням.

C в пределах погрешности совпадают с межатомным расстоянием $d(\text{Ge}-\text{C}) = 1.988 \text{ \AA}$, наблюдающимся в структуре карбида германия $\text{GeC}\{182363\}$, принадлежащего к структурному типу сфалерита. Подчеркнем, что средняя длина углерод-углеродной связи фрагмента $\text{Ge}-\text{C}-\text{C}$ закономерно изменяется в зависимости от типа гибридизации орбиталей атомов C. Так в ряду $\text{Ge}-\text{C}-\text{C}$, $\text{Ge}-\text{C}=\text{C}$ и $\text{Ge}-\text{C}\equiv\text{C}$ средние величины $d(\text{C}-\text{C})$ принимают значения $1.47(6)$, $1.40(4)$ и $1.20(1) \text{ \AA}$ соответственно. Указанные значения $d(\text{C}-\text{C})$ в пределах погрешности совпадают с длинами связей $\text{C}-\text{C}$, установленными для случая реализации комплексов состава GaC_n [9].

Независимо от КЧ и степени окисления атомов германия, а также формы и симметрии их ПВД валентные и невалентные взаимодействия между атомами Ge и C описываются единой линейной зависимостью значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний (рис. 2):

$$\Omega(\text{Ge}-\text{C}) = 44.77(31) - 13.65(13)d(\text{Ge}-\text{C}) \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции $\rho = -0.895$ (для 2805 граней $\text{Ge}-\text{C}$). В соответствии с [43], существование подобных линейных корреляций является критерием существования ближнего порядка в структурах кристаллов, что является следствием химического взаимодействия между атомами. Поэтому следует считать, что взаимодействия $\text{Ge}-\text{C}$ в структурах охарактеризованных кристаллов подчиняются общей закономерности, которая не зависит от валентного состояния атомов Ge.

Как видно из представленных в табл. 2 данных, для обсуждаемых органических соединений германия длина связи $\text{Ge}-\text{C}$ изменяется более чем на $1.1 \text{ \AA}$, однако указанная вариация межатомного расстояния $\text{Ge}-\text{C}$ практически не сказывается на величине объема ПВД атомов Ge, который в пределах $3\sigma(V_{\text{ПВД}})$ является постоянной величиной, практически не зависящий от значения КЧ. В то же время, изменение степени окисления центрального атома германия неминуемо отражается на величине $V_{\text{ПВД}}$. Так, согласно данным

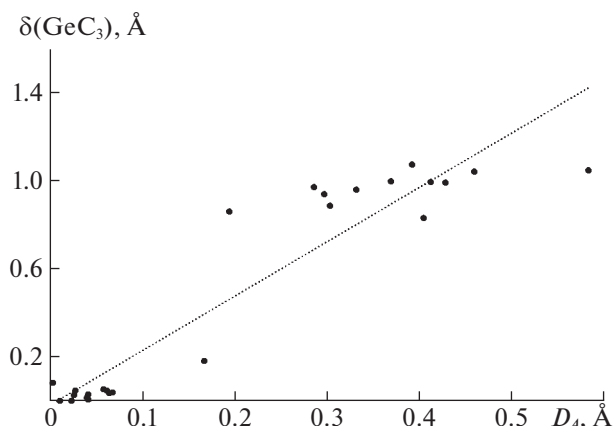


Рис. 3. Зависимость параметра δ комплексов GeC_3 от величины смещения (D_A) ядра атома Ge из центра тяжести его ПВД. Линии регрессии отвечает уравнение (2).

табл. 1, уменьшение степени окисления атома германия сопровождается закономерным ростом величины $V_{\text{ПВД}}$ атомов германия, средние значения которых составляют 10.7(5), 12(1) и 17(2) $\text{\AA}^3$ для атомов Ge(IV), Ge(III) и Ge(II) образующих КП GeC_n , соответственно. В соответствии с ранее полученными данными о характеристиках ПВД атомов щелочных, щелочноземельных металлов и элементов подгруппы галлия, находящихся в углеродном окружении [6, 9], $V_{\text{ПВД}}$ центрального атома, находящегося в высшей степени окисления, в комплексах MC_n ($M = \text{K}, \text{Ca}, \text{Ga}, \text{Ge}$) при движении по периоду слева направо монотонно уменьшается, принимая значения 22.6 (2.4), 17.4 (1.1), 12.4(1.1) и 10.7(5) $\text{\AA}^3$ для атомов K, Ca, Ga, Ge соответственно.

Нецентросимметричность окружения атомов германия можно охарактеризовать величиной вектора смещения ядра атома из центра тяжести его ПВД (D_A) [44]. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, величина D_A в случае комплексов четырех- и трехвалентного германия равна нулю в пределах $2\sigma(D_A)$. Для комплексов Ge(II) C_n величина D_A в пределах $2\sigma(D_A)$ не является нулевой, причиной чего является наличие стереоактивных неподеленных электронных пар у атомов Ge(II).

Согласно [45], вектор D_A представляет собой параметр пропорциональный градиенту локального электрического поля, созданного в области атома-комплексобразователя собственными электронами, а также всеми электронами, принадлежащими атомам лигандов. В работе [46], нами показано, что нелинейность ионов уранила UO_2^{2+} обусловлена градиентом электрического поля в области ядер атомов U^{6+} , и величина D_A прямо пропорциональна значению

угла $\text{O}=\text{U}=\text{O}$. На наш взгляд, аналогичная зависимость обязана существовать для комплексов GeC_3 между величиной вектора D_A и параметром δ , характеризующим выход атома Ge из плоскости, образованной тремя координированными атомами C. Для проверки этой гипотезы были использованы значения величин D_A и δ для всех 25 комплексов GeC_3 . По данным регрессионного анализа зависимость параметра δ от величины D_A для GeC_3 описывается линейным уравнением:

$$\delta(\text{GeC}_3) = 2.461D_A - 0.016 \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции 0.939 (рис. 3). Следует отметить, что на величину δ могут оказывать влияния дополнительные факторы, вызывающие разброс точек от линии регрессии, представленной на рис. 3. Например, атом Ge(3) в структуре $\text{Me}_3\text{Si}(\text{GePC}_3\text{H}_2)\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] характеризуется величиной $D_A = 0.5827 \text{ \AA}$, что, согласно уравнению (2), соответствует параметру $\delta = 1.4180 \text{ \AA}$, однако фактическая величина δ равна 1.0424 $\text{\AA}$. Такое несоответствие может быть следствием нескольких факторов, среди которых следует упомянуть вхождение атома Ge(3) в состав пятичленного гетероцикла, координацию атомом Ge(3) довольно громоздкого заместителя, а также наличие на атоме Ge(3) отрицательного заряда. Подчеркнем, что структурными группировками в $\text{Me}_3\text{Si}(\text{GePC}_3\text{H}_2)\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_2(i\text{-Pr})_3)_2$ {EPOTEK} [18] являются цвиттер-ионы, благодаря чему, на величину δ могут оказывать влияние и электростатические взаимодействия, вызванные наличием катионного (атом фосфора) и анионного (атом германия) центров. В случае структуры $((\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ge}(\text{ImMe}_4)_2\text{Cl}$ {IFABAU} [21] параметр δ комплексов GeC_3 оказывается завышен примерно на 0.4 $\text{\AA}$, по сравнению с расчетной величиной, равной 0.4597 $\text{\AA}$, что, по всей видимости, связано с образованием в этой структуре атомом германия катионного центра. Следует отметить, что немаловажным фактором, оказывающим влияние на δ , является стерический фактор, обуславливающий отталкивание между заместителями R в комплексах GeR_3 , поскольку рост величины δ должен приводить к неминусемому их сближению. В качестве подтверждения данной гипотезы может служить факт того, что среди рассмотренных 25 комплексов нет ни одного, величина δ которого превышала бы значение в 1.1 $\text{\AA}$.

Помимо вектора D_A , искажение ПВД можно охарактеризовать, используя величину второго момента инерции (G_3), представляющего из себя безразмерный параметр, характеризующий степень сферичности полиэдра [47]. В случае КП GeC_n величина G_3 изменяется в диапазоне 0.083–0.102, в среднем составляя 0.089(3). Согласно [47] на основании величины G_3 связи Ge–C следует

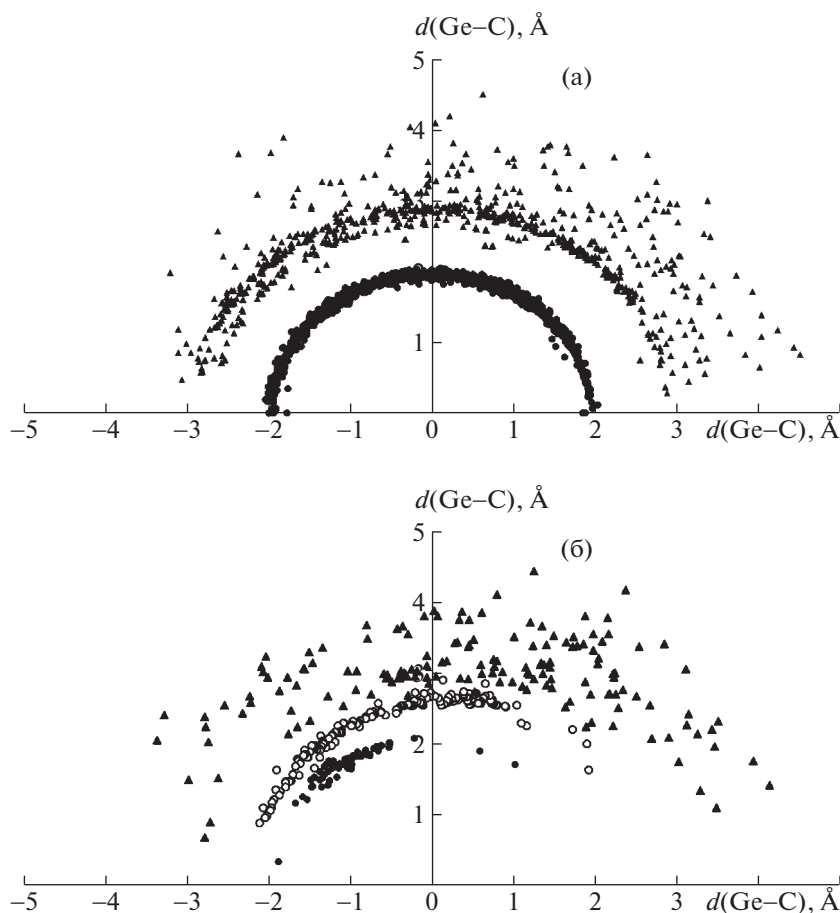


Рис. 4. Распределение (d, φ) для ПВД атомов германия, входящих в состав комплексов $\text{Ge(IV)}C_n$ (а) и $\text{Ge(II)}C_n$ (б). Черными кружками обозначены σ -связи $\text{Ge}-\text{C}$, белыми кружками обозначены π -связи $\text{Ge}-\text{C}$, а черными треугольниками — невалентные взаимодействия Ge/C .

интерпретировать преимущественно как ковалентные ($G_3 > 0.082$). Отметим, что минимальным значением параметра $G_3 = 0.083$ характеризуются октаэдрические комплексы $\text{Ge(IV)}C_6$, входящие в состав структуры $[\text{NP}_2\text{Ph}_6][\text{Ge}(\text{CN})_6]$ {VIXXIM} [42]. С учетом данных [6, 9] ПВД атомов К, Са, Ga и Ge, входящих в состав комплексов MC_n ($\text{M} = \text{K}, \text{Ca}, \text{Ga}$ или Ge), величина параметра G_3 при движении по периоду слева на право закономерно увеличивается, принимая значения равные 0.081(1), 0.083(2), 0.088(2) и 0.089(3) для К, Са, Ga и Ge соответственно, что указывает на рост ковалентности связей $\text{M}-\text{C}$.

Наглядно охарактеризовать особенность окружения атомов германия в исследованных структурах позволяет (d, φ) -распределение [44], графики которого для ПВД атомов Ge, входящих в КП состава $\text{Ge(II)}C_n$ и $\text{Ge(IV)}C_n$, представлены на рис. 4.

Вид (d, φ) -распределения для ПВД-атомов германия, входящих в состав комплексов $\text{Ge(IV)}C_n$, представлен двумя контактными кривыми, кото-

рые представляют две координационные сферы атомов германия (рис. 4а). Первая координационная сфера обусловлена реализацией сильных химических связей $\text{Ge}-\text{C}$, которым отвечает контактная кривая с радиусом 1.95(3) Å. Вторая координационная сфера радиуса 2.95(46) Å, и имеющая достаточно диффузный вид, представлена невалентными взаимодействиями Ge/C .

Несколько иной вид имеет (d, φ) -распределение для комплексов двухвалентного германия $\text{Ge(II)}C_n$ (рис. 4б), для которого контактные кривые, отвечающие сильным $\text{Ge}-\text{C}$ и слабым Ge/C взаимодействиям описываются в виде образующих эллипсов. В этом случае координационные сферы атомов Ge(II) необходимо рассматривать в качестве эллипсоидов вращения, длинная ось которых совпадает с направлением вектора D_A . Такая ярко выраженная асимметрия контактной кривой на (d, φ) -распределении в случае комплексов $\text{Ge(II)}C_n$ обусловлена следствием анизотропии валентно-силового поля в области ядер Ge(II) , вызванной наличием стереохимической

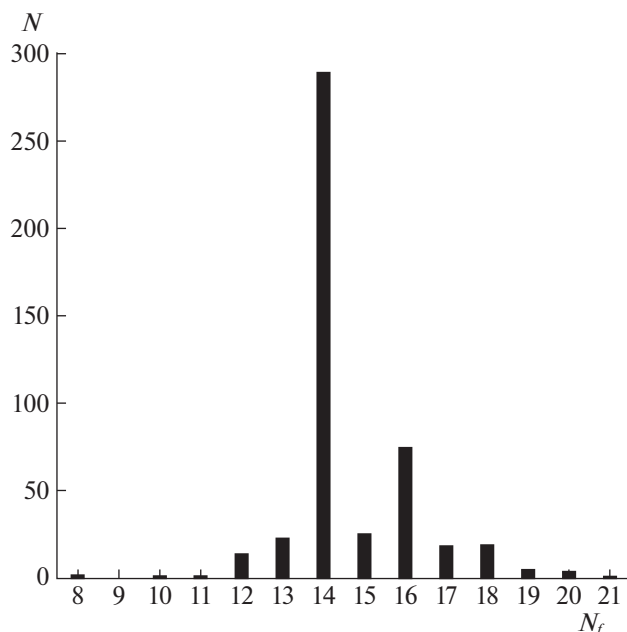


Рис. 5. Распределение ПВД атомов Ge, входящих в состав комплексов GeC_n , в зависимости от числа граней (N_f) полиэдров в Ge-подструктурах в кристаллах германийорганических соединений.

активностью электронной пары. Отметим, что на рис. 4б отчетливо видно разделение контактов $\text{Ge(II)}-\text{C}$ на σ - и π -связи, которым отвечают две контактные кривые с радиусами 2.02(5) и 2.50(14) Å.

Особенности топологии Ge-подструктуры. Поскольку стереоатомная модель строения кристал-

лов утверждает, что в подструктурах атомов одного химического сорта должно выполняться правило 14 соседей [48, 49] было интересно установить основные особенности в размещении атомов германия относительно друг друга в Ge-подструктуре обсуждаемых структур.

Проведенный нами анализ показал, что в Ge-подструктурах кристаллов рассматриваемых германийорганических соединений число граней ПВД, обозначаемое символом N_f и равное числу атомов германия, окружающих базисный атом Ge, изменяется от 8 до 21 (рис. 5). Как и следовало ожидать [48, 49], в Ge-подструктурах наиболее характерными являются ПВД, величина N_f которых равна 14 – на них приходится 288 ПВД из 478, что соответствует примерно 60.3% от объема изученной выборки. Следующие по частоте реализации после 14-гранников располагаются ПВД в виде 16-гранников – на их долю приходятся 75 ПВД, что составляет 15.7%. Следующими по частоте реализации оказываются ПВД, характеризующиеся 15 гранями. В исследованной выборке таких 15-гранников обнаружено 26, что отвечает 5.4% от выборки. Заметим, что ПВД в виде додекаэдров, которые с точки зрения классической кристаллохимии [50] должны составлять подавляющее большинство, занимают всего седьмое место по распространенности – 2.9%. Полиэдры, с $N_f < 12$ и $N_f > 18$ немногочисленны и в сумме их количество равно 7 ПВД или 1.5%.

На рис. 6 представлено распределение межатомных расстояний Ge/Ge в Ge-подструктурах. Область в районе 2.7–4.8 Å соответствует струк-

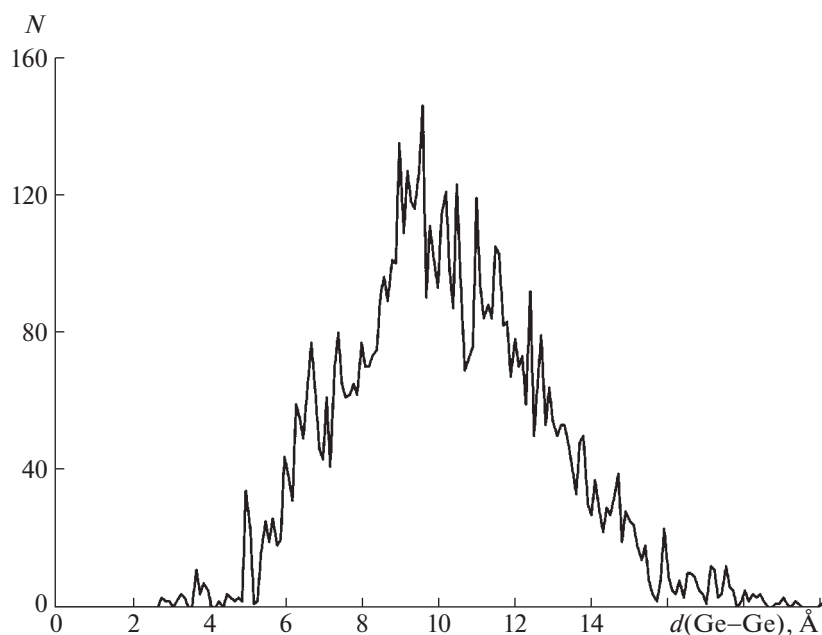


Рис. 6. Распределение межатомных расстояний в Ge-подструктурах в зависимости от величины $d(\text{Ge}-\text{Ge})$. Гистограмма построена с шагом 0.1 Å и учитывает все расстояния $d(\text{Ge}-\text{Ge}) \leq 20$ Å между атомами, имеющими общую грань ПВД.

турам, построенным на основании молекул, содержащих несколько атомов германия, разделенных друг от друга одним или двумя атомами углерода, находящимися в sp^3 - или sp^2 -гибридном состоянии. Локальный максимум в области $d(\text{Ge}—\text{Ge}) = 4.99(4)$ Å отвечает атомам германия, связанным друг с другом посредством ацетиленового фрагмента. Статистический анализ показал, что распределение атомов Ge относительно друг друга характеризуется коэффициентами асимметрии и эксцесса равными, соответственно, 0.33(3) и 0.13(6).

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

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2011. С. 746.
2. Ludwiczak M., Bayda M., Dutkiewicz M. et al. // *Organometallics*. 2016. V. 35. № 15. P. 2454. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00336>
3. Cao H., Brettell-Adams I.A., Qu F. et al. // *Ibid.* 2017. V. 36. № 14. P. 2565. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00135>
4. Ohshita J., Sugino M., Ooyama Y. et al. // *Ibid.* 2019. V. 38. № 7. P. 1606. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00036>
5. Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2022).
6. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 324. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 3. С. 307]. <https://doi.org/10.1134/S0036023618030105>
7. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Ibid.* 2018. V. 63. № 8. P. 1032. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Там же. 2018. Т. 63. № 8. С. 996]. <https://doi.org/10.1134/S0036023618080107>
8. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Ibid.* 2019. V. 64. № 7. P. 870. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Там же. 2019. Т. 64. № 7. С. 714]. <https://doi.org/10.1134/S003602361907009X>
9. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Ibid.* 2021. V. 66. № 11. P. 1669. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Там же. 2021. Т. 66. № 11. С. 1647]. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110115>
10. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. T. 25. № 7. С. 453. [Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжин В.Н. // *Координационная химия*. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.]
11. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденгоб В.Л. Современная кристаллография в четырех томах. Т. 1. М.: Наука, 1979. С. 161.
12. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. V. 26. № 12. P. 847. [Блатова О.А., Блатов В.А., Серезжин В.Н. // *Координационная химия*. 2000. Т. 26. № 12. С. 903.]
13. Kira M., Iwamoto T., Ichinihe M. et al. // *Chemistry Letters*. 1999. V. 28. № 3. P. 263. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.263>
14. Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2022.
15. Mizuhata Y., Fujimori S., Sasamori T. et al. // *Angewandte Chemie*. 2017. V. 56. № 16. P. 4588. <https://doi.org/10.1002/anie.201700801>
16. Kawachi A., Machida K., Yamamoto Y. // *Chemical Communication*. 2010. V. 46. № 11. P. 1890. <https://doi.org/10.1039/b923606f>
17. Freeman W.P., Tilley T.D., Liable-Sands L.M. et al. // *J. of the American Chemical Society*. 1996. V. 118. № 43. P. 10457. <https://doi.org/10.1021/ja962103g>
18. Schneider J., Krebs K.M., Freitag S. // *Chemistry-A European Journal*. 2016. V. 22. № 28. P. 9812. <https://doi.org/10.1002/chem.201601224>
19. Dong Z.W., Schmidtman M., Muller T. // *Ibid.* 2019. V. 25. № 46. P. 10858. <https://doi.org/10.1002/chem.201902238>
20. Dong Z.W., Albers L., Schmidtman M. et al. // *Chemistry A European Journal*. 2019. V. 25. № 4. P. 1098. <https://doi.org/10.1002/chem.201805258>
21. Brown Z., Vasko P., Erickson J.D. et al. // *J. of the American Chemical Society*. 2013. V. 135. № 16. P. 6257. <https://doi.org/10.1021/ja4003553>
22. Ruddy A.J., Rupar P.A., Bladec K.J. et al. // *Organometallics*. 2010. V. 29. № 6. P. 1362. <https://doi.org/10.1021/om900977g>
23. Watanabe T., Kasai Y., Tobita H. // *Chemistry A European Journal*. 2019. V. 25. № 59. P. 13491. <https://doi.org/10.1002/chem.201903069>
24. Summerscales O.T., Fetting J.C., Power P.P. // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. V. 133. № 31. P. 11960. <https://doi.org/10.1021/ja205816d>
25. Lai T.Y., Gullett K.L., Chen C.Y. et al. // *Organometallics*. 2019. V. 38. № 7. P. 1421. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00077>
26. Winter J.G., Portius P., Kociok-Kohn G. et al. // *Ibid.* 1998. V. 17. № 19. P. 4176. <https://doi.org/10.1021/om980425i>
27. Kohl F.X., Dickbreder R., Jutzi P. et al. // *J. of Organometallic Chemistry*. 1986. V. 309. № 3. P. C43. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)99641-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)99641-4)
28. Rouzaud J., Joudat M., Castel A. et al. // *Ibid.* 2002. V. 651. № 1–2. P. 44. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01221-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01221-4)
29. Jutzi P., Hampel B., Hursthouse M.B. et al. // *Organometallics*. 1986. V. 5. № 10. P. 1944. <https://doi.org/10.1021/om00141a003>
30. Jutzi P., Becker A., Leue C. et al. // *Ibid.* 1991. V. 10. № 11. P. 3838. <https://doi.org/10.1021/om00057a012>

31. Constantine S.P., Cox H., Hitchcock P.B. *et al.* // Ibid. 2000. V. 19. № 3. P. 317.
<https://doi.org/10.1021/om990884z>
32. Drost C., Griebel J., Kirmse R. *et al.* // Angewandte Chemie, International Edition. 2009. V. 48. № 11. P. 1962.
<https://doi.org/10.1002/anie.200805328>
33. Sugahara T., Guo J.D., Hashizume D. *et al.* // J. of the American Chemical Society. 2019. V. 141. № 6. P. 2263.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b00129>
34. Lazraq M., Escudie J., Couret C. *et al.* // Angewandte Chemie, International Edition. 1988. V. 27. № 6. P. 828.
<https://doi.org/10.1002/anie.198808281>
35. Meiners F., Saak W., Weidenbruch M. // Organometallics. 2000. V. 19. № 15. P. 2835.
<https://doi.org/10.1021/om000284w>
36. Sturmman M., Saak W., Weidenbruch M. *et al.* // Heteroatom Chemistry. 1999. V. 10. № 7. P. 554.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-1071\(1999\)10:7<554::AID-HC7>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-1071(1999)10:7<554::AID-HC7>3.0.CO;2-X)
37. Sasamori T., Inamura K., Hoshino W. *et al.* // Organometallics. 2006. V. 25. № 15. P. 3533.
<https://doi.org/10.1021/om060371+>
38. Nakata N., Takeda N., Tokitoh N. // Journal of the American Chemical Society. 2002. V. 124. № 24. P. 6914.
<https://doi.org/10.1021/ja0262941>
39. Mizuhata Y., Inamura K., Tokitoh N. // Canadian J. of Chemistry. 2014. V. 92. № 6. P. 441.
<https://doi.org/10.1139/cjc-2013-0501>
40. Kaiya C., Suzuki K., Yamashita M. // Organometallics. 2019. V. 38. № 3. P. 610.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00938>
41. Tajima T., Sasaki T., Sasamori T. *et al.* // Applied Organometallic Chemistry. 2005. V. 19. № 4. P. 570.
<https://doi.org/10.1002/aoc.810>
42. Smallwood Z.M., Davis M.F., Grant Hill J. *et al.* // Inorganic Chemistry. 2019. V. 58. № 7. P. 4583.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00150>
43. Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А. Теоретическая химия. С-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2004. С. 503.
44. Serezhkin V.N., Buslaev Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 7. P. 1064 [Сережкин В.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. хим. 1997. Т. 42. № 7. С. 1180].
45. Пушкин Д.В., Сережкин В.Н., Карасев М.О., Кравченко Э.А. // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 4. С. 576–582.
46. Сережкин В.Н., Карасев М.О., Сережкина Л.Б. // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 2. С. 97.
47. Блатов В.А., Полькин В.А., Сережкин В.Н. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 457.
48. Сережкин В.Н., Вережкин А.Г., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. // Координац. химия. 2008. Т. 34. № 3. С. 230–237.
49. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В. // ЖСХ. 2009. Т. 50. Приложение. С. S18–S25.
50. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. КДУ. М.: 2005. С. 592.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕТРАФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ В КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

© 2023 г. О. А. Петров^{а,*}, А. А. Максимова^а, А. Е. Рассолова^а, Г. А. Гамов^а, В. Е. Майзлиш^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 24.03.2023 г.

Изучено взаимодействие тетра-4(2-метоксифенокси)фталочиаина и тетра-4(3-метоксифенокси)фталочиаина с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином, *n*-бутиламином, *трет*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле. Реакция кислотно-основного взаимодействия с участием *n*-бутиламина и пиперидина относится к числу необычно медленных процессов и приводит к образованию кинетически устойчивых комплексов с переносом протонов. Предложено строение этих комплексов. Рассмотрено изменение реакционной способности тетрафеноксистамещенных фталочиаинов в зависимости от протоноакцепторной способности и пространственного строения азотсодержащего основания. Пиридин, 2-метилпиридин и морфолин не образуют комплексов с переносом протонов из-за их слабовыраженной основности. Аналогичная картина наблюдается в случае *трет*-бутиламина, диэтиламина и триэтиламина, которые имеют более стерически экранированный атом азота, чем в *n*-бутиламе и вследствие этого не вступают во взаимодействие с тетрафеноксистамещенными фталочиаинами.

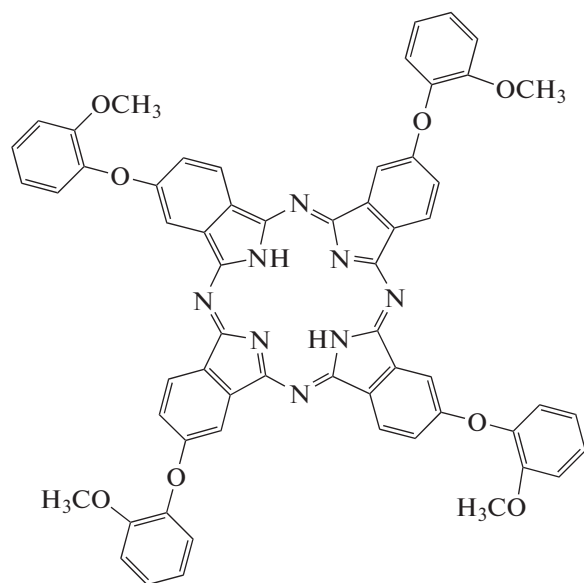
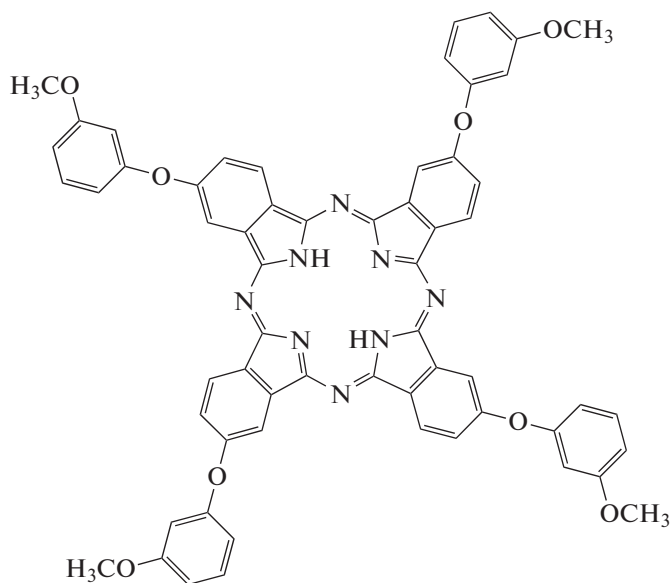
Ключевые слова: тетра-4(2-метоксифенокси)фталочиаин, тетра-4(3-метоксифен-окси)фталочиаин, азотсодержащее основание, кислотно-основное взаимодействие, кинетика, реакционная способность, комплексы с переносом протонов

DOI: 10.31857/S0044453723090157, EDN: XOYPSU

Многообразие полезных свойств, которые проявляют соединения фталочиаинового ряда, вызывает все более возрастающий интерес исследователей. В настоящее время фталочиаины (тетрабензопорфиразины) – H_2Pc нашли применение в качестве адсорбционно-полупроводниковых датчиков токсических газов, жидкокристаллических, каталитических и сенсорных материалов, материалов для нелинейной оптики [1–3]. Наряду с разработкой новых эффективных методов синтеза H_2Pc не менее важным является установление взаимосвязи их строения и реакционной способности в различных физико-химических процессах, что немаловажно для расширения диапазона практического использования этого класса соединений. К числу наи-

более значимых свойств H_2Pc следует отнести их способность вступать в редко наблюдаемые и нехарактерные для родственных соединений (порфиринов, корролов, сапфиринов) кинетически контролируемые кислотно-основные взаимодействия, количественные данные о которых весьма немногочисленны [4, 5], а факторы, влияющие на эти процессы, требуют дальнейшего углубленного изучения.

В связи с этим в данной работе изучено взаимодействие тетра-4(2-метоксифенокси)фталочиаина ($H_2Pc(OPh-2-OCH_3)_4$) и тетра-4(3-метоксифенокси)фталочиаина ($H_2Pc(OPh-3-OCH_3)_4$)

 $(\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4)$  $(\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4)$

с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином (Pip), *n*-бутиламином (BuNH_2), *трет*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4-(2-метоксифенокси)- и 4-(3-метоксифенокси)фталонитрилов осуществляли по методикам [6, 7]. Синтез безметалльных тетра-4(2-метоксифенокси)фталонитрилов и тетра-4(3-метоксифенокси)фталонитрилов осуществляли тетрациклизацией соответствующих фталонитрилов с ацетатом магния при 180°C , с последующей обработкой полученных комплексов концентрированной соляной кислотой. Затем промывали водой до нейтральной реакции. Полученные безметалльные фталонитрилы сушили при $60\text{--}65^\circ\text{C}$ и хроматографировали на силикагеле (элюент-хлороформ).

Тетра 4-(2-метокси)феноксифталонитрил: ИК-спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1} : 2924 (сим. CH_3), 2854 (несим. CH_3), 1454 (несим. OCH_3), 1261 (несим. Ar-O-Ar), 1215 (несим. Ar-O-CH_3), 1010 (NH). Спектр ЯМР ^1H (500 MHz, Chloroform-d) δ , м.д.: 7.8 (*d*, $J = 8.8$ 4H), 7.30 (*m*, 4H), 7.22 (*d*, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.19 (*s*, 4H), 7.13 (*dd*, $J = 7.9, 1.7$ Hz, 4H), 7.07 (*dd*, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 4H), 7.04 (*td*, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 4H), 3.80 (*s*, 12H), -4.01 (*bs*, 2H). m/z : $M = 1003.48$ (вычислено $M = 1003.03$).

Тетра 4-(3-метокси)феноксифталонитрил: ИК-спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1} : 2924 (сим. CH_3), 2850 (несим. CH_3), 1450 (несим. OCH_3), 1261 (несим. Ar-O-Ar), 1207 (несим. Ar-O-CH_3), 1006 (NH).

Спектр ЯМР ^1H (500 MHz, Chloroform-d) δ , м.д.: 7.85 (*m*, 4H), 7.47 (*m*, 4H), 7.31 (*d*, $J = 2.52$ 4H), 7.31 (*m*, 4H), 6.88 (*m*, 4H), 6.73 (*m*, 4H), 6.66 (*m*, 4H), 3.84 (*s*, 12H), -4.02 (*bs*, 2H). Масс-спектр m/z : $M = 1003.48$ (вычислено $M = 1003.03$), для $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ m/z : $M = 1003.73$ (вычислено $M = 1003.03$). Электронный спектр поглощения (ЭСП) $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ в бензоле $\lambda_1 = 703$ нм ($\lg \epsilon = 5.03$) и $\lambda_{II} = 667$ нм ($\lg \epsilon = 4.96$), в хлороформе $\lambda_1 = 704$ нм ($\lg \epsilon = 5.04$), $\lambda_{II} = 669$ нм ($\lg \epsilon = 4.98$) и $\lambda_1 = 705$ нм ($\lg \epsilon = 4.92$), $\lambda_{II} = 669$ нм ($\lg \epsilon = 4.92$) соответственно. Бензол и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$) с постоянной концентрацией в бензоле и добавляли переменные количества оснований. Скорость кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности наиболее интенсивной Q_x -полосы при длине волны $\lambda = 703$ нм. Минимальное значение оптической плотности в конце реакции свидетельствовало об отсутствии в реагирующей системе молекулярной формы $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$) и указывало на образование продукта реакции. Различие в максимумах полос поглощения $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$) и их комплексов с переносом протонов позволило определить те-

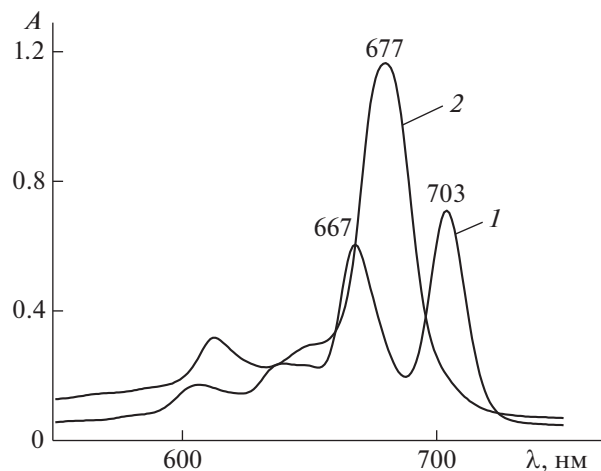


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ в бензоле (1) и *n*-бутиламинe (2) при 298 К.

кущую концентрацию $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$) по формуле:

$$C = C^\circ(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty),$$

где A_0 , A_t , A_∞ — оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени t и после завершения реакции (t_∞). C° и C — начальная и текущая концентрации $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$). Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости кислотно-основного взаимодействия с *n*-бутиламином и пиперидином рассчитывали по формуле:

$$k_H = (1/t) \ln(C^\circ/C).$$

Точность кинетических параметров оценивалась с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях k_H и E_a , которые составили 4–4.5 и 7–8% соответственно.

Оптимизация геометрических параметров комплексов $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ с *n*-бутиламином и пиперидином проводилась с помощью программного обеспечения Gaussian09 [8] в рамках теории функционала плотности. Использовался трехпараметрический гибридный функционал Бекке–Ли–Янг–Парра B3LYP [9] и набор 6-31*G(*d,p*) [10]. Расчеты всех моделей проводились *in vacuo*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно установлено, что в среде инертного бензола электронный спектр поглощения (ЭСП) $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ содержит в видимой области две расщеп-

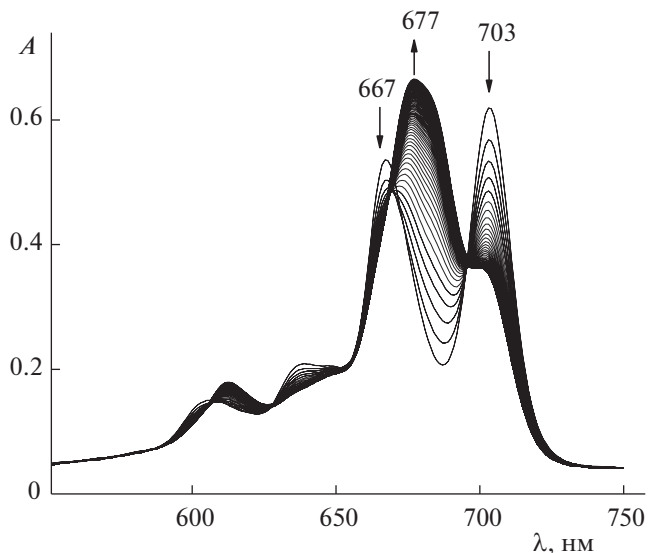


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ в присутствии *n*-бутиламина в течение 70 мин при 333 К и $C_{\text{BuNH}_2}^\circ = 5.06$ моль/л в бензоле.

ленные Q_x - и Q_y -составляющие Q -полосы с $\lambda_I = 703$ и $\lambda_{II} = 667$ нм соответственно, что указывает на D_{2h} -симметрию молекулы (рис. 1). Напротив, в среде протонакцепторного *n*-бутиламина (пиперидина) расщепление Q -полосы исчезает в результате повышения симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1). Этот факт свидетельствует о том, что тетрафеноксизамещенные фталоцианины в присутствии BuNH_2 (Pip) ведут себя как двухосновные NH-кислоты и образуют устойчивые во времени комплексы с переносом протонов, в отличие от комплексов образованных с участием β -замещенных порфиразинов [11]. На это указывает характер ЭСП $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ в *n*-бутиламинe (пиперидине), который остается без изменений в течение ~72 ч при 333 К (рис. 1). При этом ЭСП конечных продуктов не отличаются друг от друга.

Дальнейшие исследования показали, что кинетически контролируемое взаимодействие $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ с *n*-бутиламином и пиперидином в бензоле с образованием комплексов с переносом протонов наблюдается только в условиях значительного избытка основания по отношению к NH-кислоте (таблица 1). В ЭСП $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ независимо от природы основания с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности Q_x - и Q_y -составляющих Q -полосы с λ_I и λ_{II} соответственно и одновременный рост интенсивности полосы поглощения с $\lambda = 677$ нм (рис. 2). При замене

Таблица 1. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия тетра-4(2-метоксифенокси)фта-лоцианина и тетра-4(3-метоксифенокси)фталоцианина с азотсодержащими основаниями в бензоле, $C_{\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh}-2-\text{OCH}_3)_4}^\circ = C_{\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh}-3-\text{OCH}_3)_4}^\circ = 1.13 \times 10^{-5}$ моль/л

C_{B}° , моль/л	T , К	$k_{\text{H}} \times 10^4$, с ⁻¹	$k \times 10^5$, л/(моль с)	E_{a} , кДж/моль	C_{B}° , моль/л	T , К	$k_{\text{H}} \times 10^4$, с ⁻¹	$k \times 10^5$, л/(моль с)	E_{a} , кДж/моль
$\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ <i>n</i> -Бутиламин					$\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ <i>n</i> -Бутиламин				
1.27	298	0.16	1.35	48	0.90	298	0.22	2.45	47
	313	0.40	3.40			313	0.55	6.15	
	323	0.72	5.95			323	0.95	10.60	
	333	1.23	10.20			333	1.63	18.10	
2.53	298	0.30	1.43	45	1.58	298	0.35	2.30	48
	313	0.75	3.60			313	0.90	6.00	
	323	1.26	6.00			323	1.57	10.40	
	333	2.15	10.25			333	2.75	18.20	
5.06	298	0.57	1.56	44	3.39	298	0.70	2.35	48
	313	1.34	3.65			313	1.78	5.95	
	323	2.25	6.15			323	3.07	10.25	
	333	3.75	10.30			333	5.40	18.00	
7.60	298	0.80	1.60	44	6.34	298	1.30	2.45	47
	313	1.88	3.70			313	3.20	6.07	
	323	3.20	6.32			323	5.63	10.70	
	333	5.30	10.74			333	9.57	18.75	
Пиперидин					Пиперидин				
1.26	298	0.50	4.10	49	1.01	298	0.32	3.25	46
	313	1.30	10.65			313	0.80	7.70	
	323	2.20	18.60			323	1.30	13.15	
	333	4.12	34.10			333	2.30	23.10	
2.53	298	0.85	4.05	49	1.77	298	0.52	3.10	47
	313	2.25	10.75			313	1.30	7.75	
	323	3.93	18.70			323	2.20	13.20	
	333	7.20	34.15			333	3.85	23.10	
5.06	298	1.45	4.00	50	3.79	298	1.05	3.20	47
	313	3.85	10.60			313	2.60	7.85	
	323	6.80	18.70			323	4.34	13.10	
	333	12.40	34.00			333	7.65	23.05	
7.60	298	2.05	4.05	50	6.32	298	1.56	3.00	49
	313	5.40	10.70			313	4.03	7.67	
	323	9.60	18.90			323	7.14	13.60	
	333	17.32	34.23			333	12.42	23.65	

Примечание. Параметры при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса.

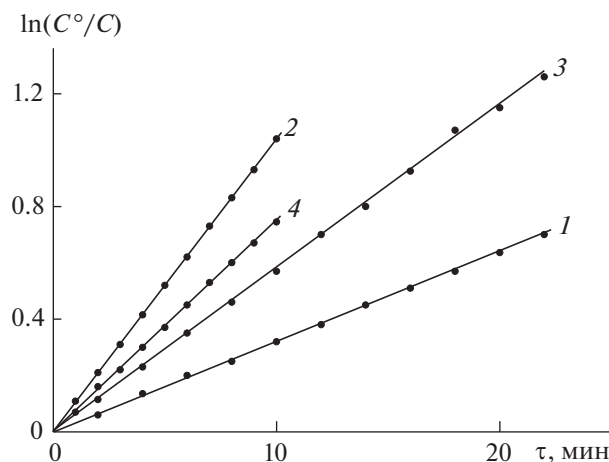


Рис. 3. Зависимости $\ln C^\circ/C$ от времени реакции $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ (1, 2) и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ (3, 4) с BuNH_2 (1, 3) и Pip (2, 4) в бензоле при $T = 333 \text{ K}$ (1–4) и $C^\circ_{\text{BuNH}_2} = 7.60$ (1), 6.34 (2), $C^\circ_{\text{Pip}} = 7.60$ (3), 6.32 (4) моль/л.

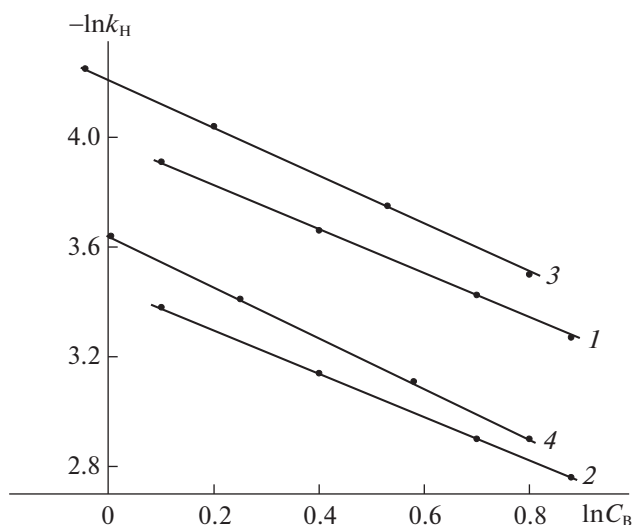


Рис. 4. Зависимости $\ln k_H$ от $\ln C_B^\circ$ для реакции $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ (1, 2) и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ (3, 4) с BuNH_2 (1, 3) и Pip (2, 4) в бензоле при $T = 313$ (3) и 333 K (1, 2, 4).

$\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ на $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ картина спектральных изменений сохраняется.

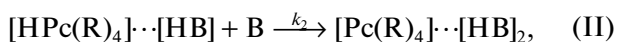
Реакция $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$ с *n*-бутиламином и пиперидином имеет первый порядок по NH -кислоте (рис. 3) и близкий к единице (в пределах экспериментальной ошибки опыта) по основанию (рис. 4). Следовательно, кинетическое уравнение имеет вид:

$$-dC_1/d\tau = kC_1C_B, \quad (1)$$

$$k = k_H/C_B, \quad (2)$$

где k_H и k — наблюдаемая и истинная константы скорости кислотно-основного взаимодействия соответственно; C_1 — концентрация $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$); $B = \text{BuNH}_2$ и Pip .

Полученные данные указывают на бимолекулярный характер лимитирующей стадии процесса, а повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} свидетельствует о двухстадийном процессе переноса протонов от NH -кислоты к основанию в соответствие с предполагаемой схемой:



где $\text{R} = -\text{OPh-2-OCH}_3$ ($-\text{OPh-3-OCH}_3$).

Молекула основания вступает во взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов NH -групп $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$) и осуществляет его вывод из плоскости макроцикла. При этом кислотно-основное взаимодействие (I) должно сопровождаться

первоначальным понижением симметрии π -хромофора молекулы от D_{2h} до C_{2v} и проявляться в гипсохромном смещении длинноволновой компоненты Q_x , приводящем к уменьшению расщепления Q -полосы в ЭСП [12]. Однако подобные спектральные изменения в условиях значительного избытка основания не наблюдаются. Уменьшение концентрации $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OCH}_3)_4$ ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OCH}_3)_4$) происходит с сохранением четких изобестических точек без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы — $[\text{HPc}(\text{R})_4 \cdots \text{HB}]$ (рис. 2). Этот факт дает основание полагать, что $k_1 < k_2$. Поскольку скорость кислотно-основного взаимодействия определялась по уменьшению оптической плотности раствора наиболее интенсивной полосы поглощения Q_x ($\lambda_1 = 703 \text{ nm}$), то $k_1 = k_H$.

В комплексах тетрафеноксизамещенных фталоцианинов — $[\text{Pc}(\text{R})_4] \cdots [\text{HB}]_2$ протоны NH -групп, связанные с атомом азота молекул BuNH_2 (Pip), располагаются над и под плоскостью макроцикла, что обеспечивает благоприятное пространственное расположение молекул оснований (рис. 5). При этом атом водорода BuNH_2 (Pip) образует дополнительные водородные связи с двумя пирролениновыми атомами азота макроцикла за счет их неподеленных электронных пар. Такое пространственное расположение оснований приводит к деформации макроцикла, угол которой не превышает 25° . В образующейся “седловидной” конформации два из четырех противоположных внутрициклических атома азота расположены ниже условной плоскости макроцикла, а два дру-

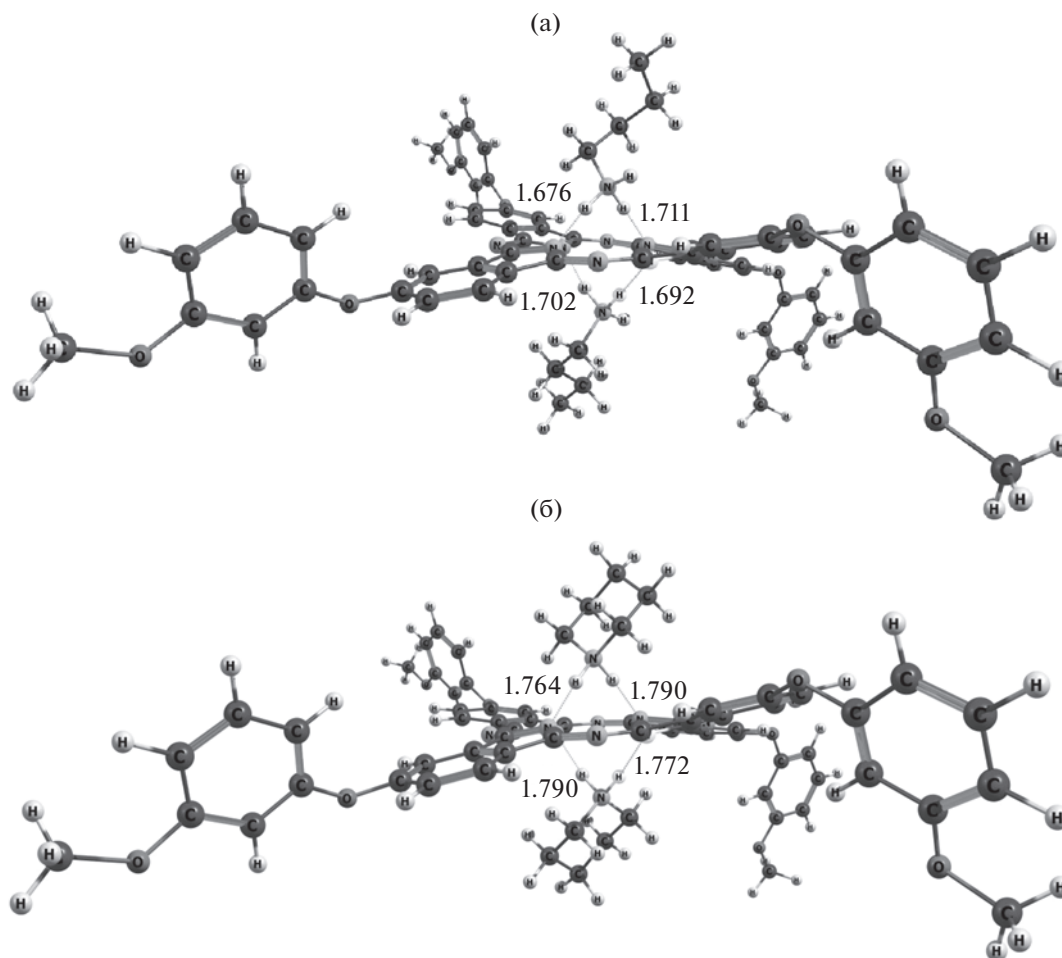


Рис. 5. Геометрическое строение комплекса $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OSCH}_3)_4$ с *n*-бутиламином (а) и пиперидином (б), оптимизированное методом V3LYP и базисным набором 6-31*G(d,p).

гих выше этой плоскости (рис. 5). Принимая во внимание слабовыраженную кислотность фталоцианинов [13] и сравнительно низкую полярность среды, комплексы $[\text{Pc}(\text{R})_4] \cdots [\text{HB}]_2$, скорее всего, следует рассматривать как Н-ассоциаты [11]. Образование ион-ионных Н-ассоциатов [11, 14] или разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией представляется маловероятным [15].

Результаты эксперимента (таблица 1) показывают, что взаимодействие $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OSCH}_3)_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OSCH}_3)_4$ с основаниями в бензоле характеризуется необычно низкими скоростями и достаточно высокими значениями E_a процесса, не свойственными для подавляющего большинства относительно простых жидкофазных кислотно-основных систем [15, 16]. Причина этого явления связана с действием стерической и электронной (поляризационной) составляющих фталоцианинового макроцикла. Последняя способствует увеличению полярности NH-связей

$\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OSCH}_3)_4$ ($\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OSCH}_3)_4$) за счет электроноакцепторного влияния четырех *мезо*-атомов азота и аннелированных бензольных колец [13]. В результате этого создаются благоприятные условия для переноса протонов от кислоты к основанию. Напротив, стерическая составляющая изменяется несимбатно электронной. Сравнительно высокая конформационная жесткость π -системы фталоцианина [1, 17] способствует экранированию атомами и π -электронами внутрициклических протонов NH-групп. Это противодействует благоприятному контакту реакционных центров молекул-партнеров и вносит основной вклад в кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия.

Достаточно сильное влияние на реакционную способность $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-2-OSCH}_3)_4$ и $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OPh-3-OSCH}_3)_4$ оказывает геометрическое строение основания и его протоноакцепторная способность. Так, разветвление углеводородной цепи в амине или увеличение числа алкильных заместителей,

связанных с атомом азота, препятствует оптимальной пространственной ориентации взаимодействующих молекул на стадиях I и II, что приводит к резкому уменьшению реакционной способности основания. В отличие от *n*-бутиламина ($pK_a^{298} = 10.60$ [18]) близкие по протоноакцепторной способности *трет*-бутиламин ($pK_a^{298} = 10.68$ [18]), диэтиламин ($pK_a^{298} = 10.93$ [18]) и триэтиламин ($pK_a^{298} = 10.87$ [18]) не вступают в кислотно-основное взаимодействие с тетрафеноксизамещенными фталоцианинами (таблица 1). В случае циклических оснований максимальной реакционной способностью обладает пиперидин ($pK_a^{298} = 11.23$ [18]), — достаточно сильный акцептор протона, имеющий пространственно доступный атом азота в составе молекулы, находящейся в “кресловидной” конформации [19]. Замена в пиперидиновом цикле атома углерода на кислород не влияет на пространственное строение амина [20], но приводит к понижению pK_a^{298} на ~2.7 единицы. В результате этого образование комплекса pK_a^{298} $H_2Pc(OPh-2-OCH_3)_4$ ($H_2Pc(OPh-3-OCH_3)_4$) с морфолином ($pK_a^{298} = 8.50$ [18]) не происходит. Аналогичная картина наблюдается в случае пиридина ($pK_a^{298} = 5.23$ [18]) и 2-метилпиридина ($pK_a^{298} = 6.00$ [18]).

Анализ кинетических данных (таблица 1) показывает, что при замене $H_2Pc(OPh-2-OCH_3)_4$ на $H_2Pc(OPh-3-OCH_3)_4$ значения k^{298} и E_a процесса не претерпевают существенных изменений. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что метоксифеноксидные заместители не лежат в плоскости фталоцианинового макроцикла (рис. 5), не участвуют с ним в сопряжении и, как следствие, не оказывают заметного влияния на NH-кислотность молекулы.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать предварительный вывод о том, что в случае тетрафеноксизамещенных фталоцианинов, имеющих стерически экранированные кислотные NH-центры, реакционная способность при взаимодействии с азотсодержащими основаниями будет существенно уменьшаться с увеличением пространственного экранирования атома азота в амине или с уменьшением протоноакцепторной способности азотсодержащего основания.

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект номер FZZW-2023-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд, 2012. С. 480.
2. Gounden D.I., Van Zyl W.E., Nombona N. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 420. P. 213359.
3. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // Molecules. 2019. V. 24. № 7. P. 1412.
4. Петров О.А., Кузмина Е.Л., Майзлиш В.Е., Родионов А.В. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 1. С. 11.
5. Петров О.А., Осипова Г.В., Майзлиш В.Е. и др. // Журн. орган. химии. 2021. Т. 57. № 9. С. 1281.
6. Han Y., Tang D., Wang G. et al. // European Polymer J. 2019. V. 111. P. 104.
7. Ayşen Ağar, Nazan Ocak İskeleli // Acta Crystallographica Section E. 2007. E63. P. 712.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.D. et al. Gaussian09. Revision A. 02. Wallingdsdorf CT: Gaussian Inc. 2016.
9. Becke A.D. // Chem. Rhys. 1993. V. 98. P. 5648.
10. Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A. et al. // Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 976.
11. Петров О.А. Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 549.
12. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. N. Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V. 4. P. 23.
13. Stuzhin P. A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 813.
14. Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 2. P. 157.
15. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Паттайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. Т. 2. 599 с.
16. Zundell G. Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Transfer Processes in Electrochemistry and Biology. / Ed. I. Prigogin, S.F. Rise. N. Y.: Wiley and Sons. Inc. 2000. P. 217.
17. Бerezin Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010. С. 424.
18. CPC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by William. M. Haynes. N. Y. 2013. P. 2668.
19. Anet F.A.L., Yavari I. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2794.
20. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. // Accounts Chem. Res. 1975. V. 8. P. 300.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК: 544.15, 544.16, 544.144.7, 544.437.3, 544.135

ГИДРИРОВАНИЕ S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$

© 2023 г. Н. А. Романова^{a,*}, В. Ю. Марков^a, А. А. Горюнков^a^aХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

*e-mail: natroman1987@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Мы сообщаем о первых результатах гидрирования S_6 -симметричного трифторметилфуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ в двух типах реакций: (1) высокотемпературного радикального гидрирования 9,10-дигидроантраценом и (2) нуклеофильного гидрирования тетраборгидридом натрия в мягких условиях. Высокотемпературное радикальное гидрирование S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ сопровождается частичным отрывом групп CF_3 и приводит к образованию сложной смеси продуктов состава $C_{60}(CF_3)_{8-12}H_{18-22}$, а при гидрировании $NaBH_4$ в мягких условиях масс-спектрометрически зафиксировано селективное образование гидроида $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$. Выполнен кинетический анализ процесса последовательного нуклеофильного гидрирования S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ в предположении наличия линейной корреляции между энергией активации и энтальпией однотипных элементарных стадий с использованием квантово-химического моделирования на уровне теории функционала плотности. Предсказан изомерный состав в ряду анионных интермедиатов $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n-1}^-$ и продуктов их протонирования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $n = 1-6$. Показано, что гидрирование S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ должно приводить к образованию термодинамически и кинетически наиболее устойчивого продукта *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, в котором все атомы водорода расположены в соседних позициях около групп CF_3 , формируя вместе с ними околоэкваториальный пояс из 24 аддендов при сохранении трифениленовых фрагментов на двух противоположных полюсах. Средняя энергия диссоциации связи, $BDE(C-H)$ в *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ составляет $298 \text{ кДж моль}^{-1}$, что примерно на 20 кДж моль^{-1} выше величины $BDE(C-H)$ известных гидридов фуллерена $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$ (PBE0/def2-SVP).

Ключевые слова: фуллерен, гидрирование, перенос атома водорода, нуклеофильное гидрирование, трифторметил, теория функционала плотности, корреляционные уравнения, линейные соотношения свободных энергий, энергия диссоциации связи, наноглерод, наносферы

DOI: 10.31857/S0044453723090200, EDN: XPLTGS

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены обладают большим числом близких по реакционной способности sp^2 -гибридных атомов углерода. Формально это должно приводить к огромному композиционному и изомерному разнообразию продуктов присоединения. Например, для I_h -симметричного фуллерена C_{60} , где все атомы углерода эквивалентны, для продукта состава $C_{60}X_n$, в котором равновероятно присоединены n эквивалентных одноатомных аддендов X по 60 эквивалентным позициям, следует ожидать образования до $60!/[120(60-n)!n!]$ изомеров. Для аддукта состава $C_{60}X_{12}$ это составляет около 10 миллиардов (10^{10}) изомеров. Однако развитие химии фуллеренов показало, что существуют многочисленные примеры полиприсоединения, приводящего к образованию единственного продукта

или малого числа изомерных аддуктов. Прямое гидрирование и галогенирование фуллерена C_{60} в определенных условиях идет с высокой композиционной и даже изомерной селективностью. В частности, получены изоструктурные C_{3v} -симметричные $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}F_{18}$, $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}F_{36}$ (как смесь T -, C_3 - и C_1 -симметричных изомеров), смесь двух изомеров D_3 - и S_6 - $C_{60}F_{48}$, индивидуальные бромфуллерены C_{2v} - $C_{60}Br_6$, C_{2v} - $C_{60}Br_8$, T_h - $C_{60}Br_{24}$, индивидуальные хлорфуллерены C_s - $C_{60}Cl_6$ и D_{3d} - $C_{60}Cl_{30}$ [1–5]. Есть примеры селективного полиприсоединения более сложных аддендов, например, в ходе высокотемпературного термоллиза паров CF_3I в ампуле с фуллереном C_{60} основным продуктом синтеза является S_6 -симметричный трифторметилфуллерен $C_{60}(CF_3)_{12}$ [6], а его хлорирование под действием $SbCl_5$ приводит к

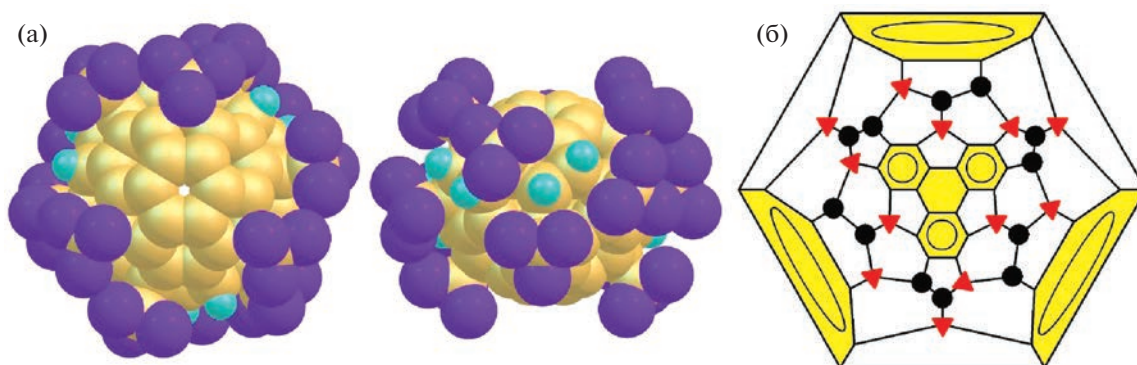


Рис. 1. Пространственное строение *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ вдоль оси S_6 и сбоку (данные ТФП) (а). Диаграмма Шлегеля *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ (б), треугольниками отмечены позиции групп CF_3 , кружками — позиции атомов водорода; трифениленовые фрагменты отмечены цветом.

единственному изомеру S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ [7]. Во всех перечисленных случаях селективно образующиеся продукты являются термодинамически наиболее устойчивыми среди всех возможных изомеров, причем дальнейшему протеканию реакции присоединения препятствуют кинетические ограничения (формирование ароматических систем и/или стерические препятствия).

Наличие подобных закономерностей, существенно ограничивающих изомерную и композиционную сложность продуктов функционализации фуллеренов, делает возможным вести предсказательный анализ возможности селективного синтеза производных фуллеренов заданного состава и строения.

Недавно было показано, что фуллерены катализируют гидрирование/дегидрирование $NaAlH_4$ и $LiBH_4$, что может быть использовано для создания гибридных материалов хранения водорода [8, 9]. Подобную каталитическую активность можно ожидать и для гидридов более сложных производных фуллеренов. В частности, было показано, что гидриды дифторметилфуллеренов являются фотоэлектрокатализаторами восстановления молекулярного кислорода [10], что перспективно для создания на их основе безметалльных электрокатализаторов и замены дорогостоящих катализаторов на основе металлов платиновой группы.

Исследуя закономерности гидрирования производных фуллеренов ранее мы разработали селективные методы восстановительного гидрирования дифторметилфуллеренов $C_{60}(CF_2)_2$ [11, 12] и трифторметилфуллеренов C_s - $C_{70}(CF_3)_8$ и C_1 - $C_{70}(CF_3)_{10}$ [13]. В настоящей работе мы сосредоточили внимание на гидрировании S_6 -симметричного трифторметилфуллерена $C_{60}(CF_3)_{12}$ и обнаружили возможность селективного получения термодинамически наиболее устойчивого аддукта *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, обла-

дающего уникальным строением (рис. 1), где все атомы водорода расположены в соседних позициях около групп CF_3 , вместе с ними формируя околоэкваториальный пояс из 12 + 12 аддендов при сохранении трифениленовых фрагментов на двух противоположных полюсах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование. Фуллерен C_{60} (99.9%, Фуллерен-Центр), трифторметилиодид (CF_3I , 99%, P&M Invest), 9,10-дигидроантрацен (9.10-DHA, 97%, Acros Organics), боргидрид натрия ($NaBH_4$, 98%, Acros Organics), 2-*транс*-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил (DCTB, >98%, Sigma-Aldrich), *о*-дихлорбензол (*о*-ДХБ, *о*- $C_6H_4Cl_2$, 99%, Aldrich), этанол (99.8%, Acros Organics) были использованы без дополнительной очистки. Толуол перегоняли над металлическим натрием при атмосферном давлении, собирая фракцию с $t_{кип}$ 108–109°C. Гексан перегоняли над оксидом фосфора при атмосферном давлении, собирая фракцию с $t_{кип}$ 68–69°C.

Масс-спектры матрично-активированной десорбции-ионизации (МАЛДИ) были зарегистрированы с помощью времяпролетного рефлексорного масс-спектрометра Bruker AutoFlex II, имеющего азотный газоразрядный лазер (длина волны 337 нм, длительность импульса 2.5 нс). Регистрацию осуществляли в режиме отрицательных ионов с использованием DCTB в качестве матрицы; молярное отношение матрица/аналит в нанесенных пробах составляло не менее 1000/1. Спектры ЯМР были зарегистрированы с использованием спектрометра Bruker Avance-600 на частоте 564.7 МГц (^{19}F) в *орто*-дихлорбензоле- d_4 при 25°C. В качестве внутреннего стандарта использовали гексафторбензол C_6F_6 , δ_F –162.9 м.д.

Спектры ИК были зарегистрированы в диапазоне волновых чисел 400–4000 cm^{-1} (таблетка KBr, разрешение 2 cm^{-1}) с использованием спектрометра FT-IR IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония). Спектры поглощения были записаны с использованием оптоволоконного детектора AvaSpec-ULS2048 $\times$ 64TEC-USB2 Sensline (Avantes, Netherlands, спектральный диапазон 200–1160 нм с улучшенной чувствительностью в УФ- и ближнем ИК-диапазонах, оптическое разрешение 1.2 нм с источником излучения AvaLight-DHc (Avantes, Netherlands, диапазон 200–2500 нм, оснащенный дейтериевой и галогеновой лампами). Для анализа образцы растворяли в *o*-дихлорбензоле или *n*-гексане, измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 10 мм.

Для нумерации позиций расположения аддендов на фуллереновой сфере в синтезированных производных фуллеренов используется рекомендация IUPAC [14].

Синтез трифторметилфуллерена $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$.

Внимание! Давление паров CF_3I при температуре 25°C составляет около 4.8 атмосфер [15], поэтому при работе требуется соблюдать меры предосторожности, обязательны очки для защиты от возможного взрыва ампулы, а градиентное нагревание ампулы нужно проводить под вытяжным шкафом.

Трифторметилфуллерен $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ был синтезирован по известной методике [6] в реакции фуллерена C_{60} с CF_3I в запаянной трехсекционной ампуле. В ампулу загружали навеску фуллерена C_{60} (60–100 мг), откачивали до давления 10^{-2} мм рт. ст., охлаждали в жидком азоте, после чего конденсировали 1–2 мл CF_3I (температура кипения CF_3I –22°C) [15]. Далее ампулу отпаивали и доводили до комнатной температуры. В высокотемпературной секции (420°C) находился фуллерен, средняя секция предназначена для конденсации продуктов трифторметилирования (находится в температурном градиенте от 300 до 250°C), третья секция находится снаружи печи при комнатной температуре и содержит сжиженный CF_3I (в этой секции происходит конденсация I_2). Реакцию проводили в течение 48 часов, не допуская полного расхода сжиженного CF_3I . По завершению реакции в средней секции ампулы образуется желто-оранжевый кристаллический конденсат. После остывания ампулы до комнатной температуры непрореагировавший CF_3I замораживали в жидком азоте и вскрывали ампулу. Продукт реакции извлекали механически из средней секции ампулы. Нагреванием продукта при 50–80°C на воздухе отгоняли остаточный иод, затем продукт был измельчен и перекристаллизован из кипящего *o*-дихлорбензола. Очищен-

ный $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ представляет собой светло-желтый порошок, его выход составил 40–60 мг (30%).

$S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$, 1,6,11,16,18,26,36,44,46,49,54,60- $C_{60}(CF_3)_{12}$: светло-желтый порошок. Спектр поглощения (*n*-гексан, λ_{max} , нм): 208, 227, 291, 318, 338, 378, 408, 428. Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z (%): 1478.97 (100) $\{C_{60}(CF_3)_{11}^-, [M-CF_3]^-\}$, 1492.25 (26) $\{C_{60}(CF_3)_{11}^{*-}, [M-CF_3]^{*-}$ (метастабильный)}, 1409.95 (22) $\{C_{60}(CF_3)_{10}^-, M_1^-\}$, 1547.95 (10) $\{C_{60}(CF_3)_{12}^-, M^-\}$. Спектр ЯМР ^{19}F (564.7 МГц, *o*- $C_6D_4Cl_2$, δ , м.д., J , Гц): –64.15 (18F, м, CF_3), –65.46 (18F, CF_3). Спектр ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 518, 530, 574, 603, 645, 679, 714, 737, 743, 758, 767, 779, 793, 886, 940, 969, 988, 1009, 1079, 1110, 1158, 1180, 1199, 1222, 1225, 1259.

Гидрирование 9,10-дигидроантраценом (9,10-ДГА). Трифторметилфуллерен $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ (10 мг, 0.0065 ммоль) и 9,10-дигидроантрацен (120 мг, 0.67 ммоль) смешивали в мольном соотношении около 1 : 100, затем помещали в ампулу под атмосферой азота и отпаивали. Ампулу помещали в трубчатую печь и нагревали в одном из трех температурных интервалов 150–160 (50 мин), 250–280 (50 мин) или 330–360 (50 мин и 22 ч)°C. Протекание реакции контролировали визуально. Реакционная смесь при 250°C плавится с образованием ярко-желтого прозрачного раствора, свидетельствующего о полноте растворения навески $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ в расплавленном дигидроантрацене. Спустя указанное время ампулы вынимали из печи, охлаждали до комнатной температуры и, после вскрытия, механически собирали продукт. Непрореагировавший дигидроантрацен и антрацен из реакционной смеси удаляли сублимацией, нагревая ее в градиентной печи в динамическом вакууме (0.02 Торр) при температуре 130°C в течение 5–10 мин. Полученный продукт представлял собой темно-желтый порошок, состав которого определяли методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Обнаружено, что высокотемпературное гидрирование сопровождается переалкилированием с образованием гидридов трифторметилфуллеренов, содержащих от 8 до 18 групп CF_3 ; в зависимости от температурного режима гидрирование приводит к присоединению от 2 до 22 атомов водорода к фуллереновому остову.

Гидрирование тетрагидроборатом натрия. Гидрирование трифторметилфуллерена $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ боргидридом натрия проводили в смеси растворителей толуол/этанол при нагревании до 40–60°C, мольное соотношение $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}/NaBH_4$ составляло 1 : 100.

Навеску $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ (20 мг, 0.013 ммоль) диспергировали в толуоле (10 мл) с использованием ультразвуковой ванны; из-за малой растворимо-

сти $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ полного растворения не происходит и образуется желтая суспензия. Навеску тетрагидробората натрия (50 мг, 1.32 ммоль) растворяли в этаноле (10–15 мл). Так как $NaBH_4$ медленно реагирует со спиртами [16], для синтеза использовали свежеприготовленный раствор. Далее при интенсивном перемешивании к суспензии $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ в толуоле добавляли свежеприготовленный раствор $NaBH_4$ в этаноле и нагревали до 40–60°C в течение 20–120 мин. При смешении наблюдается газовыделение и, изначально мутный желтый раствор, становится прозрачным лимонно-желтого цвета. Для контроля за протекающей реакцией из реакционной смеси через заданные промежутки времени отбирали пробы для последующего анализа методом масс-спектрометрии МАЛДИ. По завершению реакции и охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры выпадает желтый мелкокристаллический осадок, свидетельствующий о низкой растворимости продуктов реакции. Согласно масс-спектральным данным, последовательное гидрирование $C_{60}(CF_3)_{12}$ с селективным образованием по завершении реакции продукта состава $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$.

$C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$: светло-желтый порошок. Масс-спектр (МАЛДИ), отрицательные ионы, m/z (%): 1491.04 (100) $\{C_{60}(CF_3)_{11}H_{12}^-, [M-CF_3]^- \}$, 1559.03 (41) $\{C_{60}(CF_3)_{12}H_{11}^-, [M-H]^- \}$, 1412.97 (34) $\{C_{60}(CF_3)_{10}H_3^-, [M_1-H]^- \}$.

Квантово-химическое моделирование. Изначально оптимизацию геометрии молекул проводили с использованием молекулярно-динамического пакета TINKER 8 с использованием набора параметров силовых полей MM2 [17]. Дальнейшую оптимизацию геометрии и расчет относительной энергии образования молекул проводили полуэмпирическим методом AM1 в программном пакете Firefly 8.2.0 [18], частично основанном на программном коде GAMESS(US) [19]. Далее для структур с относительной энергией образования в диапазоне до 100 кДж моль⁻¹, рассчитанных на уровне AM1, проводили расчет методом теории функционала плотности с использованием квантово-химического пакета Priroda 11 [20] с обменно-корреляционным функционалом PBE [21] и встроенным трехэкспонентным базисным набором качества TZ2P. Детали последовательной генерации списка изомеров состава $C_{60}(CF_3)_{12}H_n$, $n = 1-14$, а также списки наиболее энергетически предпочтительных структур приведены в электронном приложении. Для ряда структур выполнены оптимизации молекулярной геометрии, расчет энергии образования и средней энергии диссоциации связи (BDE) на уровне ТФП с использованием гибридного функционала PBE0

[22] и базиса с разделенной валентной поляризацией def2-SVP [23] в программном пакете Firefly 8.2.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергия связи C–H в $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$. S_6 -симметричный трифторметилфуллерен $C_{60}(CF_3)_{12}$ — один из наиболее синтетически доступных трифторметилфуллеренов [6], селективный синтез которого оказывается возможным благодаря его высокой термодинамической стабильности и кинетической устойчивости в последующих реакциях трифторметилирования [24, 25]. Такая стабильность предопределена особенностью его строения: 12 групп CF_3 присоединены в *пара*- и *мета*-положениях относительно друг друга в сочлененных шестичленных циклах, которые формируют околоэкваториальный пояс (рис. 2).

Такой мотив присоединения формирует два трифениленовых фрагмента на противоположных полюсах молекулы и оставляет 6 двойных связей в околоэкваториальных позициях, каждая из которых окружена тремя группами CF_3 . Появление двух ароматических фрагментов и типичное для продуктов трифторметилирования фуллеренов формирование пояса из сочлененных *пара*- $C_6(CF_3)_2$ и *мета*- $C_6(CF_3)_2$ гексагонов приводит к наименьшей энергии образования $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ среди возможных изомеров с иным расположением групп CF_3 , одновременно обеспечивая повышенную энергию активации для следующей стадии радикального присоединения радикала $CF_3^\bullet$ и, соответственно, пониженную реакционную способность [24].

Большая химическая инертность и нетипично низкая для трифторметилфуллеренов растворимость в большинстве органических растворителей [6] ограничивают возможность дальнейшей функционализации $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$. До сих пор единственным примером его успешной функционализации было высокотемпературное хлорирование в растворе $SbCl_5$ (см. рис. 2) [7]. Нагревание реакционной смеси при температуре 270–280°C в течение 24 ч приводит к образованию смешанного производного состава $C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ в качестве основного продукта. Хлорированию подвергаются оба трифениленовых фрагмента, к каждому из которых присоединяется по три пары атомов хлора в *пара*-позиции относительно друг друга с образованием S_6 -симметричного продукта, с мотивом расположения аддендов, аналогичным $T_h-C_{60}Br_{24}$ [26]. Обозначим данный мотив аддендов в $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ как *пара*- S_6 мотив.

Более плотному расположению атомов хлора в $C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ препятствует его размер. Мы предположили, что присоединение меньшего

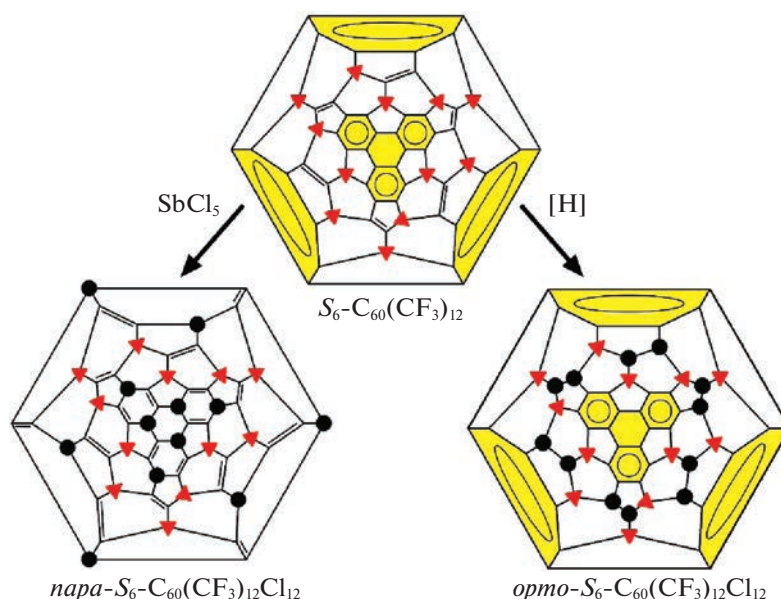


Рис. 2. Региоселективное хлорирование (слева) и гидрирование (справа) S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}$. На диаграммах Шлегеля треугольниками отмечены позиции групп CF_3 , кружками позиции хлора (слева) или водорода (справа). Трифениленовые фрагменты отмечены цветом.

по размеру атома водорода приведет к более плотному расположению, в частности, может оказаться возможным гидрирование 6 околоэкваториальных двойных связей с образованием $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$, в котором сохранены оба трифениленовых фрагмента, обеспечивающих дополнительную стабилизацию молекулы, а все адденды будут формировать экваториальный пояс (см. рис. 2). При этом идеализированная точечная группа симметрии S_6 молекулы сохранится, такой мотив присоединения обозначим как *орто*- S_6 .

Для проверки этого предположения на уровне теории функционала плотности (PBE0/def2-SVP)

были рассчитаны энергии образования *орто*- S_6 и *пара*- S_6 изомеров $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$ (Таблица 1). Изомер с околоэкваториальным расположением всех аддендов оказался на $375 \text{ кДж моль}^{-1}$ стабильнее с расположением атомов водорода на трифениленовых полюсах. Для изомеров $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{Cl}_{12}$ порядок стабильности оказывается инвертирован: экспериментально обнаруженный *пара*- S_6 $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{Cl}_{12}$ на $432 \text{ кДж моль}^{-1}$ предпочтительнее гипотетического околоэкваториального изомера *орто*- S_6 - $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{Cl}_{12}$.

О возможности образования *орто*- S_6 - $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$ с околоэкваториальным располо-

Таблица 1. Относительные энергии образования изомеров S_6 - $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{X}_{12}$, где $\text{X} = \text{H}$ и Cl , а также средние энергии диссоциации связей $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{CF}_3$ в производных фуллере C_{60}

Структура	$\Delta_f E$, кДж моль $^{-1}$	X =	BDE(C-X), кДж моль $^{-1}$		
			PBE0/def2-SVP	PBE/tz2p	Эксперимент
<i>орто</i> - S_6 - $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$	0	H	298	287	н.д.
<i>пара</i> - S_6 - $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$	+375 (+425)	H	267	252	н.д.
C_{3v} - $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$	—	H	279	267	н.д.
C_3 - $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$	—	H	276	265	255.4 ± 0.8 [27]
<i>орто</i> - S_6 - $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{Cl}_{12}$	+432 (+463)	Cl	127	113	н.д.
<i>пара</i> - S_6 - $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{Cl}_{12}$	0	Cl	163	152	н.д.
D_{3d} - $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$	—	Cl	176	166	195 ± 5 [28]
T_h - $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$	—	Cl	171	165	н.д.
S_6 - $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$	—	CF_3	237	191	233 ± 14 [25]

Примечание. Расчет выполнен на уровне ТФП PBE0/def2-SVP (в скобках указаны значения, рассчитанные на уровне ТФП PBE/tz2p) для реакций вида: $1/n \text{ C}_{60}\text{X}_n = 1/n \text{ C}_{60} + \text{X}$, $1/n \text{ C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{X}_n = 1/n \text{ C}_{60}(\text{CF}_3)_{12} + \text{X}$. н.д. — нет данных.

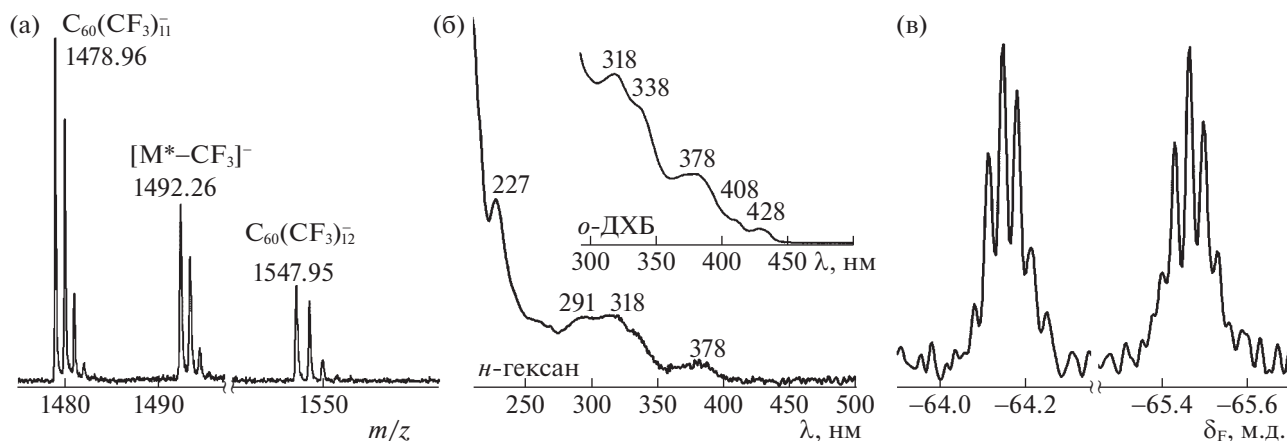


Рис. 3. Идентификация $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$: масс-спектр МАЛДИ (а), спектры УФ/вид в *n*-гексане (б) (на вставке, спектр в *o*-дихлорбензоле) и спектр ЯМР на ядрах ^{19}F (в).

жением атомов водорода свидетельствует высокая средняя энергия диссоциации связи $BDE(C-H)$, равная $298 \text{ кДж моль}^{-1}$, что на 19 и 22 кДж моль^{-1} выше, чем у известных гидридов $C_{3v}-C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{36}$. Для *para*- $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ величина $BDE(C-Cl)$ на $8-12 \text{ кДж моль}^{-1}$ ниже, чем у известных $T_h-C_{60}Cl_{24}$ и $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$. Тем не менее, даже в этом случае хлорпроизводное *para*- $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}Cl_{12}$ экспериментально зафиксирован как основной продукт хлорирования $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ [6].

Методы гидрирования фуллеренов. Результаты теоретического моделирования свидетельствуют о высокой вероятности селективного гидрирования $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ с образованием *орто*- $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$. Поэтому мы предприняли попытку экспериментальной проверки этой гипотезы. В качестве возможных путей гидрирования мы использовали два подхода, проходящих по различным механизмам: радикальный перенос атома водорода и нуклеофильное гидрирование.

Первый подход заключается в нагревании смеси 9,10-дигидроантрацена (9,10-ДГА) с фуллереновым субстратом при повышенных температурах. Ранее нагреванием фуллерена C_{60} в 9,10-ДГА при 350°C были получены $C_{3v}-C_{60}H_{18}$ и смесь изомеров $C_{60}H_{36}$ [29, 30, 2, 31]. Фуллерен C_{60} растворяется в расплавленном 9,10-ДГА, что обеспечивает его гомогенное гидрирование с образованием $C_{60}H_{36}$ за 30 мин. Более длительное нагревание реакционной смеси (24 ч) приводит к дегидрированию $C_{60}H_{36}$ с образованием $C_{3v}-C_{60}H_{18}$. Считается, что реакция протекает по радикальному пути через перенос атома водорода от 9,10-ДГА к активированному ненасыщенному субстрату [32].

Второй подход использует реакцию гидрирования раствора фуллерена в толуоле при его обра-

ботке раствором $NaBH_4$ в этаноле при нагревании до 60°C [33]. Этим методом был получен $C_{60}H_2$ с выходом 59%. Реакция протекает по механизму нуклеофильного гидрирования с последующим протонированием карбанионного интермедиата присутствующим этанолом, выступающим в роли протонного донора. Этот метод, в основном, используется для восстановления альдегидов и кетон до спиртов, однако в присутствии каталитических количеств $InCl_3$ или $NiCl_2$, выступающих в качестве слабых кислот Льюиса, происходит также гидрирование двойных связей в активированных сопряженных алкенах [16]. В случае фуллеренов, благодаря высокой их электроноакцепторности, гидрирование борогидридом натрия идет без дополнительных катализаторов.

Альтернативный путь нуклеофильного гидрирования фуллереновых субстратов заключается в их обработке Zn/Cu -парой в присутствии воды. Например, этим методом были получены гидриды фторсодержащих фуллеренов $C_{60}(CF_2)_2$, $C_{70}(CF_3)_8$ и $C_{70}(CF_3)_{10}$ [11–13]. Однако, в этом случае реакция идет на границе раздела фаз между твердыми частицами Zn/Cu -пары и растворителем, содержащим растворенный фуллереновый субстрат. Но поскольку трифторметилфуллерен $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ сам характеризуется крайне слабой растворимостью, мы решили отказаться от применения этой гетерогенной методики.

Исходный трифторметилфуллерен $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ был синтезирован по известной методике в реакции между CF_3I и C_{60} в запаянной ампуле при градиентном нагревании до 420°C [6]. Продукт был очищен перекристаллизацией из кипящего *o*-дихлорбензола. Результаты анализа методами масс-спектрометрии МАЛДИ, спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F (рис. 3), а также ИК-спектроскопии для полученного соединения находятся в хорошем

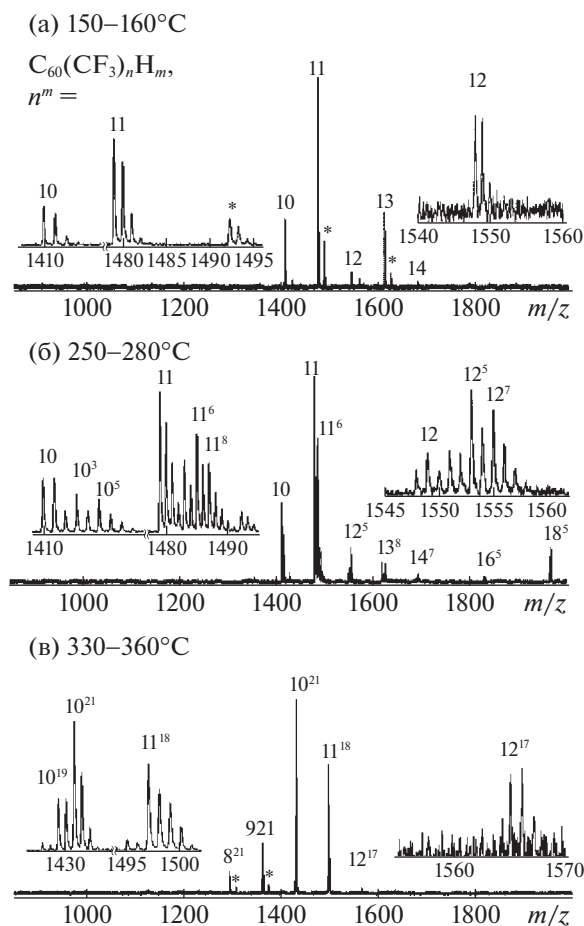


Рис. 4. Масс-спектры МАЛДИ продуктов высокотемпературного гидрирования $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ в трех температурных диапазонах (а–в) 150–160 (50 мин), 250–280 (50 мин) и 330–360 (22 ч) °С.

согласии с литературными данными [6, 25]. Характерной особенностью масс-спектров МАЛДИ для трифторметилфуллерена $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ является превалирование фрагментного пика $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{11}^-$ над пиком молекулярного иона $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}^-$ (рис. 3а). Это может быть связано как с низкой растворимостью $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ (и, как следствие с его не смешиваемостью с матрицей ДСТВ, что ведет к повышенной фрагментации при лазерной десорбции), так и повышенным сродством к электрону радикала $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{11}^\bullet$, что частично компенсирует энергию, требуемую для отрыва группы CF_3 , как это характерно для высших трифторметилфуллеренов $\text{C}_{70}(\text{CF}_3)_{2n}$, $2n = 12\text{--}20$ [34–39].

Гидрирование $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ по механизму переноса атома водорода. Гидрирование $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ в реакции с 9,10-ДГА, протекающей по механизму переноса атома водорода, проводили аналогично работе [29], нагревая их смесь (100-кратный мольный избыток 9,10-ДГА) в трех темпера-

турных интервалах: 150–160 (50 мин), 250–280 (50 мин) и 330–360 (50 мин и 22 ч) °С. Согласно данным масс-спектрометрии МАЛДИ (рис. 4), нагревание в нижнем температурном интервале не приводит к образованию продуктов гидрирования, но сопровождается частичным переалкилированием с образованием трифторметилфуллеренов с 14 группами CF_3 . При температуре выше 250 °С реакционная смесь превращается в ярко-желтый прозрачный расплав, что свидетельствует о полном растворении $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$. В масс-спектре продуктов реакции при 250–280 °С обнаружены ионы, соответствующие соединениям состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n\text{H}_m$, $n = 10\text{--}18$ и $m = 2\text{--}8$, а общее число аддендов $n+m$ достигает 20–22. Превалирующими компонентами являются $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ и $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_6$. Нагревание до 330–360 °С в течение 50 мин приводит к увеличению степени гидрирования до 14–18 атомов водорода, но сопровождается отрывом до четырех групп CF_3 , приводя к соединениям состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_n\text{H}_m$, $n = 8\text{--}12$ и $m = 18\text{--}22$, а суммарное число аддендов $n + m$ достигает 30–32 групп.

На схеме 1 представлен итоговый процесс гидрирования $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ с использованием 9,10-ДГА. Гидрирование $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ начинается при температурах выше 250 °С, причем максимальная степень гидрирования возрастает от 8 до 22 атомов водорода при повышении температуры до 360 °С. Одновременно при повышении температуры от 250 до 360 °С увеличивается общее число аддендов от 20 до 32 групп. Реакция осложняется переалкилированием, приводящим к перераспределению групп CF_3 , в том числе образуются трифторметилфуллерены с 18 группами CF_3 . Увеличение времени синтеза с 50 мин до 22 ч хотя и сопровождается ростом степени гидрирования, однако сопровождается отрывом до четырех групп CF_3 . В отличие от исходного $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$, полученный продукт растворим в смесях толуол/гексан, однако его хроматографический анализ показал сложную смесь продуктов. Таким образом, реакция протекает неселективно, а максимальная степень гидрирования $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ достигает 18.

Гидрирование $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ в расплаве 9,10-дигидроантрацена требует повышенных темпера-

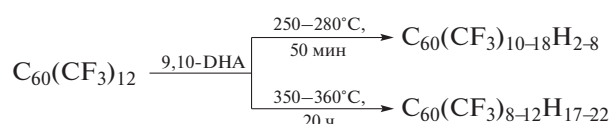


Схема 1. Гидрирование $S_6\text{-C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ в расплаве 9,10-дигидроантрацена.

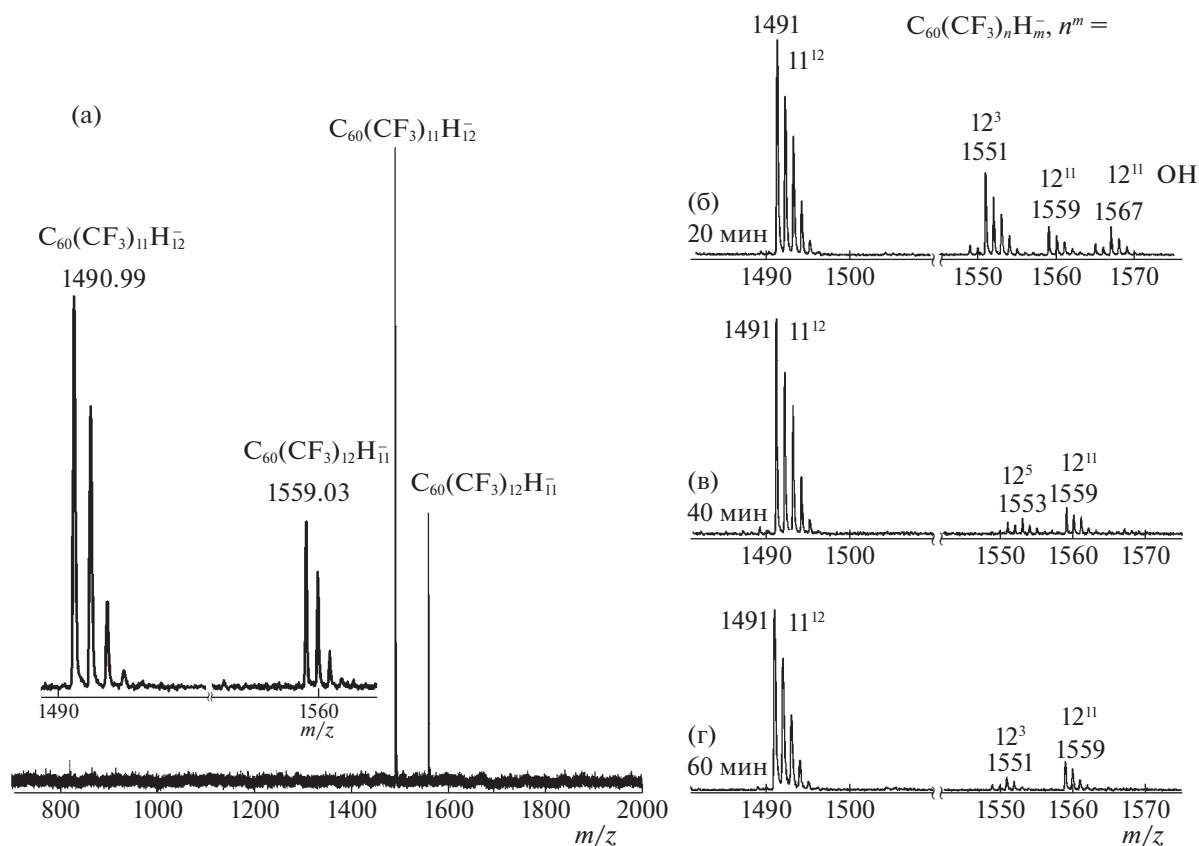


Рис. 5. Масс-спектр МАЛДИ продуктов нуклеофильного гидрирования $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ (а). На вставках (б–г) увеличенные масс-спектры продуктов реакции спустя 20, 40 и 60 мин после начала реакции.

тур (от 250°C и выше) и сопровождается частичной потерей групп CF_3 , а также процессами переметилирования с образованием высших трифторметилфуллеренов. Отметим, что в случае хлорирования $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ в $SbCl_5$, протекающего в схожем температурном диапазоне 270–280°C, подобных процессов не было зафиксировано [7], хотя последовательное хлорирование предположительно также протекает по механизму радикального присоединения.

Нуклеофильное гидрирование $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$. Для минимизации деструкции $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$ в ходе его гидрирования мы апробировали второй подход, заключающийся в реакции между фуллереновым субстратом и $NaBH_4$ (схема 2). Фуллерены, являясь полиненасыщенными электроноакцепторными полиенами, вступают в реакцию

нуклеофильного присоединения. Например, дигидрид и тетрагидриды фуллерена C_{60} образуются при его обработке $NaBH_4$ в растворе смеси толуола с этанолом при аккуратном нагревании до 60°C [33]. Близость первого потенциала восстановления C_{60} (–1.1 В отн. $Fc^{+/0}$) [11] и потенциала окисления $NaBH_4$ (оценивается около –1.0 В отн. $Fc^{+/0}$) [40] свидетельствует, что фуллерен способен окислять анион BH_4^- , поэтому механизм реакции может быть осложнен стадией электронного переноса. В нашем исследовании мы предполагаем, что формально реакция протекает как присоединение к фуллереновому субстрату гидрид-аниона H^- с образованием карбанионного интермедиата, который далее протонируется до электроней-

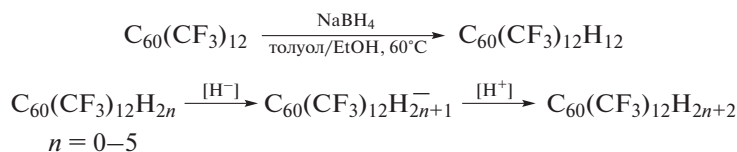


Схема 2. Нуклеофильное гидрирование $S_6-C_{60}(CF_3)_{12}$.

трального гидрида (донором протона выступает этанол).

Добавление раствора $NaBH_4$ в этаноле к суспензии S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ в толуоле при 40–60°C приводит к газовой выделению и, изначально мутный желтый раствор становится прозрачным раствором лимонно-желтого цвета. Масс-спектрометрический анализ проб, отбираемых из реакционной смеси спустя 20, 40 и 60 мин после начала реакции, свидетельствует об образовании гидридов S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ (рис. 5). Масс-спектры содержат фрагментные ионы $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n-1}^-$ и $C_{60}(CF_3)_{11}H_{2n}^-$, которые мы приписываем продуктам гидрирования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $2n = 2, 4, 6$ и 12. С течением времени наблюдается увеличение степени гидрирования трифторметилфуллерепа, спустя час после начала реакции главным продуктом становится $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$.

Примечательно, что в отличие от нефункционализированного C_{60} [33], гидрирование S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ не останавливается на образовании продукта присоединения 2, 4 или 6 атомов водорода, а идет вплоть до присоединения 12 атомов. Похожее поведение было обнаружено при нуклеофильном гидрировании фуллерепа C_{70} с использованием Zn/Cu -пары в присутствии воды, которое приводит к образованию $C_{70}H_8$ и $C_{70}H_{10}$ с околоэкваториальным расположением атомов водорода [41, 42]. Причину такого поведения S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ мы связываем с особенностью его строения: гидрированию подвергаются 6 эквивалентных практически изолированных друг от друга околоэкваториальных двойных связей, насыщение которых слабо изменяет электроакцепторные свойства молекулы. Действительно, согласно данным квантово-химических расчетов (см. далее), энергия уровня НВМО с насыщением каждой околоэкваториальной двойной связи повышается на 0.02–0.1 эВ вплоть до образования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{10}$, а для *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ уровень НВМО возрастает уже на 0.22 эВ.

Напротив, для менее симметричных трифторметилфуллеренов C_5 - $C_{70}(CF_3)_8$ и C_1 - $C_{70}(CF_3)_{10}$ нуклеофильное гидрирование Zn/Cu -парой в присутствии воды завершается после присоединения двух или четырех атомов водорода, соответственно [13]. Дополнительной иллюстрацией к этому является поведение $C_{60}(CF_3)_{10}$, который был обнаружен как минорная примесь в одном из синтезированных препаратов S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ (см. рис. S4–S6 в электронном приложении). Его гидрирование под действием $NaBH_4$ завершается образованием ди- и тетрагидрида $C_{60}(CF_3)_{10}H_2$ и $C_{60}(CF_3)_{10}H_4$, тогда как S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ превращается в $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$.

Полезно сравнить поведение S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ и продукта его гидрирования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ при регистрации масс-спектров МАЛДИ. В обоих случаях преобладают фрагментные отрицательные ионы. При этом в случае $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ они образованы отрывом либо одной группы CF_3 , либо атома водорода. Этому обстоятельству можно дать ряд объяснений. Во-первых, вполне вероятно, имеет место плохая смешиваемость фаз аналита и матрицы при пробоподготовке, как и в случае исходного S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$. Во-вторых, нейтральная частица, соответствующая отрыву одного адденда от молекулы $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, может обладать относительно высоким сродством к электрону. В пользу последнего объяснения свидетельствует тот факт, что для масс-спектров МАЛДИ производных фуллеренов с атомами водорода на сфере характерно формирование отрицательных ионов за счет депротонирования [13]. Другой особенностью масс-спектра МАЛДИ гидрида $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ является отсутствие фрагментных ионов, образованных отрывом двух или более атомов водорода, хотя это типично для гидридов производных фуллеренов и наблюдается также для смешанных $C_{70}(CF_3)_8H_2$, $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$, $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$ [13]. Кроме того, в отличие от масс-спектра S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$, в масс-спектре $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ полностью отсутствуют пики, отвечающие как молекулярному иону, так и его распаду в бесполовой области (мета-стабильный пик). Таким образом, фрагментационные процессы молекулярных ионов завершаются до их попадания в масс-анализатор [34].

Аналогично исходному трифторметилфуллерену S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$, продукт его гидрирования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ оказался нерастворимым в органических растворителях. Поэтому пока нам не удалось провести его полную идентификацию спектральными методами. Однако, установив состав продукта гидрирования S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ и, учитывая селективность образования $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, мы поставили задачу оценить расчетными методами, является ли изомер с околоэкваториальным расположением атомов водорода наиболее вероятным продуктом такого состава или есть другие, близкие по относительной энергии и кинетически достижимые изомеры.

Кинетический анализ продуктов нуклеофильного гидрирования S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$. Наиболее ранние подходы к теоретическому анализу региохимии полиприсоединения к фуллеренам основаны на использовании экспериментально обнаруженных закономерностей функционализации фуллеренов (например, активность определенных типов C – C -связей, активация соседних позиций, учет предпочтительных мотивов последовательного присоединения, формирование ароматических подструктур) [43–46]. Это позволяет значи-

тельно снизить число рассматриваемых структур, но не свободно от эмпирических предположений, что ограничивает предсказательную способность. Однако использование этого подхода оказалось продуктивно для структурной идентификации производных фуллеренов при наличии спектральных данных (чаще всего комбинация данных масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР), накладывающих ограничения на молекулярную симметрию, а также тип и число функциональных групп. Использование данного подхода позволило предсказать ряд возможных мотивов расположения аддендов на фуллереновой сфере, которые позже нашли экспериментальное подтверждение. Так, состав и строение наиболее стабильного гидрида $C_{3v}\text{-}C_{60}H_{18}$ были предсказаны исходя из теоретических предпосылок [47], а позже этот гидрид [30] и изоструктурный ему фторид $C_{3v}\text{-}C_{60}F_{18}$ [48] были синтезированы и охарактеризованы. Аналогично было предсказано околэкваториальное расположение 20 аддендов в гидридах $D_{5d}\text{-}C_{60}H_{20}$ [43, 45] и $D_{2h}\text{-}C_{76}H_{20}$ [49], а позже были экспериментально зафиксированы родственные им фторфуллерены $D_{5d}\text{-}C_{60}F_{20}$ [50–52] и $D_{2h}\text{-}C_{76}F_{20}$ [53].

Более формальный подход к прогнозированию продуктов полиприсоединения к фуллеренам основан на рассмотрении этого процесса как последовательности однотипных элементарных актов присоединения. В силу ненасыщенности и пирамидализации атомов углерода в фуллеренах эти элементарные реакции существенно экзотермичны. При этом обычно пренебрегают процессами изомеризации, что часто обосновано необратимостью присоединения адденда в условиях реакции. Такой подход позволяет использовать энергетические корреляции для описания кинетического поведения, что значительно упрощает задачу предсказания композиционного и изомерного состава продуктов. В частности, оказывается эффективным использование принципа Белла–Эванса–Поляни (БЭП) о линейной корреляции между энергией активации (и, следовательно, скорости реакции) и энтальпией для рассматриваемого семейства однотипных элементарных реакций присоединения. В этом случае на каждой стадии последовательного присоединения к набору изомеров-предшественников, например состава $C_{60}X_n$, следует ожидать наибольшей скорости образования сравнительно небольшого числа наиболее термодинамически выгодных аддуктов $C_{60}X_{n+1}$, которые имеет смысл рассматривать в качестве предшественников для следующего поколения аддуктов $C_{60}X_{n+2}$. Выбирая адекватный энергетический зазор относительной энергии образования изомеров на каждой из стадии присоединения можно значительно сократить число

структур, необходимых для теоретического рассмотрения на каждом последующем этапе.

В этом подходе используют итеративную процедуру последовательного присоединения: (1) к стартовому набору изомеров, например, $C_{60}X_n$ (на первом этапе к исходному фуллерену) присоединяют одну группу X по всем доступным неэквивалентным позициям (sp^2 -гибридным атомам углерода), (2) для всех неэквивалентных изомеров $C_{60}X_{n+1}$ находят энергию образования на выбранном уровне теории, (3) выбирают набор энергетически наиболее предпочтительных изомеров $C_{60}X_{n+1}$, чья относительная энергия образования лежит в заданном интервале (обычно 60–100 кДж/моль относительно лучшего по энергии изомера) и (4) полученный набор изомеров $C_{60}X_{n+1}$ используют как стартовый набор для этапа (1). Данный цикл повторяют от начального набора структур и доходят до заданного числа аддендов. На примере последовательного трифторметилирования и фторирования C_{60} и C_{70} [24, 54, 55] было показано, что такой подход позволяет при сохранении качества предсказательной способности на многие порядки снизить число изомеров, которые необходимо учитывать при построении схемы последовательного присоединения. Для снижения числа возможных изомеров, помимо энергетического критерия, возможно использование дополнительных ограничений, таких как требование сохранения определенных структурных фрагментов на фуллереновом остове (например, ароматических фрагментов), ограничение на близость расположения при присоединении объемных аддендов, присоединение групп по заданному мотиву или в заданной окрестности от уже присоединенной группы.

Этот подход был успешно апробирован для анализа закономерностей последовательного трифторметилирования $C_{60}(CF_3)_{2n}$ и $C_{70}(CF_3)_{2m}$, $2n = 2\text{--}18$ и $2m = 2\text{--}22$ [24, 56–58], изомеров высших фуллеренов C_{84} [59–62]. Отметим также, что такое существенное снижение числа возможных изомеров позволяет вести направленный поиск наиболее вероятных продуктов, в частности, так был теоретически предсказан $C_{3v}\text{-}C_{60}(CF_3)_{18}$ [63], который позже был экспериментально обнаружен и охарактеризован [64], а также ряда других трифторметилфуллеренов [38, 65]. Применение этого подхода может быть расширено и на другие реакции, включающие серии последовательных однотипных элементарных стадий. Например, с использованием этого подхода были объяснены закономерности региохимии процессов замещения атомов хлора на фтор в реакции $C_{60}Cl_6$ с AgF [66], восстановительного гидрирования $C_s\text{-}C_{70}(CF_3)_8$ и $C_1\text{-}C_{70}(CF_3)_{10}$, *цис*-2- $C_{60}(CF_3)_2$ [11–13],

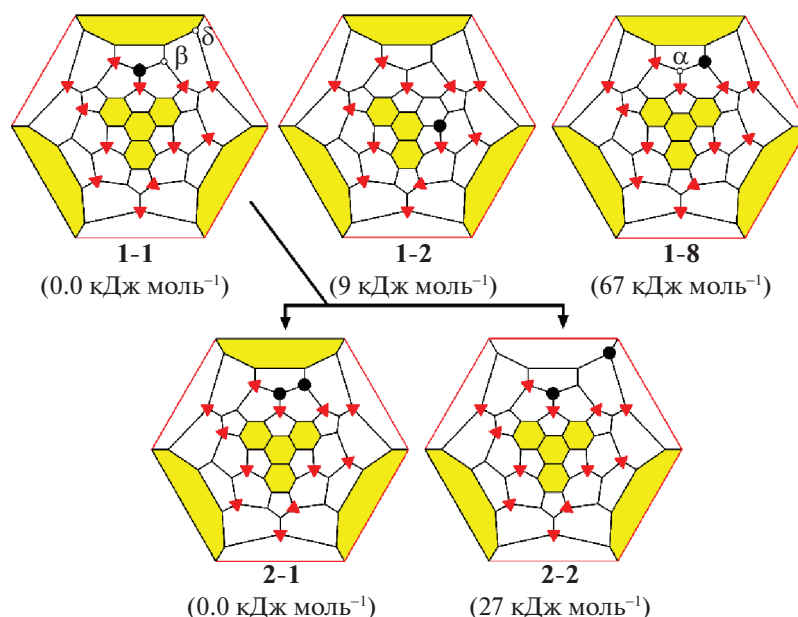


Рис. 6. Ранние стадии нуклеофильного гидрирования: изомеры $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}^-$ и $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_2$ (α -, β - и δ -позиции указывают на локализацию избыточного отрицательного заряда, бензоподобные фрагменты отмечены цветом, позиции атомов водорода и групп CF_3 показаны кружками и треугольниками, соответственно).

нуклеофильного циклопропанирования C_s - и C_2 - $C_{70}(\text{CF}_3)_8$ [67, 68].

Этот широко и успешно апробированный подход на разных типах полипроизводных фуллеренов, в том числе и смешанного типа, мы использовали для описания гидрирования S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ в реакции с NaBH_4 . Хотя механизм реакции между активированными сопряженными алкенами и NaBH_4 детально не изучен, мы предполагаем, что реакция протекает аналогично восстановлению кетонов борогидридом натрия [16, 69]. Гидрирование двойной связи включает две стадии: присоединение гидрид-аниона к фуллереновому субстрату $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{2n}$, $2n = 0-10$, с образованием анионного интермедиата $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{2n+1}^-$, после чего следует стадия его протонирования с образованием гидрида $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{2n+2}$. Так как реакция протекает в мягких условиях, миграцию присоединенных групп CF_3 и атомов водорода мы исключаем.

Первоначально были рассчитаны энергии равновесных молекулярных геометрий всех возможных изомерных карбанионных интермедиатов $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}^-$ (8 структур) и нейтральных дигидридов $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_2$ (62 структуры). Далее использовали следующую итеративную процедуру последовательного гидрирования $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_n$, $n = 2-14$: (i) для каждого изомера из набора изомерных структур-предшественников $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_n$ (полученных на предыдущей стадии итерации)

экзоэдрально присоединяли атом водорода по всем неэквивалентным sp^2 -C атомам фуллеренового каркаса; (ii) для полученного таким образом структур $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{n+1}$ (моноанионов, если $n + 1$ нечетно, и нейтральных соединений, для четного числа $n + 1$) рассчитывали энергии равновесных молекулярных геометрий; (iii) пользуясь энергетическим критерием отбирали лучшие по относительной энергии образования изомеры (до 60–100 кДж моль $^{-1}$) и полученный набор структур использовали в качестве структур-предшественников для следующей итерации, возвращаясь на этап (i). Этот подход существенно снизил число анализируемых структур (максимальное число структур, требующих рассмотрения, было в случае $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_8$, около 95 тыс. структур). Детали расчета и списки найденных энергетически наиболее выгодных структур $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{2n+1}^-$ и $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{2n+2}$, $2n = 0-12$, приведены в электронном приложении к статье.

Рассмотрим ранние стадии гидрирования S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ (см. рис. 6 и Таблица S2 в электронном приложении). Наиболее энергетически выгодным изомером $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}^-$ (1–1) является продукт присоединения гидрид-аниона в α -позицию околоэкваториальной двойной связи (по соседству с двумя группами CF_3). Избыточный отрицательный заряд в этом изомере сосредоточен в β -позиции (*орто*-положение к присоединенному атому водорода) и стабилизирован сопряжением

с трифениленовым фрагментом. Следующий по величине отрицательный заряд находится в δ -позиции на одном из атомов углерода трифениленового фрагмента.

Следующая группа изомеров $C_{60}(CF_3)_{12}H^-$ (от 1–2 до 1–7) лежит выше по энергии образования на 9–45 кДж моль⁻¹. В этой группе изомеров водород присоединен к одному из трифениленовых фрагментов, что снижает ароматическую стабилизацию структуры. Замыкает этот ряд изомер $C_{60}(CF_3)_{12}H^-$ (1–8) с относительной энергией 67 кДж моль⁻¹, в котором происходит гидрирование околоэкваториальной двойной связи в β -позицию. Этот изомер значительно дестабилизирован поскольку карбанионный центр оказывается локализован в α -позиции и исключен из π -сопряжения.

Среди изомерных дигидридов $C_{60}(CF_3)_{12}H_2$ наиболее энергетически стабильным оказывается продукт 2–1, в котором одна околоэкваториальная связь насыщена и сохранены оба трифениленовых фрагмента (рис. 6, см. Таблица S3 в электронном приложении). Более того, образование этого изомера при протонировании лучшего по энергии карбаниона $C_{60}(CF_3)_{12}H^-$ 1–1 диктуется локализацией в β -позиции избыточного отрицательного заряда. Следующие по энергии изомеры $C_{60}(CF_3)_{12}H_2$ (от 2–2 до 2–5) лежат значительно выше по энергии (27–50 кДж моль⁻¹), в этих случаях один из трифениленовых фрагментов оказывается восстановленным до фенантренового фрагмента.

Аналогичный анализ был проведен для последующих стадий гидрирования с образованием анионных интермедиатов $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+1}^-$ и нейтральных гидридов $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+2}$, где $2n = 2–12$ (Таблицы S4–S15). Во всех случаях наиболее энергетически выгодный изомер является продуктом гидрирования околоэкваториальной двойной связи при сохранении обоих трифениленовых фрагментов. Примечательно, что гидрированию последовательно подвергаются α - и β -позиции околоэкваториальной двойной связи, ближайшей к уже восстановленной. В результате при гидрировании обеспечивается последовательный обход экваториальной области молекулы (рис 7а). С одной стороны, такое последовательное присоединение типично для малых аддендов (водорода, фтора), которые формируют компактные группы на фуллереновом остове, оставляя ароматические домены [1–4]. С другой стороны, это типично для нуклеофильного гидрирования фуллеренов, проходящего через образование анионных интермедиатов, в которых карбанионные центры оказываются удалены от предыдущего места гидрирования [2, 41, 70]. Группа изомерных гидридов с околоэкваториальным расположением атомов

водорода лежит в диапазоне относительных энергий 0–13 кДж моль⁻¹ для каждого из составов $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+1}^-$ и $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n+2}$, где $2n = 2–10$. В свою очередь, другая группа изомерных гидридов, в которых гидрированию подвергается трифениленовый фрагмент, оказываются выше по энергии на 23–75 кДж моль⁻¹. Лишь в том случае, когда все околоэкваториальные двойные связи оказываются насыщенными, т.е. после образования *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, энергетически предпочтительными изомерами становятся продукты гидрирования трифениленовых фрагментов в 1,4-позиции с формированием фенантреновых фрагментов (табл. S14 и S15).

Предполагая, что стадия присоединения гидрид-аниона является скоростью определяющей, мы провели анализ изменения энтальпии этой реакции в последовательной серии однотипных реакций $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n} + H^-$, где $2n = 0–12$ (рис. 7б, строение соответствующих $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$ структур приведено на рис. 7а). Видно, что в ряду $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, $2n = 2–10$, энтальпия реакции слабо повышается на 0–7 кДж моль⁻¹. Однако для *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ энтальпия присоединения гидрид-аниона резко возрастает на 49 кДж моль⁻¹. Используя принцип БЭП о линейной корреляции между энергией активации и энтальпией реакции для семейства однотипных экзотермических реакций, можно заключить, что нуклеофильное гидрирование в ряду $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $2n = 0–10$, будет происходить с близкой скоростью, однако при образовании *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ реакция будет замедляться.

К этому же выводу приводит и анализ изменения энергии НВМО для лучших по энергии изомеров $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $2n = 0–10$ (рис 7в). В этом ряду соединений уровень энергии НВМО постепенно возрастает с шагом 0.02–0.10 эВ. Однако для *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ энергия НВМО возрастает сразу на 0.22 эВ. Резкое снижение электроноакцепторности при образовании *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$ по сравнению с предшественниками $C_{60}(CF_3)_{12}H_{2n}$, где $2n = 0–10$ является одной из причин замедления дальнейшего нуклеофильного гидрирования и накопления *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$.

Таким образом, опираясь на термодинамические и кинетические критерии, можно заключить, что нуклеофильное гидрирование S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}$ должно протекать селективно по шести околоэкваториальным двойным связям с образованием единственного продукта *орто*- S_6 - $C_{60}(CF_3)_{12}H_{12}$, что согласуется с экспериментальными данными.

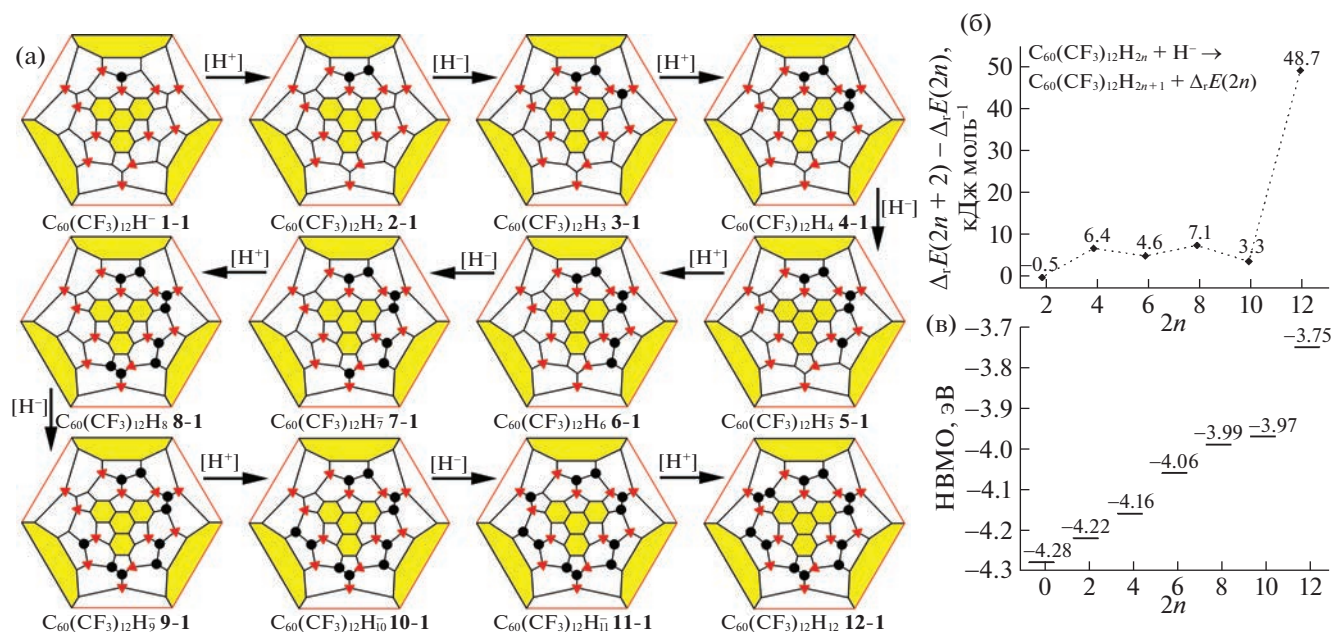


Рис. 7. Предполагаемый путь нуклеофильного гидрирования S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ (а) (показаны диаграммы Шлегеля для наиболее энергетически выгодных изомеров, треугольниками обозначены позиции групп CF_3 , кружками – позиции атомов водорода; бензолподобные фрагменты отмечены цветом). Разница между энтальпиями реакций присоединения H^- к смежным соединениям $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{2n+2}$ и $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{2n}$, $n = 0-6$ (б) (см. схему слева, данные ТФП PBE/tz2p). Энергии уровня НВМО для лучших по энергии изомеров $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{2n}$, $n = 0-6$ (структуры S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}$, 2-1, 4-1, 6-1, 8-1, 10-1 и 12-1, данные ТФП PBE/tz2p) (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой работе мы сообщаем первые результаты исследования гидрирования S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}$. Само исследование было вдохновлено догадкой о возможности провести региоселективное гидрирование этого трифторметилфуллерепа по околоэкваториальным двойным связям с образованием смешанного гидротрифторметилфуллерепа *орто*- S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$, уникального по своей структуре продукта присоединения 24 аддендов в виде околоэкваториального пояса. Квантово-химическое моделирование подтвердило такую возможность, причем энергия диссоциации связи $\text{C}-\text{H}$ в этом соединении оказывается на 20 кДж моль $^{-1}$ выше, чем в известных гидридах фуллеренов $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$ и $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$. Для проверки этой гипотезы было проведено гидрирование S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}$ в реакции переноса водорода взаимодействием с 9,10-дигидроантраценом при повышенных температурах, а также в реакции восстановительного гидрирования с NaBH_4 при слабом нагревании. В первом случае наблюдается частичная деградация трифторметилфуллерепа и не достигается композиционная селективность гидрирования. Зато нуклеофильное гидрирование действительно позволило селективно получить продукт, чей состав был доказан масс-спектрометрией МАЛДИ

как $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$. Детальный теоретический анализ последовательного гидрирования показал, что все наиболее энергетически предпочтительные интермедиаты ведут к образованию *орто*- S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$. Анализ изменения энтальпии реакции присоединения гидрид-аниона, а также анализ динамики энергии уровня НВМО свидетельствуют, что *орто*- S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$ является терминальным продуктом нуклеофильного гидрирования S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}$.

Само соединение *орто*- S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$, образованное углеродной наносферой, которая упорядоченно функционализирована 12 электроноакцепторными группами CF_3 и 12 атомами водорода, и при этом сохраняет трифениленовые фрагменты на полюсах молекулы (обеспечивающие супрамолекулярное упорядочение в кристаллическом материале), представляет интерес как компонент гибридных материалов хранения водорода и электрокатализаторов восстановления молекулярного кислорода.

В будущих работах мы планируем получить *орто*- S_6 - $C_{60}(\text{CF}_3)_{12}\text{H}_{12}$ в препаративных количествах, провести его надежную спектральную и структурную характеристику, а также исследовать функциональные свойства материалов на его основе.

Авторы благодарны Н.М. Белову за регистрацию спектров ЯМР. Н.А.Р. благодарит за финансовую поддержку Российский научный фонд (грант № 22-73-10042). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного в рамках федерального проекта “Развитие инфраструктуры для научных исследований и подготовки кадров” национального проекта “Наука и университеты”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдшилегер Н.Ф., Моравский А.П. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 4. С. 353.
2. Nossal J., Saini R.K., Alemany L.B. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2001. P. 4167.
3. Taylor R. // J. Fluorine Chem. 2004. V. 125. P. 359.
4. Горюнков А.А., Овчинникова Н.С., Трушков И.В. и др. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 323.
5. Troyanov S.I., Kemnitz E. // Curr. Org. Chem. 2012. V. 16. P. 1060.
6. Troyanov S.I., Dimitrov A., Kemnitz E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 1971.
7. Troyanov S.I., Kemnitz E. // Mendeleev Commun. 2008. V. 18. P. 27.
8. Berseth P.A., Harter A.G., Zidan R. et al. // Nano Lett. 2009. V. 9. № 4. P. 1501.
9. Scheicher R.H., Li S., Araujo C.M. et al. // Nanotechnology. 2011. V. 22. № 33. P. 335401.
10. Броцман В.А., Луконина Н.С., Горюнков А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 1. С. 20.
11. Rybalchenko A.V., Magdesieva T.V., Brotsman V.A. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 174. P. 143.
12. Bogdanov V.P., Semivrazhskaya O.O., Belov N.M. et al. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 15485.
13. Brotsman V.A., Bogdanov V.P., Rybalchenko A.V. et al. // Chem. Asian J. 2016. V. 11. № 13. P. 1945.
14. Powell W.H., Cozzi F., Moss G.P. et al. // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. P. 629.
15. Duan Y.Y., Shi L., Sun L.Q. et al. // Int. J. Thermophys. 2000. V. 21 (2). P. 393.
16. Banfi L., Narisano E., Riva R. et al. // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2014. P. 1.
17. Rackers J.A., Wang Z., Lu C. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. № 10. P. 5273.
18. Granovsky A.A. Firefly v. 8.2.0 (Formerly PC GAMESS). 2016. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
19. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
20. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
21. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
22. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 13. P. 6158.
23. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
24. Ignat'eva D.V., Goryunkov A.A., Ioffe I.N. et al. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 13009.
25. Romanova N.A., Papina T.S., Luk'yanova V.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 66. P. 59.
26. Tebbe F.N., Harlow R.L., Chase D.B. et al. // Science. 1992. V. 256. P. 822.
27. Pimenova S.M., Melkhanova S.V., Kolesov V.P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 2127.
28. Papina T., Luk'yanova V., Troyanov S. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. P. 159.
29. Rüchardt C., Gerst M., Ebenhoch J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. P. 584.
30. Darwish A.D., Avent A.G., Taylor R. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. P. 2051.
31. Gakh A.A., Romanovich A.Y., Bax A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 26. P. 7902.
32. Rüchardt C., Gerst M., Nölke M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. № 11. P. 1523.
33. Wang G.-W., Li Y.-J., Li F.-B. et al. // Lett. Org. Chem. 2005. V. 2. P. 595.
34. Markov V.Y., Borschevsky A.Y., Sidorov L.N. // Int. J. Mass Spectrom. 2012. V. 325–327. P. 100.
35. Khatymov R.V., Markov V.Y., Tuktarov R.F. et al. // Ibid. 2008. V. 272. P. 119.
36. Khatymov R.V., Tuktarov R.F., Markov V.Y. et al. // JETP Letters. 2013. V. 96. P. 659.
37. Romanova N.A., Tamm N.B., Markov V.Y. et al. // Mendeleev Commun. 2012. V.22. P. 297.
38. Kosaya M.P., Yankova T.S., Rybalchenko A.V. et al. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. P. 7876.
39. Lavrent'eva O.N., Romanova N.A. // Abstracts of Invited Lectures & Contributed Papers. St. Petersburg, Russia, 2015. P. 77.
40. Çelikkan H., Şahin M., Aksu M.L. et al. // Int. J. Hydrog. Energy. 2007. V. 32. № 5. P. 588.
41. Spielmann H.P., Wang G.-W., Meier M.S. et al. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. P. 9865.
42. Spielmann H.P., Weedon B.R., Meier M.S. // Ibid. 2000. V. 65. P. 2755.
43. Clare B.W., Kepert D.L. // J. Mol. Struct. Theochem. 1994. V. 315. P. 71.
44. Clare B.W., Kepert D.L. // Ibid. 2003. V. 621. P. 211.
45. Clare B.W., Kepert D.L. // Ibid. 2003. V. 622. P. 185.
46. Kepert D.L., Clare B.W. // Coord. Chem. Rev. 1996. V. 155. P. 1.
47. Clare B.W., Kepert D.L. // J. Mol. Struct. Theochem. 1994. V. 303. P. 1.
48. Boltalina O.V., Markov V.Y., Taylor R. et al. // Chem. Commun. 1996. V. 22. P. 2549.
49. Clare B.W., Kepert D.L. // J. Mol. Struct. 2001. V. 536. P. 99.
50. Boltalina O.V., Markov V.Y., Troshin P.A., et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. № 4. P. 787.
51. Popov A.A., Goryunkov A.A., Goldt I.V. et al. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 11449.
52. Shustova N.B., Mazej Z., Chen Y.-S. et al. // Angew. Chem. Int. J. 2010. V. 49. P. 812.
53. Boltalina O.V., Goryunkov A.A., Markov V.Y. et al. // Int. J. Mass Spectrom. 2003. V. 228. P. 807.
54. Lier G.V., Cases M., Ewels C.P. et al. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 1565.

55. *Ewels C.P., Van Lier G., Geerlings P. et al.* // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. № 6. P. 2208.
56. *Dorozhkin E.I., Ignat'eva D.V., Tamm N.B. et al.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 3876.
57. *Dorozhkin E.I., Goryunkov A.A., Ioffe I.N. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2007. P. 5082.
58. *Belov N.M., Apenova M.G., Rybalchenko A.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 1126.
59. *Tamm N.B., Fritz M.A., Romanova N.A. et al.* // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 44. <https://doi.org/10.1002/slct.202202214>
60. *Tamm N.B., Fritz M.A., Romanova N.A. et al.* // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 19. <https://doi.org/10.1002/slct.202200968>
61. *Романова Н.А., Фритц М.А., Чанг К. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. P. 2657.
62. *Romanova N.A., Fritz M.A., Chang K. et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 11707.
63. *Troyanov S.I., Goryunkov A.A., Dorozhkin E.I. et al.* // J. Fluor. Chem. 2007. V. 128. P. 545.
64. *Samokhvalova N.A., Khavrel P.A., Markov V.Y. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2009. P. 2935.
65. *Kosaya M.P., Rybalchenko A.V., Lukonina N.S. et al.* // Chem. Asian J. 2018. V. 13. № 15. P. 1920.
66. *Khavrel P.A., Serov M.G., Petukhova G.G. et al.* // J. Fluor. Chem. 2020. P. 109598.
67. *Apenova M.G., Semivrazhskaya O.O., Borkovskaya E.V. et al.* // Chem. Asian J. 2015. V. 10. P. 1370.
68. *Ovchinnikova N.S., Goryunkov A.A., Khavrel P.A. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 959.
69. *Wigfield D.C.* // Tetrahedron. 1979. V. 35. № 4. P. 449.
70. *Bergosh R.G., Meier M.S., Laske Cooke J.A. et al.* // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 7667.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 544.478.546:655.733.661.682

**ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКРЕМНЕЗЕМОВ,
ДЕКОРИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И ЦЕРИЯ,
НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ СО**

© 2023 г. Т. Н. Ростовщикова^{a,*}, Д. А. Еуров^b, Д. А. Курдюков^b, М. В. Томкович^b,
М. А. Яговкина^b, И. А. Иванин^a, К. И. Маслаков^a, О. В. Удалова^c, М. И. Шилина^a

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^bФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

^cФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, Россия

*e-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Два типа нанокремнеземов разной пористой структуры синтезированы и декорированы методом пропитки оксидами кобальта и церия. Используются мезо-микропористые сферические частицы кремнезема с пониженной толщиной стенок наноканалов SiO_2 с удельной поверхностью и объемом пор до $1400 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.8 \text{ см}^3/\text{г}$ и макропористые трехмерно-упорядоченные структуры на основе SiO_2 , так называемые, синтетические опалы, состоящие из плотноупакованных субмикронных сферических частиц кремнезема с соответствующими характеристиками пористости $11 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.2 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученные материалы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской дифракции, СЭМ, РФЭС и Фурье-ИК-спектроскопии и протестированы как катализаторы селективного окисления СО в избытке H_2 (CO-PROX). Установлено влияние кремнезема, соотношения вводимых оксидов и порядка их введения на структуру и каталитические свойства Co-Si/SiO₂. Каталитическое поведение синтезированных материалов определяется спецификой взаимодействий оксидов металлов между собой и с поверхностью кремнеземов.

Ключевые слова: нанокремнеземы, оксид кобальта, оксид церия, катализ, селективное окисление, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0044453723090212, **EDN:** XPMPKM

Диоксид кремния или кремнезем широко используется в составе различных материалов как в минеральной форме, так и в качестве синтезированного продукта в форме коллоидных частиц или в виде сухого порошка. На характеристики и качество кремнезема большое влияние оказывает размер гранул и его пористая структура. Проблема создания и анализа взаимосвязи структуры и свойств частиц кремнезема контролируемого размера и заданной пористости имеет научное и практическое значение [1, 2]. Существует множество применений аморфных нанокремнеземов в производстве косметических, биомедицинских, фармацевтических, полимерных, строительных и др. материалов [3]. Пористые частицы кремнезема применяются в фильтрах для очистки воды от тяжелых металлов или различных органических соединений [4, 5], в биомедицине для диагности-

ки и доставки лекарств [6, 7], в биокатализе [8, 9], а также в качестве адсорбентов [10, 11]. Отдельно следует выделить их использование в гетерогенном катализе в качестве носителей или темплатов для синтеза катализаторов [12–15]. Наиболее значимым достоинством нанокремнеземов для применения в катализе является их высокоразвитая поверхность, способствующая наилучшему диспергированию активной фазы и ее стабилизации за счет взаимодействия с силанольными группами носителя. Помимо взаимодействия металл-носитель важное значение имеют такие параметры как химический состав поверхности, размер пор и толщина стенок носителя [16]. Варьирование условий синтеза позволяет регулировать эти характеристики, что делает нанокремнеземы привлекательными для использования в катализе.

Существуют два основных способа получения нанокремнеземов, а именно, с помощью золь-гель метода или путем осаждения с использованием в качестве источников кремния тетраэтоксисилана (ТЭОС), природного сырья или кремний-содержащих промышленных отходов [17]. Однако на сегодняшний день предпочтительным методом получения нанокремнезема остается золь-гель-синтез на основе ТЭОС в силу его простоты и высокого выхода конечного продукта. Размер и морфология синтезированных частиц определяются условиями синтеза, а полученные материалы, соответственно, характеризуются разными свойствами [18].

Недавно разработана методика повышения пористости частиц кремнезема за счет уменьшения толщины стенок, роста количества мезопор и формирования дополнительной системы микропор [19]. Использование в синтезе мезо-микропористого кремнезема двух органосиланов: диэтокси(3-глицидилоксипропил)метилсилана (ДЭГПМС) и метакрилоксипропилтриметоксисилана (МПТМОС) позволило получить частицы кремнезема с удельной поверхностью и объемом пор до $1400 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.8 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

Помимо мезо-микропористых частиц интерес вызывают макропористые трехмерно-упорядоченные структуры на основе SiO_2 , так называемые, синтетические опалы, состоящие из плотноупакованных субмикронных сферических частиц кремнезема. В опале между плотноупакованными частицами SiO_2 есть поры двух типов: октаэдрические и тетраэдрические с размерами $\sim 0.41D$ и $\sim 0.23D$ (D – диаметр сферической частицы SiO_2), соответственно [20]. Заполнение опаловых пор целевыми веществами позволяет получать различные нанокомпозиты с заданными свойствами, а варьирование параметров процесса заполнения позволяет управлять размером и распределением наночастиц в порах опала. Метод получения объемных синтетических опалов и их использование в качестве матрицы для стабилизации ансамблей кластеров оксидов металлов описаны в работах [20, 21].

Ранее предложено использовать декорированные оксидом кобальта опалы и нанокремнеземы в качестве катализаторов полного (TOX) и селективного (PROX) окисления CO в инертной атмосфере и в присутствии водорода [22, 23]. Неожиданно оказалось, что среди использованных кремнеземов разной пористой структуры наиболее активными в катализе оказались агрегаты Co_3O_4 , занимающие промежутки между сферами аморфного SiO_2 в структуре синтетического опала с наименее развитой удельной поверхностью.

Окисление CO выбрано в качестве модели для установления взаимосвязи структуры и свойств Co-декорированных кремнеземов на том основа-

нии, что эта реакция имеет огромное фундаментальное значение для анализа природы активных центров и основных стадий гетерогенно-каталитических процессов [24, 25]. Кроме того, она важна с точки зрения защиты окружающей среды от вредных выбросов. В последнее время усилился интерес к созданию селективных катализаторов окисления CO в присутствии водорода, необходимых для осуществления очистки водорода для топливных элементов от примесей CO [26]. Перспективными системами, способными конкурировать с катализаторами на основе благородных металлов, являются оксиды металлов, среди которых весьма интересным представляется совместное использование оксидов кобальта и церия, а также композитов и нанесенных катализаторов на их основе [27–32].

Целью настоящей работы является синтез декорированных оксидами Co и Ce нанокремнеземов разной пористой структуры и установление взаимосвязи их строения и каталитического поведения в CO-PROX в избытке водорода. В качестве матриц выбраны два кремнезема с размером частиц около 500–800 нм: мезо-микропористый кремнезем с удельной поверхностью и объемом пор частиц $1400 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.8 \text{ см}^3/\text{г}$ и синтетический опал с низкой удельной поверхностью около $10 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор и $0.2 \text{ см}^3/\text{г}$. Варьировали содержание оксидов кобальта и церия, их соотношение и порядок введения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие вещества и реагенты: цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, 99+% (Acros); аммиак водный NH_3 , 24 мас. %, $\geq 99.99\%$; этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95 мас. %; деионизованная вода H_2O , 10 МОм; тетраэтоксисилан (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 99+% (Acros); диэтокси(3-глицидилоксипропил)метилсилан (ДЭГПМС) $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}$, 97% (Aldrich); метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМОС) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 98% (Aldrich); соляная кислота HCl , 37 мас. %, $\geq 99.99\%$; кобальта нитрат гексагидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98% (Aldrich); полугидрат уксусата церия $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 99.9% (Aldrich).

Синтез макропористых частиц SiO_2 (Si_{op}) диаметром $820 \pm 30 \text{ нм}$ проводили методом гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в смеси $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O—C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [21]. Синтезированные частицы отжигали на воздухе при 900°C , затем Si_{op} редиспергировали в деионизованной воде. Опалы выращены из водной суспензии частиц SiO_2 посредством седиментации. Полученный осадок высушивали при температуре 100°C и отжигали при 800°C . Объем пор, доступных для заполнения, со-

Таблица 1. Состав декорированных Co и Ce кремнезёмов

Кремнезём	Образец	Порядок введения	[Co]*, мас. %	[Ce]*, мас. %	Атомное отношение Co : Ce
Макропористый SiO ₂ -опал	3Co-2Ce/Si _{op}	совместно	2.9	2.3	3 : 1
Макропористый SiO ₂ -опал	2Ce/3Co/Si _{op}	1—Co; 2—Ce	2.9	2.3	3 : 1
Макропористый SiO ₂ -опал	3Co/14Ce/Si _{op}	1—Ce; 2—Co	2.9	13.8	1 : 2
Мезо-микропористый SiO ₂	3Co/Si _{mm}	—	2.9	—	—
Мезо-микропористый SiO ₂	3Co/2Ce/Si _{mm}	1—Ce; 2—Co	2.9	2.3	3 : 1
Мезо-микропористый SiO ₂	15Co/Si _{mm}	—	14.6	—	—
Мезо-микропористый SiO ₂	9Ce/15Co/Si _{mm}	1—Co; 2—Ce	14.6	8.6	4 : 1

* По данным метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (iCAP 6300 Duo, “Thermo Fisher Scientific”, США).

ставлял до 26% от полного объема опала, удельная поверхность (по методу Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ)) — 11 м²/г.

Мезо-микропористые сферические частицы кремнезёма (Si_{mm}) диаметром 550 ± 40 нм синтезировали согласно разработанной нами ранее методике путем основного гидролиза кремнийсодержащих прекурсоров (ТЭОС, ДЭГПМС и МПТМОС) в смеси NH₃—H₂O—C₂H₅ОН—ЦТАБ [19]. Мольное соотношение реагентов (ТЭОС + ДЭГПМС + МПТМОС) : NH₃ : H₂O : C₂H₅ОН : ЦТАБ составило 1 : 60 : 370 : 230 : 0.2 соответственно, масса раствора 1 кг. Температура реакционной смеси составляла 40°C, продолжительность синтеза — 2 ч. Для удаления органики синтезированные частицы отмывали в спиртовом растворе HCl (0.01 М), затем отжигали в потоке O₂ при температуре 400°C в течение 5 ч. Удельные поверхность и объем пор синтезированных частиц составили 1400 м²/г и 0.8 см³/г соответственно.

Оксид кобальта в кремнезёмы Si_{op} и Si_{mm} вводили методом капиллярной пропитки 2М водным раствором Co(NO₃)₂·6H₂O при комнатной температуре и сушили при 70°C. Затем температуру повышали до 120°C и проводили термообработку при обычных условиях в течение 8 ч с последующим повышением температуры до 400°C (с шагом 10 град/мин). Термообработку при 400°C проводили в течение 2 ч.

Введение оксидов церия и кобальта проводили последовательно или одновременно. В случае, когда сначала вводили оксид церия, навеску кремнезёма пропитывали 1 М водным раствором Ce(CH₃COO)₃·1.5H₂O при комнатной температуре, затем сушили при 70°C. После этого температуру повышали до 120°C и проводили термообработку при обычных условиях в течение 8 ч. На следующем этапе проводили пропитку 2М водным раствором Co(NO₃)₂·6H₂O. Затем образец высушивали при 70°C и отжигали при 120°C в течение 8 ч при обычных условиях. На заключи-

тельном этапе температуру повышали до 400°C (с шагом 10°C/мин) и проводили термообработку в течение 2 ч. Образцы, в которые сначала вводили оксид кобальта, готовили аналогичным образом с обратным порядком введения оксидов. Состав и обозначения приготовленных образцов собраны в табл. 1. Содержание оксидов кобальта и церия пересчитано на содержание металлов.

Микрофотографии поверхности образцов получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM 6000 NeoScope (“JEOL”, Япония), образцы на опале предварительно измельчали.

Фазовый состав нанокмозитов определяли рентгенодифракционным методом на установке D2 Phaser, Bruker, (CuKα-излучение). Расшифровка дифракционных кривых основывалась на данных базы ICDD (Release 2014, PDF2). Средние размеры области когерентного рассеяния (ОКР) отдельных фаз рассчитывали методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) в рамках программного пакета Topas 5 фирмы Bruker с использованием формулы Шеррера:

$$L_{\text{vol}} = \frac{\lambda}{\beta_{\text{IB}} \cos \theta},$$

где L_{vol} — средний размер ОКР, λ — длина волны, θ — угол Брэгга, β_{IB} — интегральная ширина. Точность расчета до 1%.

Исследования пористой структуры частиц проведены на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics при температуре 77 К с применением азота в качестве адсорбата. Размер пор рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП). Значение удельной поверхности рассчитывали по методу Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ), удельный объем пор определяли при относительном давлении $P/P_0 = 0.994$. В опале, состоящем из шаров со средним диаметром 820 нм, размеры пор между частицами составляют 100–300 нм [20]. Данные

поры невозможно детектировать методом азотной адсорбционной порометрии, поскольку капиллярная конденсация в порах указанного размера происходит при $P/P_0 \sim 0.99$. Поэтому объем пор в опале определяли гравиметрически, исходя из различия кажущихся плотностей отожженного при 500°C образца опала (в порах воздух) и образца, пропитанного водой (полагая, что поры заполняются полностью).

РФЭ-спектры регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK) с использованием монохроматического источника излучения AlK_α ($h\nu = 1486.7$ эВ, 150 Вт) при энергии пропускания анализатора 160 и 40 эВ. Калибровка энергетической шкалы спектрометра проведена по энергии связи внутренних уровней $Au 4f_{5/2}$ (83.96 эВ), $Ag 3d_{5/2}$ (368.21 эВ) и $Cu 2p_{3/2}$ (932.62 эВ) чистых металлических золота, серебра и меди. Образцы в виде порошка закрепляли на держателе с помощью непроводящей двухсторонней адгезионной ленты. Использовали систему нейтрализации заряда, энергетическое положение спектров калибровали по энергии связи 103.6 эВ линии $Si2p$, типичной для оксида кремния. В связи с восстановлением церия на поверхности образцов под действием излучения $Ce3d$ спектры регистрировали дважды: при малом времени накопления сигнала и при длительном накоплении. Вычитание фона неупругих потерь и разложение спектров на компоненты проводили с использованием программы CasaXPS (версия 2.3.24) как описано в работе [33] для церий-содержащих систем. Энергии связи компонент Ce^{3+} и Ce^{4+} $Ce3d_{5/2}$ спектра варьировали в диапазонах (880.9–881.2) и (882.7–882.9) эВ соответственно. При разложении дополнительно учитывали компоненту линии $CeLLM$ Оже-спектра, которая перекрывается с $Co2p$ -спектром. При интерпретации $Co2p$ -спектров использовали данные работ [34–36]. Компоненты с энергиями связи в диапазонах (781.2–781.7) и (779.7–780.2) эВ $Co2p_{3/2}$ — спектра отнесены соответственно к состояниям Co^{2+} и Co^{3+} .

ИК-спектры образцов регистрировали на Фурье-спектрометре Инфралюм ФТ-801 (“Люмэкс-Сибирь”, Россия) в диапазоне 2000–450 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} . Исследования проводили в таблетках, приготовленных путем смешения образцов с порошком KBr, используя разную степень разбавления.

Каталитическое тестирование проводили в реакционной смеси 1 об. % CO , 1 об. % O_2 , 49 об. % H_2 , 49 об. % He в проточном кварцевом реакторе циклами нагревания-охлаждения как описано ранее [23]. Циклические испытания повторяли многократно. Использовали смесь катализатора (250 мг) с кварцевым песком, образцы предвари-

тельно прогревали 1 ч в потоке He при 350°C. Состав газовой смеси на выходе реактора анализировали с помощью хроматографа Кристалл 2000 с детектором по теплопроводности, скорость потока 10 $cm^3/мин$. В выбранных условиях процесс протекает только с образованием CO_2 и H_2O , образование CH_4 не наблюдали. Для сравнения каталитических свойств образцов использовали температурные зависимости конверсии CO и полученные из них величины максимальной конверсии CO и температуры достижения 50% и максимальной конверсии монооксида углерода (T_{50} и T_{max}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология исходных и декорированных кремнеземов

Типичные СЭМ-изображения образцов на двух типах кремнеземов Si_{op} и Si_{mm} приведены на рис. 1. На изображении $2Ce/3Co/Si_{op}$ (рис. 1а) хорошо видны плоскости (111) ГЦК структуры опала, т.е. сформированная при медленной седиментации частиц кремнезема опалоподобная структура сохраняется при введении оксидов кобальта и церия. Подобная структура не успевает сформироваться при высушивании синтезированных мезо-микропористых частиц, фрагменты регулярной структуры на изображении $9Ce/15Co/Si_{mm}$ (рис. 1б) отсутствуют.

На рис. 2а представлены изотермы адсорбции азота при 77 К для обоих типов используемых нанокремнеземов до и после их декорирования кобальтом и церием. Видно, что изотермы для мезо-микропористых частиц (рис. 2а, кривые 1 и 2) имеют ступенчатую форму (тип IV [37]), что обусловлено капиллярной конденсацией азота в мезопорах. Рассчитанные значения удельной поверхности и объема пор для исходных частиц Si_{mm} составили 1400 $m^2/г$ (по БЭТ) и 0.8 $cm^3/г$ соответственно.

Текстурные характеристики исходных и декорированных кремнеземов приведены в табл. 2 вместе со структурными данными, полученными методом рентгеновской дифракции. На распределении пор по размерам (рис. 2б, кривая 1), рассчитанном методом НТФП, наблюдаются два ярко выраженных максимума при ~1.3 и ~2.6 нм. После декорирования частиц кобальтом и церием удельная поверхность и объем пор частиц значительно снижаются, рассчитанные значения составляют 970 $m^2/г$ и 0.5 $cm^3/г$. Вероятно, вводимые оксиды не только занимают некоторый объем пор внутри частиц, но и могут перекрывать доступ в часть других пор, делая их недоступными для адсорбата. Кроме того, наличие оксидов кобальта и церия увеличивает кажущуюся плотность частиц (на ~30%), что также ведет к снижению удельных

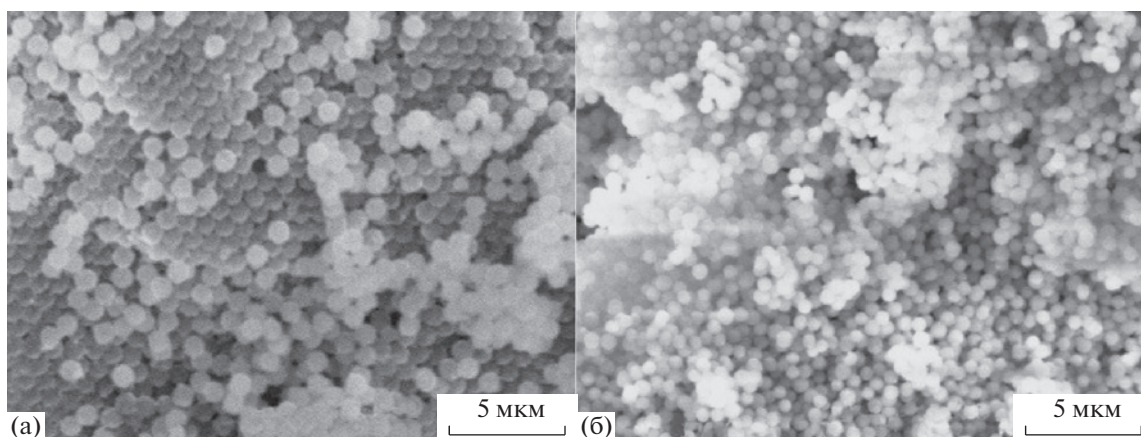


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов (а) 2Ce/3Co/Si_{op} и (б) 9Ce/15Co/Si_{mm}.

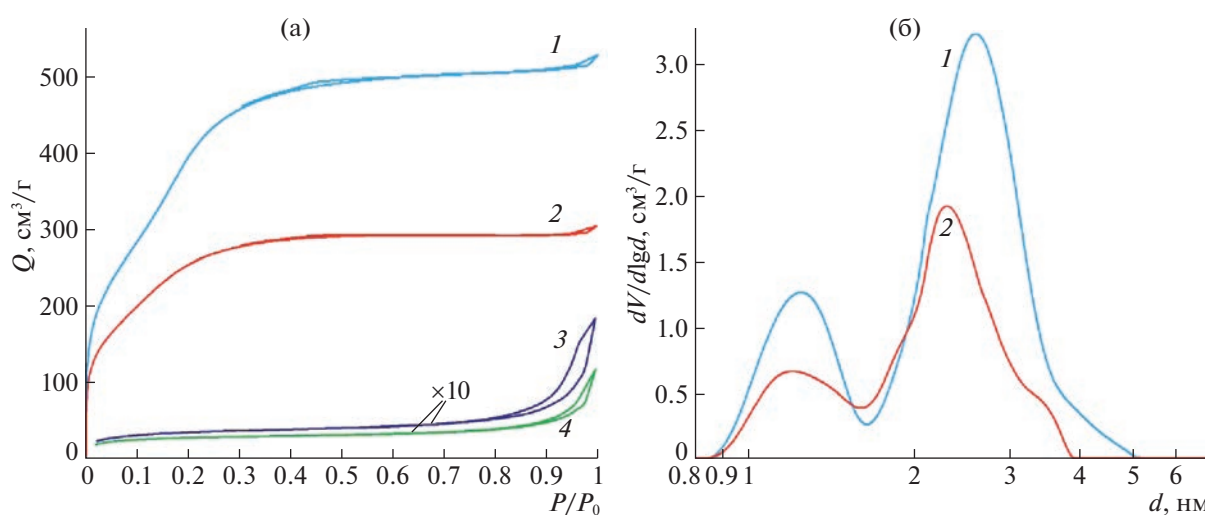


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К для исходных и декорированных кремнезёмов (а): Si_{mm} (1), 15Co/Si_{mm} (2), Si_{op} (3) и 2Ce/3Co/Si_{op} (4); распределение пор по размерам (б) для: Si_{mm} (1) и 15Co/Si_{mm} (2).

значений поверхности и объема пор. При этом наблюдается смещение обоих максимумов, обусловленное уменьшением как микро-, так и мезопор (рис. 2б, кривая 2). Уменьшение размеров пор в частицах после декорирования внутренней поверхности Co и Ce может происходить под влиянием нескольких факторов. Во-первых, возможна хемсорбция активными силанольными группами на поверхности кремнезема ионов Co^{2+} и Ce^{3+} из растворов при капиллярной пропитке частиц [38]. Во-вторых, возможно образование кристаллитов оксидов кобальта и церия на внутренней поверхности пор частиц после разложения соответствующих солей. Уменьшение диаметра пор также может происходить в процессе термообработки вследствие малой температурной стойкости мезо-микропористых частиц [19, 39].

Изотермы опалов (рис. 2а, кривые 3 и 4) относятся к типу III [37] и характерны для непористых материалов. Однако, как уже отмечалось ранее, в опале имеются крупные (100–300 нм) макропоры, которые не регистрируются методом низкотемпературной адсорбции азота. Рассчитанные по методу БЭТ значения удельной поверхности Si_{op} до и после декорирования кобальтом и церием составили 11 и 8 м²/г соответственно. Объем пор, рассчитанный, исходя из кажущихся плотностей (определяли гравиметрически) сухого образца и образца, пропитанного водой, практически не отличается для исходного и заполненного опалов и составляет ~0.2 см³/г.

Структуру и фазовый состав нанокремнезёмов, содержащих оксиды кобальта и церия, изучали методом порошковой рентгеновской ди-

Таблица 2. Удельная поверхность ($S_{уд}$), объем ($V_{пор}$), диаметр ($D_{пор}$) декорированных кремнеземов и средние размеры ОКР (L_{vol}) для оксидов Co и Ce

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм	L_{vol} , нм	
				Co ₃ O ₄	CeO ₂
Si _{ор} [23]	11	0.2	100–300	—	—
3Co/Si _{ор} [23]	10	0.2	100–300	25	—
2Ce/3Co/Si _{ор}	8	0.2	100–300	32	2.4
Si _{мм}	1400	0.8	0.9–5.0	—	—
15Co/Si _{мм}	970	0.5	0.9–4.0	—	—
9Ce/15Co/Si _{мм}	930	0.5	0.9–4.0	5.2	1.5

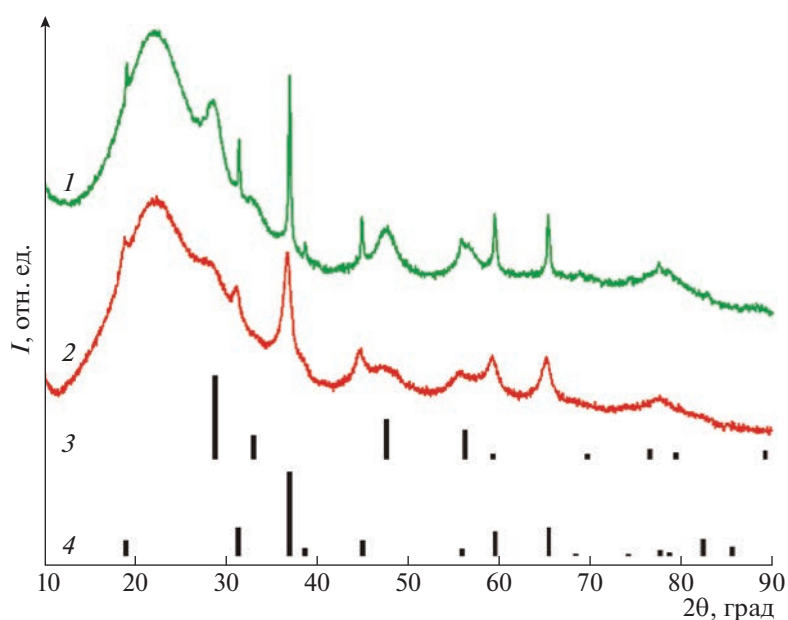
фракции. На дифракционных кривых образцов (рис. 3) наблюдается набор рефлексов, соответствующих Co₃O₄ и CeO₂, примесных кристаллических фаз не обнаружено. На кривых присутствует также широкое “гало” с максимумом в области $2\theta \sim 22$, которое обусловлено диффузным отражением от аморфного SiO₂ (материала темплата). Дифракционные пики Co₃O₄ и CeO₂ уширены, что свидетельствует о том, что оксиды в порах нанокремнеземов являются нанокристаллическими, причем в мезо-микропористых частицах наполнители кристаллизованы хуже, чем в опале. Средние размеры области когерентного рассеяния (ОКР) в опале и частицах кремнезема составили, соответственно, для CeO₂ — 2.4 ± 0.1 и 1.5 ± 0.1 нм, для Co₃O₄ — 31.8 ± 0.7 и 5.2 ± 0.1 нм (табл. 2). Отметим, что размеры ОКР оксида церия в двух изученных образцах 2Ce/3Co/Si_{ор} и

9Ce/15Co/Si_{мм} оказались близки к 2 нм, а дисперсность оксида кобальта коррелирует с размерами пор кремнезема. В мезо-микропористом образце размер частиц Co₃O₄ существенно ниже, чем в макропористом опале.

Электронное состояние металлов по данным РФЭС

В обзорных РФЭС-спектрах образцов наблюдали линии кобальта, церия, кислорода, кремния и углерода. Типичные примеры спектров высокого разрешения Co2*p* и Ce3*d* и их разложение на компоненты приведены на рис. 4.

Рассчитанные из полученных спектров атомные доли Co и Ce в разных электронных состояниях и соотношения элементов на поверхности образцов собраны в табл. 3. Видно, что кобальт во всех композитах присутствует в состояниях Co³⁺

**Рис. 3.** Дифракционные кривые: 2Ce/3Co/Si_{ор} (1); 9Ce/15Co/Si_{мм} (2); CeO₂ (PDF2 01-075-9470) (3); Co₃O₄ (PDF2 00-042-1467) (4).

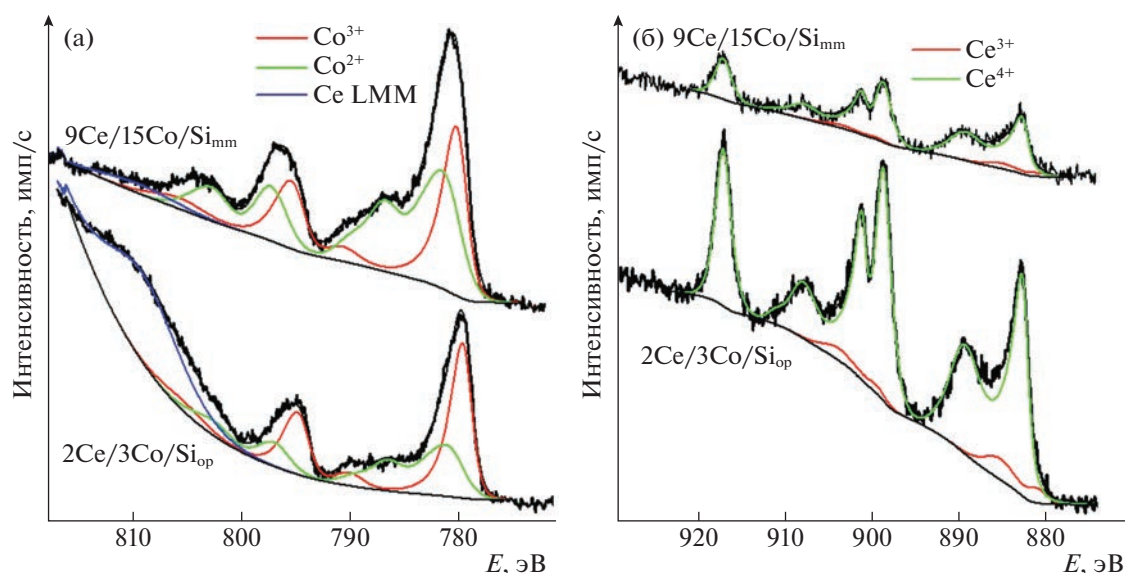


Рис. 4. $\text{Co}2p$ (а) и $\text{Ce}3d$ (б) РФЭ-спектры образцов $2\text{Ce}/3\text{Co}/\text{Si}_{\text{op}}$ и $9\text{Ce}/15\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$. $\text{Ce}3d$ -спектры зарегистрированы при малом времени накопления сигнала; E — энергия связи.

и Co^{2+} , причем доля более высоко окисленного состояния преобладает практически во всех образцах, что характерно для оксидов Co_3O_4 . Введение небольшого количества церия ($\text{Co}/\text{Ce} = 3$) на поверхность опала приводит к повышению доли Co^{3+} на поверхности, тогда как значительное увеличение количества церия в композите $3\text{Co}/14\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$ сопровождается сокращением доли Co^{3+} . В этом случае церий первоначально присутствует преимущественно в виде CeO_2 и, в отличие от композитов $2\text{Ce}/3\text{Co}/\text{Si}_{\text{op}}$ и $3\text{Co}-2\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$ с низким содержанием Ce, мало меняется в условиях регистрации спектров.

Состояние металлов в биметаллическом образце $9\text{Ce}/15\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$ на мезо-микропористом кремнеземе выделяется в сравнении с остальными композитами. В этом случае доля менее окисленного состояния Co^{2+} оказывается выше, чем в

монометаллическом аналоге $15\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$. Кроме того, как видно из табл. 3, способность церия к восстановлению под действием рентгеновского излучения усиливается в этом образце по сравнению с композитами на опале, что приводит к более заметному возрастанию доли Ce^{3+} .

Наблюдаемые различия, скорее всего, связаны с особенностями структуры кремнезёмов и разным характером взаимодействия оксидов Co и Ce с их поверхностными группами. Степень проникирования оксидов в пористую структуру кремнезёмов можно оценить, сопоставив количественные данные по составу элементов на поверхности модифицированных носителей, и в их объеме, принимая во внимание, что метод РФЭС позволяет оценивать только поверхностный слой образца (около 5 нм). Из приведенных в табл. 3 данных следует, что в образцах $15\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$ и $9\text{Ce}/15\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$ на мезо-микропори-

Таблица 3. Атомные доли состояний Co и Ce и соотношение элементов на поверхности образцов по данным РФЭС

Образец	$\text{Co}2p_{3/2}$, ат. %		$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Ce}3d_{5/2}$, ат. %		Атомное отношение		
	Co^{2+}	Co^{3+}		Ce^{3+}	Ce^{4+}	Co/Si	Ce/Si	Co/Ce
$3\text{Co}/\text{Si}_{\text{op}}$ [23]	45	55	1.22	—	—	0.09	—	—
$3\text{Co}-2\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$	43	57	1.33	10 (40)	90 (60)	0.15	0.10	1.6
$2\text{Ce}/3\text{Co}/\text{Si}_{\text{op}}$	42	58	1.38	7 (35)	93 (65)	0.04	0.16	0.26
$3\text{Co}/14\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$	50	50	1.0	0 (9)	100 (91)	0.21	1.14	0.18
$15\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$	39	61	1.56	—	—	0.05	—	—
$9\text{Ce}/15\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$	57	43	0.75	7 (46)	93 (54)	0.06	0.04	1.5

Примечание. В скобках приведены значения, полученные при длительном накоплении сигнала.

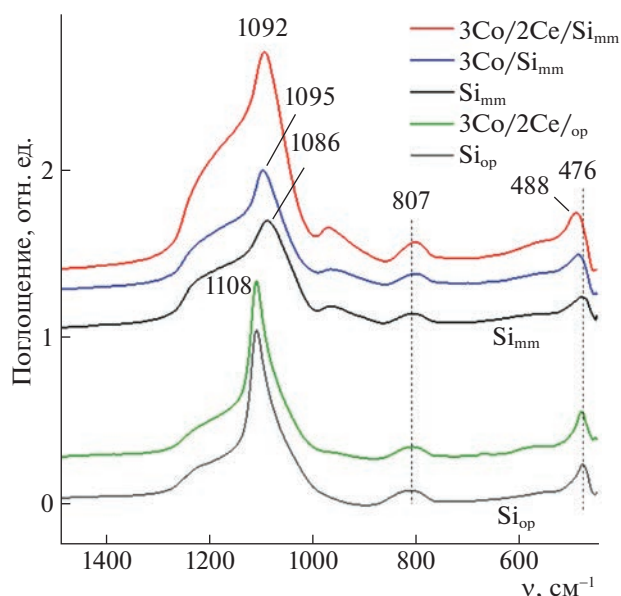


Рис. 5. ИК-спектры исходных и Co/Ce декорированных кремнезёмов разного состава.

стом кремнеземе относительное количество Co и Ce на поверхности оказалось самым низким, несмотря на их высокое объемное содержание. Это согласуется с уменьшением объема пор (табл. 2) в образцах Si_{mm} после декорирования и свидетельствует о более сильном взаимодействии введенных компонентов с поверхностью мезо-микропористого кремнезема.

На опале доля кобальта на поверхности биметаллических систем зависит от порядка введения компонентов. В тех случаях, когда кобальт вводили вторым или совместно с церием, количество Co на поверхности оказывается выше, чем на монометаллическом аналоге $3\text{Co}/\text{Si}_{\text{op}}$ (отношение Co/Si увеличивается от 0.09 до 0.15–0.21 в присутствии церия). В то же время, при обратном порядке введения компонентов доля Co на поверхности значительно снижается. В результате атомное отношение Co/Ce на поверхности $2\text{Ce}/3\text{Co}/\text{Si}_{\text{op}}$ почти в 6 раз меньше, чем в образце $3\text{Co}-2\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$ аналогичного состава (0.26 и 1.6 соответственно). Соотношение Co/Ce на поверхности всех исследованных композитов ниже объемных отношений 3 : 1 и 4 : 1, наиболее близкие значения около 2 получены при совместном введении двух компонентов на опале Si_{op} , а также на образце $9\text{Ce}/15\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$ при их последовательном введении в Si_{mm} .

ИК-спектральное исследование образцов

Взаимодействие введенных оксидов кобальта и церия между собой и с поверхностью кремнезе-

мов изучено методом просвечивающей Фурье-ИК-спектроскопии. На рис. 5 приведено сравнение спектров исходных и декорированных кремнезёмов в области интенсивных полос колебаний носителей, снятых при высоком разбавлении KBr. Полосы поглощения в области 1100–1200 и 805–807 cm^{-1} относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si, полосы при 940 и 476 cm^{-1} соответствуют деформационным колебаниям связей Si–OH и Si–O–Si [40]. Из рисунка видно, что в случае макропористого опала Si_{op} введение оксидов металла мало отражается на положении полос Si–O–Si-колебаний. В то же время, для мезо-микропористого носителя Si_{mm} наблюдается смещение полос асимметричных валентных колебаний в область высоких частот (от 1086 cm^{-1} в исходном Si_{mm} до 1092 и 1096 cm^{-1} в $3\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Si}_{\text{mm}}$ и $3\text{Co}/\text{Si}_{\text{mm}}$ соответственно). Полоса симметричных колебаний смещается при этом в сторону меньших частот. Кроме того, частота деформационных колебаний Si–O–Si при 476 cm^{-1} повышается до 484 или даже 488 cm^{-1} при введении только оксида кобальта или двух разных оксидов в $3\text{Co}/2\text{Ce}/\text{Si}_{\text{mm}}$. Наблюдаемые спектральные изменения свидетельствуют о существовании взаимодействия поверхностных групп кремнезема Si_{mm} с модифицирующими добавками катионов кобальта и церия. Отметим, что взаимодействие церия с кремнеземами в большей степени отражается на спектрах кремний-кислородных носителей, чем введение кобальта.

На рис. 6 приведены ИК-спектры, полученные для более концентрированных смесей образцов с KBr. Появление двух отчетливых полос при 565–568 cm^{-1} (ν_1) и 661–662 cm^{-1} (ν_2), обусловленных валентными колебаниями связи металл-кислород, подтверждает образование шпинели оксида Co_3O_4 на поверхности модифицированных кремнезёмов [23, 41, 42]. Полоса ν_1 связана с колебаниями Co^{3+} в октаэдрической позиции в решетке шпинели, а полоса ν_2 относится к колебаниям Co^{2+} в тетраэдрической дырке [41, 42]. Из рис. 6а видно, что в спектрах биметаллических композитов, полученных на опале, наблюдаются небольшие смещения полос колебаний Co_3O_4 в сторону высоких частот по сравнению с $\text{Co}/\text{Si}_{\text{op}}$. Наибольшие смещения (от 566 до 568 cm^{-1}), сопровождающиеся уширением полосы, наблюдаются для ν_1 колебания Co^{3+} –O в композитах, содержащих высокое количество оксида церия ($3\text{Co}/14\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$) или полученных при совместном введении двух оксидов ($3\text{Co}-2\text{Ce}/\text{Si}_{\text{op}}$). Аналогичные изменения в спектрах оксида кобальта отмечали ранее для систем Co_3O_4 – CeO_2 [43], свиде-

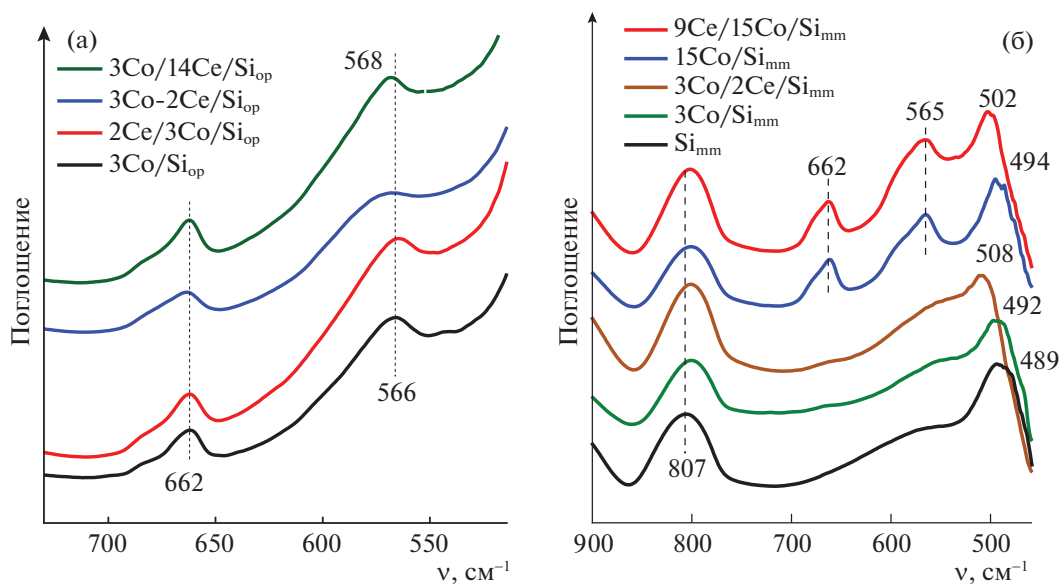


Рис. 6. ИК-спектры Co/Ce модифицированных кремнезёмов Si_{op} (а) и Si_{mm} (б) разного состава.

тельствующие о взаимодействии оксидов двух металлов.

Из рис. 6б видно, что в спектрах Co- и Co/Ce-модифицированных кремнезёмов Si_{mm} , содержащих 3% Co, полос поглощения, характерных для валентных колебаний ν_1 и ν_2 оксида Co_3O_4 , не наблюдается, в отличие от спектров образцов такого же состава на Si_{op} (рис. 6а). Только при увеличении количества кобальта в 5 раз в спектрах композитов 15Co/ Si_{mm} и 9Ce/15Co/ Si_{mm} проявляются полосы шпинели оксида кобальта при 662 и 565 cm^{-1} , положение которых мало зависит от присутствия церия. Однако, наличие последнего значительно влияет на положение полосы деформационных колебаний Si—O—Si исходного носителя Si_{mm} , наблюдаемое для больших разбавлений при 476 cm^{-1} (рис. 5) и при меньших разбавлениях образцов — при 489 cm^{-1} в виде широкого пика (рис. 6б). В модифицированных кремнезёмах частота этого колебания повышается для всех образцов, а на композитах, содержащих церий, ее значение увеличивается до 502 и 508 cm^{-1} для 9Ce/15Co/ Si_{mm} и 3Co/2Ce/ Si_{mm} (рис. 6б). Наблюдаемые изменения в спектрах исходного носителя и отсутствие полос оксидов кобальта в спектрах модифицированных кремнезёмов 3Co/ Si_{mm} и 3Co/2Ce/ Si_{mm} свидетельствуют о существенных взаимодействиях катионов кобальта и церия с поверхностными гидроксильными группами Si_{mm} . Это согласуется с данными РФЭ-спектроскопии, показывающими (табл. 3), что поверхностное содержание кобальта и церия даже в образцах с 15% Co оказывается значительно ниже их объемного содержания.

Таким образом, совокупность результатов физико-химических исследований образцов свидетельствует о том, что распределение оксидов кобальта и церия, дисперсность частиц и электронное состояние металлов в значительной степени определяются морфологией частиц SiO_2 и характером взаимодействия введенных оксидов между собой и с поверхностью кремнезёма. Эти различия в строении образцов отражаются на их поведении в CO-PROX-процессе.

Катализ селективного окисления CO

Типичные температурные зависимости конверсии CO приведены на рис. 7 на примерах образцов 2Ce/3Co/ Si_{op} и 3Co/14Ce/ Si_{op} в сравнении с полученными ранее [23] данными для монометаллического образца 3Co/ Si_{op} . Приведенные зависимости имеют вид, типичный для конверсии CO в присутствии избытка водорода. При достижении определенной температуры (T_{max}) конверсия начинает снижаться из-за конкуренции с нежелательным процессом окисления H_2 [23, 32, 44]. Кривые, полученные в циклах нагрева и охлаждения, практически совпадают. На наиболее активном биметаллическом образце 2Ce/3Co/ Si_{op} максимальная конверсия CO близка к 100% и лишь немного снижается при повышении температуры, в отличие от монометаллического композита 3Co/ Si_{op} , где конверсия CO при 170°C составляет менее 90% и затем резко снижается. Усиление каталитической способности оксида кобальта при введении оксида церия хорошо известно, хотя оксид церия в окислении CO не активен [28–32]. Действи-

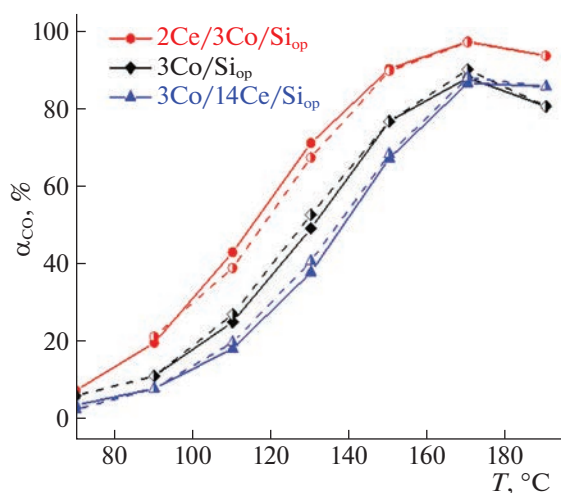


Рис. 7. Температурные зависимости конверсии CO (α_{CO}) в PROX на Co/Ce—Si_{op}. Показаны циклы нагревания (сплошные линии и целые символы) и охлаждения (пунктир и незаполненные символы).

тельно введение большего количества церия (Co/Ce = 0.5) привело к меньшей активности катализатора 3Co/14Ce/Si_{op} при низких температурах по сравнению даже с 3Co/Si_{op}. При повышении температуры его активность увеличивается, максимальная конверсия CO достигает значений, полученных на монометаллическом образце, и практически не падает при повышении температуры до 190 °C.

Каталитические свойства изученных образцов сопоставлены в табл. 4. Из сравнения данных для образцов оптимального состава на опале с последовательным (2Ce/3Co/Si_{op}) и одновременным (3Co—2Ce/Si_{op}) введением компонентов видно, что порядок их введения мало влияет на каталитические свойства. Существенный эффект оказывает выбор кремнезема. Как моно-, так и биметаллический образцы на Si_{mm} с содержанием 3% Co оказались мало активны в окислении CO

Таблица 4. Температуры T_{50} и T_{max} и максимальные значения конверсии CO для исследованных образцов

Образец	T_{50} , °C	T_{max} , °C	CO _{max} , %
3Co/Si _{op}	128	170	90
3Co-2Ce/Si _{op}	124	170	96
2Ce/3Co/Si _{op}	118	170	97
3Co/14Ce/Si _{op}	138	170	88
3Co/Si _{mm}	215	230	58
3Co/2Ce/Si _{mm}	215	230	58
15Co/Si _{mm}	145	170	78
9Ce/15Co/Si _{mm}	155	190	75

($T_{50} > 200$ °C). При повышенных температурах в значительной степени протекает окисление водорода, поэтому на таких катализаторах не удается достичь высокой конверсии CO. Повышение содержания Co в образцах 15Co/Si_{mm} и 9Ce/15Co/Si_{mm} привело к некоторому улучшению каталитических свойств, однако даже такие образцы с пятикратно увеличенным количеством кобальта уступают по активности декорированным опалам. Кроме того, как видно из табл. 4, в случае Si_{mm} введение оксида церия не только не улучшает, а даже несколько снижает каталитическую способность оксида кобальта.

Причины этих различий заключаются в разном характере распределения вводимых оксидов в структуре кремнеземов Si_{op} и Si_{mm}. Прежде всего, в структуре опала, состоящего из плотно упакованных частиц непористого кремнезема, в промежутках между сферами формируются достаточно крупные частицы Co₃O₄. Такие частицы меньше подвержены взаимодействию с силанольными группами кремнезема, в них легче осуществляются необходимые для катализа электронные переходы в паре Co³⁺/Co²⁺ [23]. Частицы оксида церия по данным рентгеновской дифракции, независимо от структуры кремнезема, имеют близкий размер около 2 нм (табл. 2), однако различно их распределение в Si_{op} и Si_{mm}. В опале они, скорее всего, формируются на поверхности крупных частиц оксида кобальта в промежутках между непористыми сферами SiO₂, это обеспечивает наиболее благоприятные условия для проявления синергического эффекта Co и Ce в катализе. Его причины связаны с формированием новых активных центров Co—O—Ce, появлением дополнительного источника активного кислорода и увеличением стабильности оксида кобальта к восстановлению и отравлению продуктами окисления CO₂ и H₂O при взаимодействии с оксидом церия [28–32, 44].

Значительная поверхность, развитая тонкостенная пористая структура Si_{mm} (табл. 2) приводят к появлению на поверхности большого числа реакционноспособных силанольных групп [45], с которыми и происходит, в первую очередь, взаимодействие вводимых прекурсоров. По данным ИК-спектроскопии в образцах с низким (3%) содержанием кобальта оксиды кобальта не формируются, такие образцы малоактивны в катализе.

Увеличение содержания кобальта до 15% приводит к появлению мелкодисперсных частиц Co₃O₄, размер которых около 5 нм и соизмерим с размером пор в Si_{mm}. Такие частицы, скорее всего, находятся в порах кремнезема, о чем свидетельствует низкая поверхностная концентрация кобальта (табл. 3). Введенный дополнительно оксид церия, обладающий склонностью к взаимо-

действию с поверхностью кремнезема, вероятно, занимает свободные участки поверхности или частично блокирует поры кремнезема, в которых расположены активные в катализе Со-содержащие частицы. Это приводит к некоторому снижению каталитической активности биметаллического образца по сравнению с Со-содержащим аналогом (табл. 4). Кроме того, как следует из данных РФЭС (табл. 3) в таком образце значительное количество кобальта сохраняется в мало активном состоянии Co^{2+} , как было в исходном нитрате кобальта. Это тоже указывает на сильное и неблагоприятное для катализа взаимодействие с силанольными группами поверхности, вероятно, даже с образованием кобальт филосиликатов [46].

Таким образом, наиболее благоприятные условия для проявления совместного действия Со и Се обеспечиваются при их введении в крупные поры в промежутках между сферами в структуре опала. Небольшая поверхность и отсутствие системы мелких пор приводит к тому, что частицы оксида церия образуются преимущественно на поверхности оксида кобальта. Это приводит к формированию новых активных центров Со–О–Се, в которых легко осуществляются электронные переходы в парах $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, ответственные за каталитическую активность. Такие образцы сопоставимы или даже превосходят по активности катализаторы на основе массивных оксидов кобальта и церия, например, для 10% $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ при 175°C достигнута 94% конверсия СО [29]. При обратном нанесении 10% CeO_2 на поверхность Co_3O_4 окисление СО преобладает при температурах до 175°C, затем начинается окисление H_2 и конверсия СО уменьшается [44]. Нанесенные катализаторы на основе модифицированных Со и Се цеолитов в аналогичных условиях позволили достичь 95% конверсии СО при 190°C [32]. Их активность связана с формированием новых каталитических центров в порах цеолитов. В то же время декорированные оксидами Со и Се мезо-микропористые кремнеземы Si_{mm} оказались малоактивны, в них сильное взаимодействие активных компонентов с носителем препятствует их совместному действию в катализе. Подобный эффект ослабления совместного действия Си и Се в СО-PROX процессе при увеличении удельной поверхности SiO_2 от 20 до 650 м²/г обнаружен в работе [47]. Сопоставляя эти данные с результатами нашей работы, можно заключить, что низкая удельная поверхность кремнезема способствует лучшему контакту между активными компонентами и повышению эффективности их совместного действия катализаторов. На этом основании представляется, что синтетический опал может быть перспективным носителем для формирования биметаллических катализаторов разных процессов. Его регулярная структура

и система широких пор в промежутках между сферами кремнезема, обеспечивающие формирование и стабилизацию активной фазы и создающие благоприятные условия для диффузии реагентов и продуктов процессов, а также химическая инертность и высокая термическая устойчивость позволяют рассматривать его как нанореактор для реализации каталитических процессов.

Синтез и структурный анализ материалов проведен в рамках темы государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, тема № 0040-2019-0012. Спектральные исследования и каталитические испытания проведены в рамках государственных заданий МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7 и ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, тема 122040500058-1 “Физика и химия новых наноструктурированных систем и композитных материалов с заданными свойствами”. СЭМ- и РФЭС-данные получены с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Farrando-Perez J., Lopez C., Silvestre-Albero J., Gallego-Gómez F. // J. Phys. Chem. 2018. V. 122. P. 22008. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07278>
2. Meletov K.P., Efimchenko V.S., Korotkova M.A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.297>
3. Deepanjali Gautam K., Ullas A.V. // Mater. Today: Proc. 2023. V. 74. Part 4. P. 713. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.281>
4. Walcarius A., Mercier L. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 4478–4511. <https://doi.org/10.1039/B924316J>
5. Qiang T., Zhu R. // Sci. Total Environ. 2022. V. 819. P. 152929. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.152929>
6. He Q., Shi J. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 91. <https://doi.org/10.1002/adma.201303123>
7. Gisbert-Garzarán M., Lozano D., Matsumoto K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 9656–9666.
8. Majeed S., Nawaz R., Rasheed T., Bilal M. Micro and nano technologies, nanomaterials for biocatalysis, Chapter 6 – Silica-based nanomaterials in biocatalysis, Elsevier, 2022. P. 171.
9. Muñoz-Pina S., Amorós P., El Haskouri J. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1927. <https://doi.org/10.3390/nano10101927>

10. Kumar A., Madden D.G., Lusi M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. V. 54. P. 14372. <https://doi.org/10.1002/anie.201506952>
11. Zhao D., Wan Y., Zhou W. *Ordered Mesoporous Materials*. Wiley, 2013. P. 523.
12. Huirache-Acuña R., Nava R., Peza-Ledesma C.L. et al. // *Materials*. 2013. V. 6. P. 4139. <https://doi.org/10.3390/ma6094139>
13. Verma P., Kuwahara Y., Mori K. et al. // *Nanoscale*. 2020. V. 12. P. 11333. <https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>
14. Ribeiro P.C., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. // *Ceram.* 2014. V. 40. P. 2035. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.115>
15. Xantini Z., Erasmus E. // *Polyhedron*. 2021. V. 193. P. 114769. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114769>
16. Chong C.C., Cheng Y.W., Bahari M.B. et al. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2021. V. 46. P. 24687. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.086>
17. Liu Y., Wang Z., Zhao W. et al. // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 455. P. 140622. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140622>
18. Jiang X., Tang X., Tang L. et al. // *Ceram.* 2019. V. 45. P. 7673. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.067>
19. Еуров Д.А., Кириленко Д.А., Томкович М.В. и др. // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 12. С. 1404. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22120077>
20. Курдюков Д.А., Певцов А.Б., Смирнов А.Н. и др. // *ФТТ*. 2016. Т. 58. № 6. С. 1176. <https://doi.org/10.1134/S1063783416060275>
21. Трофимова Е.Ю., Алексенский А.Е., Грудинкин С.А. и др. // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. № 4. С. 535. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11040156>
22. Еуров Д.А., Кириленко Д.А., Томкович М.В. и др. // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 9. С. 954. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21090050>
23. Eurov D.A., Rostovshchikova T.N., Shilina M.I. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 579. P. 152121. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152121>
24. Freund H.-J., Meijer G., Scheffler M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 10064. <https://doi.org/10.1002/anie.201101378>
25. Royer S., Duprez D. // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. № 1. P. 24. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
26. Jing P., Gong X., Liu B., Zhang J. // *Catal. Sci. Technol.* 2020. № 10. P. 919. <https://doi.org/10.1039/C9CY02073J>
27. Marino F., Descorme C., Duprez D. // *Appl. Catal. B.* 2005. V. 58. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.12.008>
28. Arango-Diaz A., Cecilia J.A., Marrero-Jerez J. et al. // *Ceram.* 2016. V. 46. P. 7462. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.151>
29. Gawade P., Bayram B., Alexander A.-M.C., Ozkan U.S. // *Appl. Catal. B.* 2012. V. 128. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.032>
30. Zhang L., Zhang L., Xu G. et al. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 13418. <https://doi.org/10.1039/c7nj02542d>
31. Shilina M., Udalova O., Krotova I. et al. // *Chem-CatChem*. 2020. V. 12. P. 2556. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902063>
32. Ivanin I.A., Krotova I.N., Udalova O.V. et al. // *Kin. Cat.* 2021. V. 62. P. 798. <https://doi.org/10.1134/S0023158421060082>
33. Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Maslakov K.I. et al. // *Appl. Sur. Sci.* 2022. V. 594. P. 153473. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153473>
34. Тетерин Ю.А., Соболев А.В., Белик А.А. и др. // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 155. № 6. С. 1061. <https://doi.org/10.1134/S0044451019060105>
35. Medvedeva A., Makhonina E., Pechen L. et al. // *Materials*. 2022. V. 15. № 22. P. 8225. <https://doi.org/10.3390/ma15228225>
36. Qiao L., Xiao H.Y., Meyer H.M. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. № 31. P. 4628. <https://doi.org/10.1039/C3TC30861H>
37. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. М.: Мир, 1984. С. 310.
38. Kurdyukov D.A., Chernova E.N., Russkikh Y.V. et al. // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1513. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.043>
39. Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2016. V. 223. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.018>
40. Киселев А.В., Лыгин В.И. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений*. М.: Наука, 1972. С. 459.
41. Wang Y.-Z., Zhao Y.-X., Gao C.-G., Liu D.-S. // *Catal. Lett.* 2007. V. 116. P. 136. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9099-4>
42. Tang C.-W., Wang C.-B., Chien S.-H. // *Termochim. Acta*. 2008. V. 473. № 1–2. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015>
43. Hou X.-D., Wang Y.-Z., Zhao Y.-X. // *Catal. Lett.* 2008. V. 123. P. 321. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9426-4>
44. Lukashuk L., Föttinger K., Kolar E. et al. // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.09.002>
45. *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. С. 49.
46. Puskas I., Fleisch T.H., Hall J.B. et al. // *J. Catal.* 1992. V. 134. № 2. P. 615. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90347-K](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90347-K)
47. Tiscornia I.S., Lacoste A.M., Gomez L.E. et al. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. V. 45. № 11. P. 6636. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.126>

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 004.658,577.151.3

БАЗА ДАННЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА ENIAD

© 2023 г. А. А. Московский^а, Д. А. Фирсов^а, М. Г. Хренова^{а,б}, В. А. Миронов^а, Т. И. Мулашкина^а,
А. М. Кулакова^а, А. В. Немухин^{а,с,*}

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

^бФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

^сИБХФ имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

*e-mail anem@lcc.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 03.04.2023 г.

Для ферментативного катализа характерны многостадийные химические реакции на пути от фермент-субстратных комплексов до продуктов. В ряде случаев в ходе экспериментальных исследований удается характеризовать структуру и свойства интермедиатов сложных химических реакций в белках. Применение современных компьютерных методов моделирования позволяет существенно дополнить знание о механизмах реакций ферментативного катализа и представить подробные данные о реакционных интермедиатах, включая структуры с атомным разрешением. Накопленные к настоящему времени материалы позволяют создать уникальную базу данных, названную ENIAD (ENzyme-In-Action-Data bank). В статье описаны принципы построения базы данных ENIAD, а также мультиплатформенный веб-интерфейс для доступа к данным (<https://lcc.chem.msu.ru/eniad/>).

Ключевые слова: ферментативный катализ, реакционные интермедиаты, молекулярное моделирование, базы данных

DOI: 10.31857/S0044453723090133, **EDN:** XKQAYW

Изучение каталитических процессов, осуществляемых ферментами, необходимо для развития биотехнологии и биомедицины. Знание деталей механизмов химических преобразований в активных центрах белковых макромолекул является существенным для понимания биологической функции и эволюции ферментов [1]. Для ферментативного катализа характерны многостадийные химические реакции на пути от фермент-субстратных комплексов до продуктов с возможным образованием реакционных интермедиатов. Использование методов кристаллографии, ядерного магнитного резонанса, криоэлектронной микроскопии во многих случаях позволяет характеризовать структуры и свойства молекулярных систем на различных участках реакционного пути. Результаты структурных исследований, как правило, размещаются в наиболее авторитетной в данной научной области базе данных — базе данных белковых структур (Protein Data Bank (PDB)) [2]. Каждая размещенная в этом банке данных структура имеет свой уникальный идентификационный номер (PDB ID). Также известны базы данных кинетических параметров ферментативных реакций, такие как сервис Mechanism, Anno-

tation and Classification in Enzymes (MACiE) [3], содержащий информацию о механизмах и путях реакций, и база данных EzCatDB [4], построенная по результатам анализа литературных данных. Сервис M-SCA [5], комбинирующий возможности MACiE [3] и атласа активных центров ферментов Catalytic Site Atlas [6] был создан как логическое развитие двух проектов. Во всех перечисленных базах данных структуры и свойства интермедиатов ферментативных реакций представлены незначительно, прежде всего, вследствие сложностей экспериментального определения необходимых характеристик участников быстрых химических реакций.

Новые возможности в исследованиях механизмов ферментативных реакций предоставляют современные компьютерные методы молекулярного моделирования, в том числе метод квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) [7, 8]. По результатам расчетов энергетических профилей химических реакций в активных центрах можно локализовать стационарные точки на энергетических поверхностях и характеризовать локальные минимумы (интермедиаты) и седловые точки (переходные состояния). При подоб-

ных расчетах генерируется огромный объем данных, который практически не предоставляется для возможного последующего использования научным сообществом. В незначительном числе работ в сопутствующих материалах научных статей публикуются данные по атомным координатам и энергиям в найденных стационарных точках. Учитывая необходимость обеспечить воспроизводимость результатов научных исследований, существенно более объемный массив информации по реакционным интермедиатам ферментативного катализа должен быть доступен пользователям.

База данных и соответствующий веб-сервер, названный ENzymes-IN-Action-Databank (ENIAD), созданы для того, чтобы устранить отмеченные проблемы. Прежде всего, следовало изменить и улучшить формат ранее созданных баз данных. В ходе компьютерного моделирования механизмов ферментативного катализа получается набор структур интермедиатов реакции, соответствующих одной и той же макромолекуле или комплексу белковых молекул. Более того, метаданные моделирования разнообразны и могут не вписываться в специфический PDB формат. Если использовать те же принципы хранения информации, что и в базе данных PDB, то каждой структуре каждого интермедиата необходимо приписывать собственный идентификатор PDB ID, что приведет к потере связи между интермедиатами одной и той же реакции.

База данных ENIAD, в частности, создает платформу для специалистов по компьютерной химии, на которой может происходить хранение, анализ и обмен информацией, полученной в результате дорогостоящих расчетов. Для этой цели применяются средства для размещения и извлечения таких данных, как трехмерные полноатомные структуры стационарных точек вдоль реакционного пути, которые удобно использовать через интернет. Предполагаются две основные стратегии применения ENIAD: (1) загрузка данных о конкретном реакционном пути в базу данных; каждый результат будет доступен с помощью постоянного универсального идентификатора ресурса (uniform resource identifier (URI)); (2) поиск записей в базе данных по ключевым словам, например, по названию молекулы, его PDB ID, названию организма, из которого извлечен фермент, по идентификатору публикации DOI и т.д.

С учетом интересов пользователей мы предлагаем три основных уровня организации данных:

- “Состояние” (“State”). Это один из низших уровней организации данных в ENIAD. Каждое “состояние” соответствует единственной точке в конфигурационном пространстве молекулярной системы. Требуемые данные — энергия “состояния” и трехмерная полноатомная структура (3-D structure). “Состояние” относится либо к точке

минимума на энергетической поверхности (реагенту, интермедиату или продукту реакции), либо к седловой точке (переходному состоянию), либо к произвольной структуре. Для каждого “состояния” может быть организован набор метаданных, содержащих детали моделирования — описания методов, протоколов, компьютерных программ.

- “Путь реакции” (“Reaction path”) представляет собой последовательность “состояний”. “Путь реакции” начинается с “состояния” реагента и заканчивается “состоянием” продукта. Все промежуточные “состояния” могут относиться к интермедиатам или переходным состояниям. Для каждого “пути реакции” может быть организован набор метаданных.

- “Реакция” (“Reaction”). Каждая “реакция” определяется ферментом и субстратом. Это высший уровень организации данных в ENIAD, в котором могут комбинироваться теоретические и экспериментальные данные. “Реакция” может быть представлена несколькими “путями реакции”, которые могли быть получены разными научными группами, или с применением разных методов моделирования.

Одной из задач при разработке ENIAD является обеспечение воспроизводимости результатов моделирования, поэтому описание метода расчета, информация о компьютерной программе и полное описание файлов для запуска расчетов составляет важную часть базы данных. В будущем, ENIAD сможет хранить связи с конкретными приложениями, инкапсулированным при помощи технологии контейнеров.

ИЛЛЮСТРАЦИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ENIAD

На данный момент база данных ENIAD содержит около полусотни систем, включая результаты моделирования и для нативных ферментов, и для макромолекул с точечными заменами аминокислотных остатков. Для всех систем представлены стационарные точки, отвечающие минимумам и переходным состояниям на энергетических профилях, полученных методами КМ/ММ. Веб-интерфейс базы данных предоставляет возможность поиска по следующей информации: идентификатор белка в PDB (PDB ID), название реакции или общепринятое сокращение (аббревиатура). По результатам поискового запроса будет выдан список подходящих “путей реакции” с указанием DOI публикаций (если имеется), в которых они описаны.

В качестве примера использования базы данных ENIAD приведем информацию, которую можно получить о реакции гидролиза гуанозинтрифосфата (GTP), катализируемой клеточным белком Ras в комплексе с активирующим белком GAP, что может позволить оценить каталитиче-



Рис 1. Последовательность действий при работе с базой данных ENIAD. (1) Поиск по ключевым словам и выбор реакции из предложенных вариантов. (2) Список полученных “путей реакции”, относящихся к данной “реакции”. (3) Метаданные “пути реакции”. (4) Информация о наборе “состояний” в выбранном “пути реакции”. (5) Данные о конкретном “состоянии”, включая возможность визуализации трехмерной структуры и ее скачивания на локальное компьютерное устройство.

скую роль определенных аминокислотных остатков. Последовательность действий для получения информации представлена на рис. 1 и обсуждается далее. На первом этапе пользователю предлагается ознакомиться со всеми возможными “путями реакций”, удовлетворяющими желаемому запросу. Для этого можно воспользоваться поисковой системой базы данных ENIAD, используя, например, название реакции – GTP hydrolysis. В процессе набора поискового запроса система живого поиска предложит возможные варианты релевантного поискового запроса [9–11] (см. рис. 1 (1)). По результатам поиска по базе данных получаем список “путей реакции”, отвечающих критериям поиска (см. рис. 1 (2)). Здесь могут быть представлены различные механизмы, формы фермента с аминокислотными заменами, способы описания квантовой подсистемы, а также реакции для ферментов из разных организмов. Выбрав результат поиска, можно ознакомиться с источником информации, условиями расчета, т.е. методами описания квантовой и молекулярно-механической подсистем, программным обеспечением, с помощью которого были получены результаты (см. рис. 1 (3)). Как упоминалось ранее в базе данных ENIAD основным уровнем организации данных является “состояние”, поэтому для конкретного выбранного “пути реакции” будут отображены структуры стационарных точек на энергетической поверхности и соответствующие им энергии (см. рис. 1 (4)). Трехмерную структуру выбранного “состояния” можно визуализировать прямо в веб-интерфейсе базы данных (<https://lcc.chem.msu.ru/eniad/>) с использованием 3D Java-просмотрщика химических структур JSmol или скачать в формате PDB (см. рис. 1 (5)). Для рассмотренного примера в базе данных со-

держится 6 “путей реакции” и 22 соответствующие им трехмерные структуры.

ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАЛИЗАЦИИ И РАЗВЕРТЫВАНИЯ СЕРВИСОВ

Система ENIAD реализована как набор независимых подсистем: веб-интерфейс, база данных и файловое/объектное хранилище. Каждый из сервисов запущен в своем виртуальном окружении (Docker-контейнере [12]) и может быть легко перезапущен на доступных вычислительных ресурсах. Мы используем систему Kubernetes [13] для управления комплексом сервисов. Возможность разворачивания системы при помощи Kubernetes, а также с использованием географически распределенных ресурсов, была продемонстрирована в работе [14].

Мы предполагаем, что база данных может в будущем содержать до тысяч или десятков тысяч записей о “путях реакции” и структурах интермедиатов. Такой объем данных можно накопить при использовании полуавтоматической загрузки данных при проведении расчетов или же в результате работы программного обеспечения системы извлечения данных из массива научных статей. Оба варианта развития системы представляются технически возможными. С учетом этих обстоятельств мы решили использовать реляционную базу данных для хранения структурированной информации.

База данных создана при помощи системы PostgreSQL [15]. PostgreSQL выбран по соображениям высокой производительности этой системы и возможностей создания специализированных индексов. Схема базы данных приведена на рис. 2 (слева).

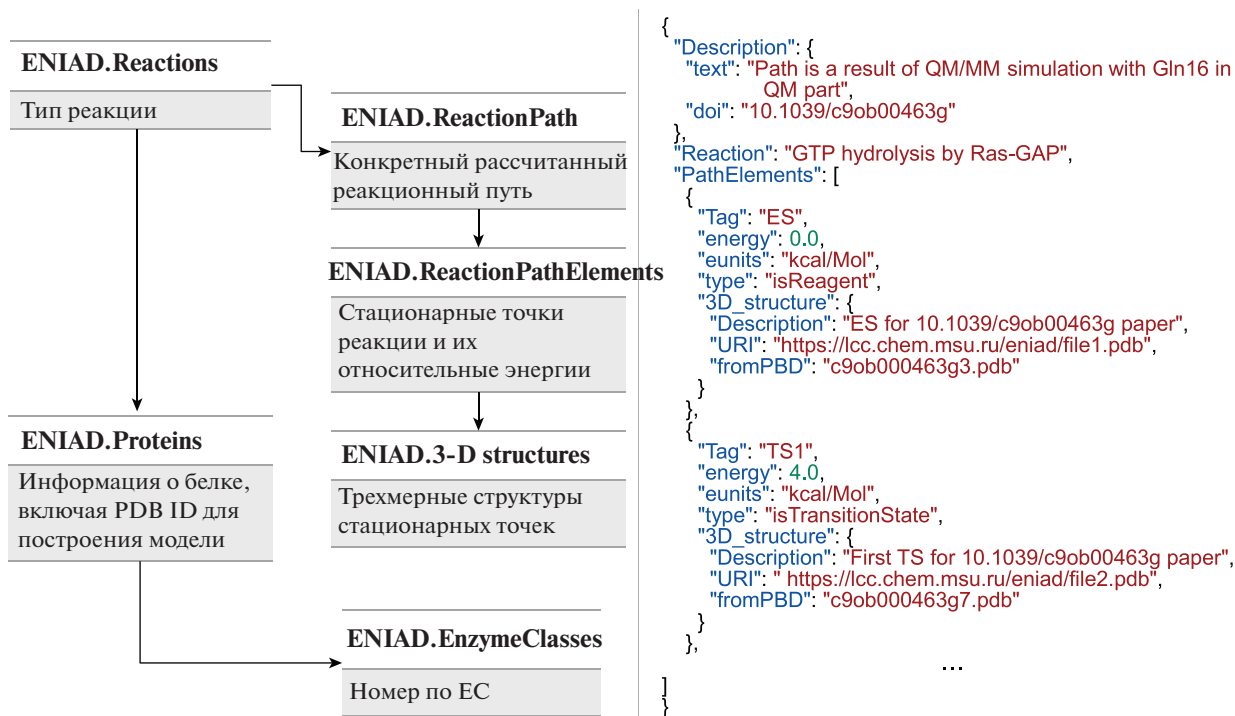


Рис. 2. Слева: схема базы данных. Справа: пример поля PathElements с записанными данными о “состояниях” “пути реакции”.

В базе данных в основном используются поля с типом JavaScript Object Notation (JSON) для обеспечения гибкости и расширяемости системы. Только самые необходимые данные хранятся в полях других типов.

Нами была разработана схема JSON для описания данных о путях химических реакций. Корневой элемент включает три поля: “Reaction” (текстовое поле), “Description” (поле типа JSON) и “PathElements”; последнее представляет собой перечисление состояний. Каждое из состояний имеет атрибуты: энергия, тип (реагенты, переходное состояние, интермедиат или продукт), метку с названием стационарной точки и трехмерную полноатомную структуру. Пример такого файла представлен на рис. 2 (справа), полная версия доступна по ссылке https://lcc.chem.msu.ru/eniad/reaction_path_example.json. Также нами разработана схема верификации для предложенного формата, она доступна по ссылке <https://lcc.chem.msu.ru/eniad/schema.json>.

Веб-интерфейс разработан как простое РНР-приложение. Текущая реализация напрямую обращается к базе данных через SQL-запросы. Страницы динамически генерируются на основе шаблонов и файлов-словарей для обеспечения поддержки интерфейсом нескольких языков. Этот же механизм используется для поддержки различных пользовательских устройств (стационарные компьютеры, ноутбуки, планшеты ПК, смартфоны).

Главная страница веб-интерфейса — страница поиска по ключевым словам, названию фермента или идентификаторам реакций. Страница результатов поиска предоставляет возможность просмотреть список найденных “реакций” и относящимся к ним “путей реакций”, а также ссылки на страницы для просмотра данных “путей реакции”. При поиске по пустому запросу система отображает в результатах поиска все присутствующие в базе данных “пути реакции”.

Пользователи с соответствующими правами доступа имеют возможность загружать и редактировать данные о “путях реакций”. Аутентификация пользователя реализована при помощи механизмов OAuth, что позволяет пользователю выбирать провайдера этого сервиса, например, использовать учетную запись Google.

Данные большого объема, такие как трехмерные полноатомные структуры, хранятся во внешнем сервисе хранения. Ссылки на соответствующие файлы присутствуют в базе данных в виде записей в формате универсальных идентификаторов ресурса (URI). Таким образом, можно легко задействовать облачные услуги хранения внешних провайдеров для обеспечения дополнительного уровня надежности хранения данных. Поля fileURI

в таблице “3-D Structures” содержат именно такие ссылки на внешние сервисы хранения.

Описание “пути реакции”, которое преобразуется к формату JSON, обеспечивает гибкость в представлении информации за счет хранения данных в полуструктурированном виде. Мы планируем использовать эту возможность для хранения ссылок на источники экспериментальных данных о белках и кинетике реакций с их участием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами разработана база данных, которая облегчает доступ к деталям химических реакций ферментативного катализа широкому кругу специалистов. Важная особенность новой базы данных — предоставление доступа к трехмерным структурам, соответствующих реагентам, продуктам, интермедиатам и переходным состояниям вдоль пути реакции. Накопление подобных данных позволит в будущем вывести исследования эволюции и филогении ферментов на новый уровень, подобно переходу от традиционного схематического представления механизмов реакций к подходам более высокого уровня, используемым в настоящее время в хемоинформатике [16–18].

База данных ENIAD также способствует решению важной проблемы современной вычислительной химии, связанной с воспроизводимостью результатов дорогостоящих сложных компьютерных расчетов. Предоставление доступа к детальным данным подобных расчетов является важной мерой как для верификации результатов компьютерного моделирования, так и для стимулирования дальнейших исследований. Последнее может быть обеспечено включением в базу данных файлов, содержащих входную информацию, а также полной спецификации программного обеспечения. Одним из направлений дальнейшего развития ENIAD является решение этих проблем путем доступа к контейнерам, включающим необходимые программы (например, используя ссылки на репозиторий образов Docker) наряду с файлами входной и выходной информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20032) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. М.: Научный мир, 2019. С. 543.
2. Berman H.M., Henrick K., Nakamura H. // *Nature Structural Biology*. 2003. V. 10. № 12. P. 980. <https://doi.org/10.1038/nsb1203-980>
3. Holliday G.L., Andreini C., Fischer J.D. et al. // *Nucleic Acids Res.* 2012. V. 40. P. D783. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr799>
4. Nagano N., Nakayama N., Ikeda K. et al. // *Ibid.* 2015. V. 43. P. D453. <https://doi.org/10.1093/nar/gku946>
5. Ribeiro A.J.M., Holliday J.L., Furnham N. et al. // *Ibid.* 2018. V. 46. P. D618. <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1012>
6. Furnham N., Holliday G.L., de Beer T.A.P. et al. // *Ibid.* 2014. V. 42. P. D485. <https://doi.org/10.1093/nar/gkt1243>
7. Warshel A., Levitt M. // *J. Mol. Biol.* 1976. V. 103. P. 227. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(76\)90311-9](https://doi.org/10.1016/0022-2836(76)90311-9)
8. Senn H.M., Thiel W. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 1198. <https://doi.org/10.1002/anie.200802019>
9. Grigorenko B.L., Kots E.D., Nemukhin A.V. // *Org. Biomol. Chem.* 2019. V. 17. P. 4879. <https://doi.org/10.1039/C9OB00463G>
10. Khrenova M.G., Grigorenko B.L., Kolomeisky A.B. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. № 40. P. 12838. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07238>
11. Khrenova M.G., Kots E.D., Nemukhin A.V. // *Ibid.* 2016. V. 120. № 16. P. 3873. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03363>
12. Docker, Inc. <https://www.docker.com>, 2019.
13. The Linux Foundation. <https://kubernetes.io>, 2019.
14. Brekhov A.T., Mironov V.A., Moskovsky A.A. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1392. P. 012049. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1392/1/012049>
15. PostgreSQL Global Development Group. <https://www.postgresql.org>, 2019.
16. Latino D.A.R.S., Aires-de-Sousa J. // *Chemoinf. and Comput. Chem. Biol.* 2011. V. 672. P. 325. https://doi.org/10.1007/978-1-60761-839-3_13
17. O'Boyle N.M., Holliday G.L., Almonacid D.E. et al. // *J. Mol. Biol.* 2007. V. 368. P. 1484. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2007.02.065>
18. Almonacid D.E., Babbitt P.C. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2011. V. 15. P. 435. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2011.03.008>

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 669.017.13+554.016.2

CALPHAD-РАСЧЕТ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ag–Pd–Sn

© 2023 г. А. С. Павленко^а, Г. П. Жмурко^а, Е. Г. Кабанова^{а,**}, М. А. Карева^а,
Е. А. Пташкина^а, В. Н. Кузнецов^{а,*}

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

*e-mail: vnk@general.chem.msu.ru

**e-mail: kabanovaeg@gmail.com

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

Выполнен CALPHAD-расчет тройной системы Ag–Pd–Sn. Неупорядоченные фазы, расплав и ГЦК-фазу описывали с помощью модели раствора замещения. Для описания интерметаллических соединений и тройной фазы применяли подрешеточные модели. Используемая для тройной фазы двухподрешеточная модель (Ag, Pd)₄(Ag, Sn) позволила воспроизвести экспериментально установленный для нее наклон области гомогенности. Результаты термодинамического расчета системы Ag–Pd–Sn находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными по фазовым равновесиям и энтальпиям образования расплава. Согласие с данными по парциальной энергии Гиббса олова в расплаве несколько хуже.

Ключевые слова: палладиевые сплавы, фазовые равновесия, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453723090145, **EDN:** XOYJQW

Сплавы на основе палладия широко используются в химической промышленности, микроэлектронике, медицине и других областях. Компонентами таких сплавов часто являются серебро и легкоплавкие непереходные металлы, которые улучшают как технологические, в частности литейные, так и механические характеристики материалов [1]. При этом непереходные металлы образуют многочисленные интерметаллические соединения с палладием и серебром, которые, с одной стороны, обладают рядом положительных свойств, например, могут быть использованы в качестве высокоэффективных, селективных и стабильных катализаторов [2, 3]. С другой стороны, вызывают нежелательные эффекты. Например, в бессвинцовых припоях, содержащих индий, олово и серебро, серьезно ухудшают механические и проводящие свойства паяных соединений печатных плат [4]. В обоих случаях информация об условиях образования, устойчивости и строении интерметаллических соединений в системах палладия со всеми перечисленными выше металлами оказывается совершенно необходимой.

Для получения такой информации очень полезным может быть термодинамическое моделирование фазовых равновесий (CALPHAD-метод), поскольку оно позволяет получить общее описание системы и прогнозировать фазовые равновесия и фазовые свойства в неисследован-

ных областях диаграммы на основе ограниченного эксперимента [5]. Кроме того, при наличии описания бинарных и тройных граничных подсистем CALPHAD-метод позволяет предсказать строение фазовых диаграмм систем, состоящих из четырех и более компонентов.

Целью настоящего исследования являлось построение термодинамического описания системы Ag–Pd–Sn. В качестве исходных данных были взяты экспериментальные исследования фазовых равновесий, выполненные ранее авторами [6], и измерения термодинамических свойств, выполненные в работах [7, 8].

В работе [6] построены изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 и 800°C. Установлена значительная растворимость серебра (~17 ат. %) в фазах Pd₃Sn и γ-Pd_{2–x}Sn, а также наклон областей гомогенности этих фаз в сторону серебряного угла. Такой же наклон имеют фазы на основе соединений Pd₂Sn и Pd₂₀Sn₁₃, хотя растворимость серебра в них гораздо меньше. При добавлении серебра к соединению γ-Pd_{2–x}Sn область его гомогенности заметно расширяется в сторону стехиометрического состава соединения. Далее, при 500°C, область гомогенности γ-Pd_{2–x}Sn распространяется в тройную систему по изоконцентрате олова ~33 ат. %. В области, богатой палладием, авторы [6] обнаружили новую

тройную фазу τ_1 с упорядоченной кристаллической структурой, в качестве прототипа которой был указан In.

В работе [7] методом ЭДС с жидким солевым электролитом измерены парциальные энергии Гиббса олова при 1050 К, а также его парциальные энтальпии и энтропии вдоль разрезов с отношением Pd : Ag = 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 60/40 и 80/20. Содержание олова, в зависимости от разреза, варьировалось от 25–45 до ~85 ат. %, интервал температур составлял 370–800°C. Графики температурной зависимости ЭДС содержали изломы, свидетельствующие о пересечении поверхности ликвидуса. Однако никакой информации о природе кристаллизующихся фаз получено не было. В работе [8] приведены энтальпии образования расплава, полученные методом прямой калориметрии реакции при 900°C вдоль восьми разрезов с содержанием олова более 60 ат. %.

Перед проведением термодинамического моделирования тройной системы Ag–Pd–Sn был проведен критический анализ опубликованных термодинамических описаний граничных двойных систем Ag–Pd, Ag–Sn и Pd–Sn, который показал, что:

– Термодинамическое описание системы Ag–Pd, выполненное недавно авторами настоящей статьи [9], использует современные значения энергии Гиббса компонентов [10] и хорошо воспроизводит результаты экспериментальных исследований как фазовых равновесий, так и термодинамических свойств фаз. Несомненным достоинством расчета [9] является то, что он позволяет устранить фиктивную область расслоения в твердом растворе (Ag, Pd), которая возникает при использовании параметров моделей фаз, предложенных в [11].

– Из двух расчетов системы Ag–Sn [12, 13], выполненных с использованием современного значения энергии Гиббса образования олова в ГЦК-структуре [10], предпочтителен вариант, представленный в работе [12], поскольку в [13] неупорядоченная фаза HCP_A3 описана моделью, не соответствующей ее кристаллической структуре.

– Наиболее полное термодинамическое описание системы Pd–Sn предложено в работе [14]. Из двух моделей, предложенных авторами [14] для описания жидкой фазы, – полинома Редлиха–Кистера и модели ассоциированных растворов – выбор был сделан в пользу первой, поскольку она более простая и лучше совместима с моделями жидкости в других двойных системах, описания которых используются в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

CALPHAD-метод термодинамического описания системы заключается в том, что для каждой

фазы строится температурная и концентрационная зависимость энергии Гиббса, называемая термодинамической моделью фазы. Выбор модели определяется составом и структурой фазы. Зависимость энергии Гиббса от температуры и состава содержит параметры, которые необходимо определить по соответствующим экспериментальным или теоретическим данным [5].

Термодинамическое моделирование неупорядоченных фаз

Расплав, ГЦК твердый раствор на основе палладия и серебра, а также ζ -фаза с неупорядоченной ГП-структурой в настоящей работе описывались моделью раствора замещения:

$$G^{\Psi}(x_i, T) = \sum_i x_i^{\circ} G_i^{\Psi}(T) + RT \sum_i x_i \ln(x_i) + {}^{xs}G^{\Psi}(\{x_i\}, T).$$

Здесь x_i – мольная доля компонента i , G_i^{Ψ} – энергия Гиббса компонента i в структуре фазы Ψ , ${}^{xs}G^{\Psi}$ – избыточная энергия Гиббса, которая описывается полиномом Редлиха–Кистера [5, 15]:

$${}^{xs}G(x_i, x_j) = x_i x_j \sum_{v=0}^n {}^v L_{i,j} (x_i - x_j)^v,$$

где $L_{i,j}$ – параметры взаимодействия, которые определяются при оптимизации системы.

Для описания избыточной энергии Гиббса в тройных системах можно использовать несколько методов экстраполяции. В случае системы Ag–Pd–Sn, в которой один из компонентов (Sn) отличается по свойствам от двух других, может быть применен метод Тупа [5, 16]. Однако нами была выбрана модель Редлиха–Кистера–Муггиану (РКМ) с учетом тройных взаимодействий [5, 15, 17], поскольку она более простая и имеет лучшую программную поддержку. В частности, в программном пакете Thermo-Calc® для расчета четырехкомпонентных систем реализована только эта модель. Кроме того, модель РКМ выбрана для согласованности с расчетами других тройных систем Ag–Pd–In и In–Pd–Sn, выполненных нами ранее [17, 18].

Термодинамическое моделирование упорядоченных фаз

Энергии Гиббса упорядоченных фаз описывались подрешеточными моделями [5]:

$$G^{\Psi}(x_i, T) = \sum (\prod y_i^s \Delta_f^0 G_{A_m B_n}) + RT \sum_s \sum_i a^s y_i^s \ln y_i^s + {}^{xs}G^{\Psi},$$

где $\Delta_f^0 G_{A_mB_n}$ — энергия Гиббса образования квазикомпонентов (end-members), т.е. соединений, содержащих только один компонент в каждой подрешетке, a^s — стехиометрический коэффициент подрешетки s , y_i^s — доля компонента i в подрешетке s . Избыточная свободная энергия Гиббса ($^XsG^\Psi$) включает в себя параметры взаимодействий компонентов в подрешетках.

Параметрами подрешеточной модели фазы являются энергии Гиббса образования квазикомпонентов, а также параметры взаимодействий между компонентами, присутствующими в одной и той же подрешетке.

Модели упорядоченных фаз в системе Ag–Pd–Sn

Параметры моделей интерметаллических фаз, растворимость третьего компонента в которых не превышала 2 ат. %, были взяты без изменения из описаний двойных систем [12, 14]. Для фаз, обладающих большей растворимостью третьего компонента, модели были модифицированы.

Поскольку [6] области гомогенности фаз Pd_3Sn и Pd_2Sn распространяются в тройную систему Ag–Pd–Sn не по изоконцентрам Sn (или Pd), а наклонены к стороне Ag–Pd, серебро вводилось как в подрешетку Pd, так и в подрешетку Sn.

Например, двухподрешеточная модель $(\text{Pd}, \text{Sn})_{0.25}(\text{Pd}, \text{Sn})_{0.75}$ [14], используемая для двойного соединения Pd_3Sn , в тройной системе трансформировалась в модель $(\text{Ag}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0.25}(\text{Ag}, \text{Pd}, \text{Sn})_{0.75}$. В результате такого изменения потребовался учет довольно большого числа виртуальных квазикомпонентов — $G_{\text{Ag:Ag}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$, $G_{\text{Ag:Sn}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$, $G_{\text{Sn:Ag}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$, $G_{\text{Ag:Pd}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$ и $G_{\text{Pd:Ag}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$, значения энергий Гиббса которых первоначально оценивались как стехиометрическая сумма энергий Гиббса компонентов с добавлением +6000 Дж/моль. В процессе оптимизации значения параметров $G_{\text{Ag:Ag}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$, $G_{\text{Ag:Pd}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$ и $G_{\text{Pd:Ag}}^{\text{Pd}_3\text{Sn}}$ были скорректированы. Кроме того, для воспроизведения области гомогенности фазы Pd_2Sn потребовалось ввести параметр тройного взаимодействия $L_{\text{Ag,Pd:Ag,Sn}}$.

Одноподрешеточная модель $(\text{Pd}_2\text{Sn})_1$, используемая в работе [14] для описания фазы Pd_2Sn , была изменена на двухподрешеточную $(\text{Pd})_2(\text{Sn})_1$, которая в тройной системе принимает вид $(\text{Pd})_2(\text{Ag}, \text{Sn})$. Значение энергии Гиббса двойного квазикомпонента в этой модели приняли равным соответствующему значению из [14], т.е. $G_{(\text{Pd:Sn})}^{\text{Pd}_2\text{Sn}} = G_{\text{Pd:Sn}}^{\text{Pd}_2\text{Sn}}$.

Для фазы $\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$ со структурой $\text{NiAs}/\text{Ni}_2\text{In}$ применена соответствующая ее кристаллической

структуре трехподрешеточная модель $(\text{Pd})(\text{Sn})(\text{Pd}, \text{Va})$ [14]. Чтобы воспроизвести экспериментально установленную широкую область гомогенности этой фазы в тройной системе Ag–Pd–Sn, серебро вводилось в первую и третью подрешетки (Ag, Pd) (Sn) (Ag, Pd, Va), при этом двойным квазикомпонентам (Ag)(Sn)(Ag) и (Ag)(Sn)(Va) пришлось присвоить высокие положительные значения. Значение параметра стабильности тройного квазикомпонента (Ag)(Sn)(Pd) было определено в процессе оптимизации.

Согласно результатам [6] область гомогенности тройной фазы τ_1 также наклонена в сторону серебряного угла тройной системы Ag–Pd–Sn. Поскольку достоверно определить структурный тип этой фазы не удалось, для ее описания использовалась формальная двухподрешеточная модель $(\text{Ag}, \text{Pd})_4(\text{Ag}, \text{Sn})$. При этом, чтобы избежать появления τ_1 -фазы в двойных граничных системах, энергиям Гиббса образования двойных квазикомпонентов $(\text{Ag})_4\text{Ag}$, $(\text{Ag})_4(\text{Sn})$ и $(\text{Pd})_4(\text{Ag})$ присваивались положительные значения.

Процедура оптимизации

Для расчетов использовали программу Thermo-Calc® (версия 2022b). Энергии Гиббса образования чистых компонентов брали из базы данных PURE5, поставляемой с пакетом программ Thermo-Calc® [10].

Расчет системы Ag–Pd–Sn проводили по методике, успешно примененной ранее при расчете тройных систем In–Pd–Sn и Ag–Pd–In [17, 18]. Параметры моделей фаз определяли под фазовые границы при каждой температуре, 500 и 800°C. Затем по полученным значениям рассчитывали параметры a и b в выражении $L_{\text{ABC}}^i = a_{\text{ABC}}^i + b_{\text{ABC}}^i T$. В заключение, в модуле PARROT пакета Thermo-Calc проводили общую оптимизацию системы. Следует отметить, что поиск оптимальных параметров с помощью PARROT был затруднен из-за сильной тенденции к образованию фиктивных областей расслоения расплава и ГЦК-фазы. Поэтому значения некоторых параметров были оценены методом проб и ошибок.

Исходные данные

Исходными данными для термодинамического расчета тройной системы Ag–Pd–Sn служили результаты изучения фазовых равновесий [6] и данные по энтальпии образования расплава [8]. Предварительная попытка совместного использования результатов измерений активности Sn [7] и энтальпии образования расплава [8] для определения параметров жидкости привела к образованию фиктивных областей расслоения расплава.

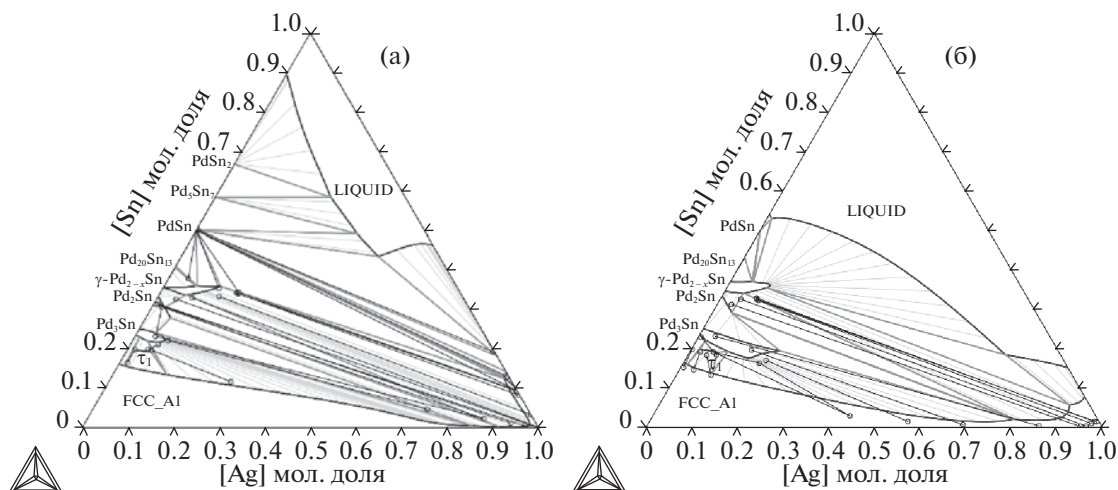


Рис. 1. Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 (а) and 800°C (б). Жирные линии — коноды, полученные в [6].

Поэтому данные [7] в оптимизацию не включались. Однако, мы сравнили измеренную в [7] активность олова при 1050 К с результатами расчета.

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система Ag–Pd–Sn оказалась необычно сложной для расчета. Любые попытки совместного использования энтальпии смешения расплава [8] и парциальной энергии Гиббса олова [7] для нахождения параметров модели расплава оказались безуспешными, поскольку параметры, которые хорошо воспроизводили данные [7, 8] и согласовывались с конодами [6], приводили к появлению на рассчитанной диаграмме фиктивных областей расслоения в расплаве и/или в ГЦК-твердом растворе. В итоге, данные по парциальной энергии Гиббса олова были исключены из используемых при оптимизации, а для некоторых параметров моделей фаз пришлось ограничиться результатами метода проб и ошибок. Несмотря на это, в результате удалось получить в целом удовлетворительное описание системы.

Рассчитанные изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 и 800°C представлены на рис. 1. В целом они хорошо согласуются с экспериментальными фазовыми границами, однако при 800°C расчет дает завышенную растворимость олова в богатой серебром ГЦК-фазе.

Значения используемых параметров моделей фаз приведены в таблице 1. Как видно из рис. 2а они хорошо воспроизводят экспериментальные данные по энтальпии смешения расплава [8]. Увеличение содержания палладия приводит к уменьшению энтальпии смешения. Экспериментально зафиксированный излом на кривой Pd–Ag₅₀Sn₅₀ при ~33 ат. % Pd, соответствующий пер-

вичной кристаллизации твердой фазы, при расчете не воспроизводился.

Согласно данным [8] энтальпии смешения расплава по разрезам Ag–Pd_nSn_{100–n} практически линейно увеличиваются при увеличении содержания серебра (рис. 2б). Расчет в целом воспроизводит эту тенденцию, однако для богатых оловом сечений — Ag–Pd₁₀Sn₉₀ и Ag–Pd₂₀Sn₈₀ — сходимость экспериментальных и расчетных данных несколько хуже.

Нужно также отметить, что хотя результаты определения парциальной энергии Гиббса олова в расплаве [7] не удалось использовать при оптимизации параметров моделей фаз, полученные в настоящей работе параметры моделей довольно удовлетворительно воспроизводят эти экспериментальные данные. На рис. 3 приведено сравнение рассчитанных по шести разрезам парциальных энергий Гиббса расплава при 1050 К. Можно отметить, что по разрезам с преобладающим содержанием серебра сходимость результатов расчета и эксперимента заметно хуже — расчет показывает заниженные значения. Наибольшее расхождение наблюдается в областях с низким содержанием олова.

Рассчитанные политермические сечения системы Ag–Pd–Sn по двум из шести разрезов, исследованных в работе [7], показаны в качестве примера на рис. 4. Можно отметить хорошее согласие расчета с температурами ликвидуса, полученными по изломам на кривых ЭДС [7]. Особенно для богатых палладием разрезов. Поскольку эти данные не были включены в оптимизацию, такое согласие служит дополнительным подтверждением корректности полученного в настоящей работе описания.

Таблица 1. Параметры моделей фаз системы Ag–Pd–Sn

Фаза	Модель	Параметр (Дж/моль)
LIQUID	(Ag, Pd, Sn) ₁	${}^0L_{\text{Ag,Pd,Sn}} = -232895 + 54T$ ${}^1L_{\text{Ag,Pd,Sn}} = -145919 + 28T$ ${}^2L_{\text{Ag,Pd,Sn}} = -92680 + 35T$
FCC_A1	(Ag, Pd, Sn) ₁ (Va) ₁	${}^0L_{\text{Ag,Pd,Sn:Va}} = -709200 + 400T$ ${}^1L_{\text{Ag,Pd,Sn:Va}} = -709200 + 400T$ ${}^2L_{\text{Ag,Pd,Sn:Va}} = +250000$
Pd ₃ Sn	(Ag, Pd, Sn) _{0.75} (Ag, Pd, Sn) _{0.25}	$G_{\text{Ag:Ag}} = +13000 + \text{GHSERAG}$ $G_{\text{Ag:Sn}} = +6000 + 0.75 \text{ GHSERAG} + 0.25 \text{ GHSESN}$ $G_{\text{Sn:Ag}} = +6000 + 0.75 \text{ GHSESN} + 0.25 \text{ GHSERAG}$ $G_{\text{Ag:Pd}} = +1000 + 0.75 \text{ GHSERAG} + 0.25 \text{ GHSEPD}$ $G_{\text{Pd:Ag}} = +4500 + 0.75 \text{ GHSEPD} + 0.25 \text{ GHSERAG}$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Sn}} = -45440 + 36.67T$ ${}^0L_{\text{Pd:Ag,Sn}} = -17100$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Ag,Sn}} = +43800 - 143.33T$ ${}^1L_{\text{Ag,Pd:Ag,Sn}} = +195800 - 166.67T$ ${}^2L_{\text{Ag,Pd:Ag,Sn}} = +0$
τ_1	(Ag, Pd) ₄ (Ag, Sn) ₁	$G_{\text{Ag:Ag}} = +1000 + 5 \text{ GHSERAG}$ $G_{\text{Ag:Sn}} = +1000 + 4 \text{ GHSERAG} + \text{GHSESN}$ $G_{\text{Pd:Sn}} = -40700 + 37.5T + 4 \text{ GHSEPD} + \text{GHSESN}$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Sn}} = -161533 + 66.667T$ ${}^1L_{\text{Ag,Pd:Sn}} = +83650 - 50T$ ${}^2L_{\text{Ag,Pd:Sn}} = +0$ ${}^0L_{\text{Pd:Ag,Sn}} = -83650 + 50T$
$\gamma\text{-Pd}_{2-x}\text{Sn}$	(Ag, Pd) ₁ (Sn) ₁ (Ag, Pd, Va) ₁	$G_{\text{Ag:Sn:Ag}} = +90000 + 2 \text{ GHSERAG} + \text{GHSESN}$ $G_{\text{Ag:Sn:Va}} = +90000 + \text{GHSERAG} + \text{GHSESN}$ $G_{\text{Ag:Sn:Pd}} = -108650 + 50T + \text{GHSERAG} + \text{GHSESN} + \text{GHSEPD}$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Sn:Ag}} = -60000$ ${}^0L_{\text{Ag,Pd:Sn:Pd}} = -80000$ ${}^0L_{\text{Ag:Sn:Pd,Va}} = -60000$
Pd ₂ Sn	(Pd) ₂ (Ag, Sn) ₁	$G_{\text{Pd:Sn}} = -218892 + 487.02T - 88.2326772T \ln(T) + 324533.633T^{-1} + 0.0194631T^2 - 6.489984E-6T^3$ $G_{\text{Pd:Ag}} = 2 \text{ GHSEPD} + \text{GHSERAG}$ ${}^0L_{\text{Pd:Ag,Sn}} = -93770 + 33.33T$

На основании всего изложенного можно сделать вывод, что наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных результатов достигается в системе Ag–Pd–Sn в областях, богатых палладием и оловом. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в серебряной части системы описываются несколько хуже.

Появление фиктивных областей расслоения расплава и ГЦК твердого раствора в процессе поиска параметров моделей фаз можно объяснить тем, что в двойной системе Pd–Sn эти фазы описываются полиномами высокой степени. В частности, модель расплава содержит параметр ${}^3L(\text{Pd,Sn})$. Кроме того, когда взаимодействие в

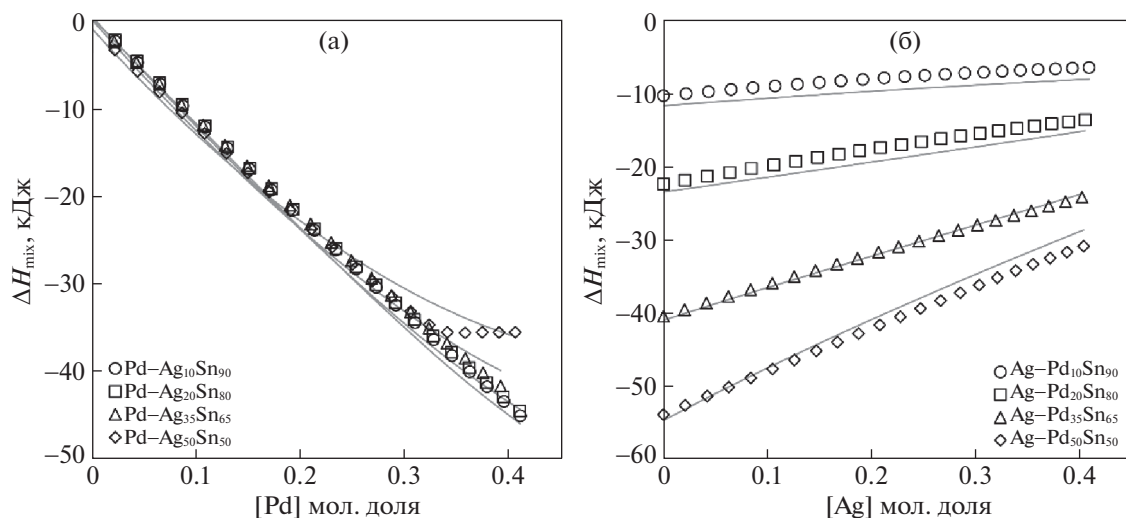


Рис. 2. Сравнение рассчитанных энтальпий образования расплава (линии) с соответствующими экспериментальными данными [8] по разрезам: Pd–Ag₁₀Sn₉₀, Pd–Ag₂₀Sn₈₀, Pd–Ag₃₅Sn₆₅, Pd–Ag₅₀Sn₅₀ (а); Ag–Pd₁₀Sn₉₀, Ag–Pd₂₀Sn₈₀, Ag–Pd₃₅Sn₆₅, Ag–Pd₅₀Sn₅₀ (б).

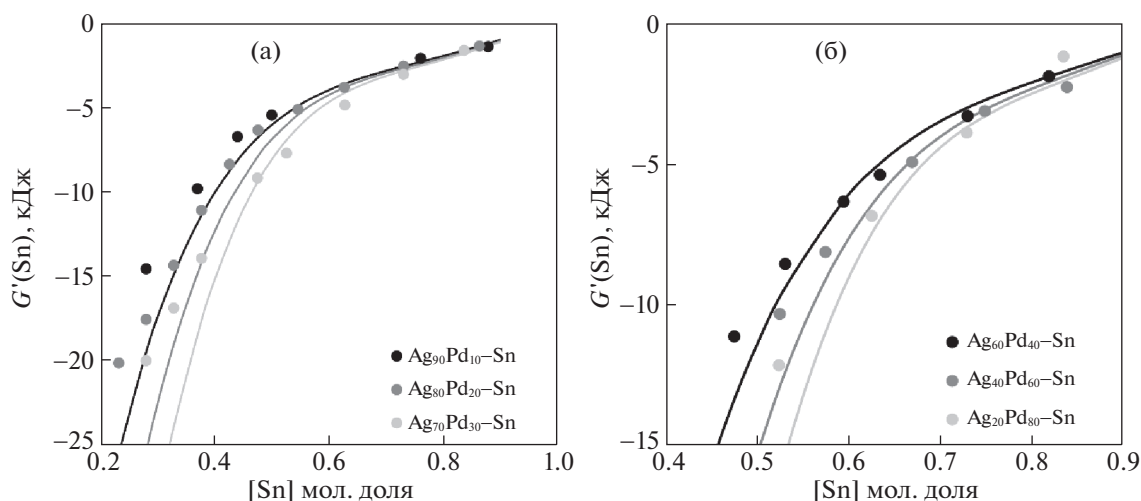


Рис. 3. Экспериментальные [7] (кружки) и рассчитанные (линии) парциальные энергии Гиббса олова по разрезам: Pd/Ag = 10/90, Pd/Ag = 20/80, Pd/Ag = 30/70 (а); Pd/Ag = 40/60, Pd/Ag = 60/40, Pd/Ag = 80/20 (б).

одной из двойных систем, ограничивающих тройную, намного сильнее, чем в двух других, избежать появления фиктивного расслоения в рамках модели РКМ очень трудно [20]. Возможно, что использование для расплава модели ассоциированных растворов [14] или модифицированной квазихимической модели [21] позволит улучшить расчет системы.

Таким образом, в настоящем исследовании был выполнен CALPHAD-расчет системы Ag–Pd–Sn на основании экспериментальных данных по фазовым равновесиям [6] и энтальпиям образования расплава [8]. Результаты измерения парциальной энергии Гиббса олова в расплаве [7]

пришлось исключить из процесса оптимизации, поскольку это приводило к образованию фиктивных областей расслоения расплава и ГЦК твердого раствора.

Полученные параметры моделей фаз достаточно хорошо воспроизводят экспериментальные изотермические сечения системы Ag–Pd–Sn при 500 и 800°C, а также энтальпии смешения расплава и парциальные энергии Гиббса олова [7, 8]. Несколько худшее согласие расчета с экспериментом как по фазовым равновесиям, так и по термодинамическим свойствам фаз наблюдается в части системы, богатой серебром. Следует отметить, что окончательные значения параметров

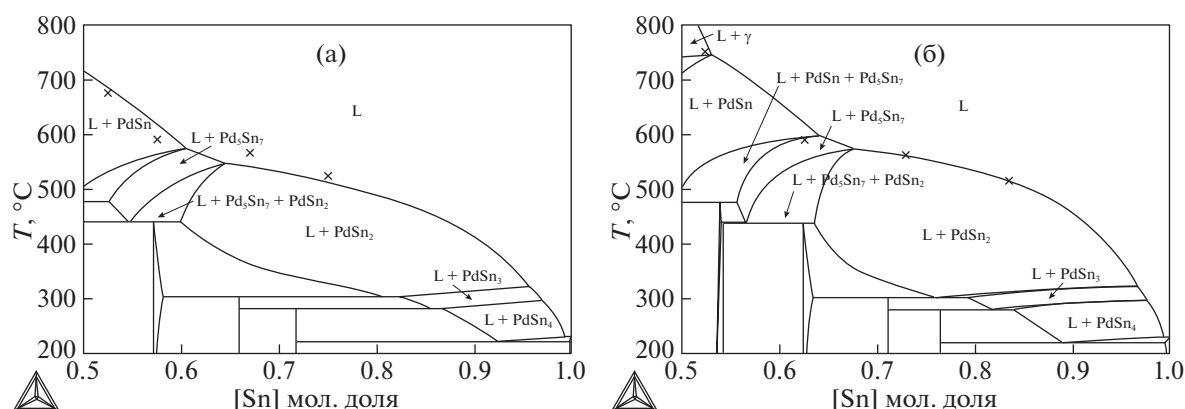


Рис. 4. Рассчитанные политермические разрезы системы Ag–Pd–Sn Pd/Ag = 60/40(а), Pd/Ag = 80/20(б); крестики – экспериментальные данные [7].

моделей фаз являются результатом некоторого компромисса, который позволил добиться в целом хорошего описания системы Ag–Pd–Sn и избежать появления фиктивных областей расслоения в расплаве и ГЦК-фазе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00565, <https://rscf.ru/project/22-23-00565/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shin H.-J., Kwon Y.H., Seol H.-J. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2020. V. 107. P. 103728. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103728>
2. Zhang R., Peng M., Ling L. et al. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 199. P. 64–78. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.01.018>
3. Zerdouni R., Armbrüster M. // ACS Appl. Energy Mater. 2021. V. 4. № 10. P. 11279. <https://doi.org/10.1021/acs.aem.1c02119>
4. Lee C.Y., Yang S.P., Yang C.H. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 395. P. 125879. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125879>
5. Sundman B., Lukas H.L., Fries S.G. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. New York: Cambridge University Press, 2007. C. 313.
6. Pavlenko A.S., Ptashkina E.A., Kabanova E.G. et al. // Calphad. 2023. V. 81. P. 102533. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102533>
7. Laurie G.H., Pratt J.N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1964. V. 60. P. 1391–1401. <https://doi.org/10.1039/TF9646001391>
8. Luef C., Paul A., Flandorfer H. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 391. P. 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.056>
9. Pavlenko A.S., Kabanova E.G., Kuznetsov V.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 13. P. 2691. <https://doi.org/10.1134/s0036024420130178>
10. Thermo-Calc Software PURE5/SGTE Pure Element Database. <https://thermocalc.com/about-us/methodology/the-calphad-methodology/assessment-of-thermodynamic-data/>
11. Ghosh G., Kantner C., Olson G.B. // J. Phase Equilibria. 1999. V. 20. № 3. 295. <https://doi.org/10.1361/105497199770335811>
12. Gierlotka W., Huang Y.C., Chen S.W. // Metall. Mater. Trans. A. 2008. V. 39. № 13. P. 3199. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9671-6>
13. Vassilev G., Gandova V., Milcheva N. et al. // Calphad. 2013. V. 43. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.03.003>
14. Cui S., Wang J., You Z. et al. // Intermetallics. 2020. V. 126. P. 106945. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106945>
15. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
16. Toop G.W. // Trans. Metall. Soc. AIME. 1965. V. 233. № 5. P. 850.
17. Andersson J.-O., Helander T., Höglund L. et al. // Calphad. 2002. V. 26. № 2. P. 273. [https://doi.org/10.1016/s0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/s0364-5916(02)00037-8)
18. Pavlenko A.S., Ptashkina E.A., Zhmurko G.P. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. P. 42. <https://doi.org/10.1134/S0036024423010235>
19. Pavlenko A.S., Kabanova E.G., Kareva M.A. et al. // Materials. 2023. V. 16. № 4. P. 1690. <https://doi.org/10.3390/ma16041690>
20. Kuznetsov V.N., Kabanova E.G. // Calphad. 2015. V. 100. № 51. P. 346. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.011>
21. Cui S., Wang J., Jung I.H. // Metall. Mater. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci. 2022. V. 53. № 12. P. 4296. <https://doi.org/10.1007/s11661-022-06825-9>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.2:544.7

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО- ДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2023 г. И. С. Пыцкий^{a,*}, Е. С. Кузнецова^a, А. К. Буряк^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: ivanpic4586@gmail.com

Поступила в редакцию 01.04.2023 г.

После доработки 01.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Показаны результаты по количественному анализу широко применяемых образцов поверхностей. Обнаружено, что количественный анализ коррозионных поражений медных и стальных поверхностей возможен с использованием внутреннего стандарта хлорида кобальта. Показана также принципиальная возможность сравнительного количественного анализа синих чернил с использованием в качестве стандартов гомологов метиленового синего. При проведении количественного анализа поверхностей с неоднородной морфологией была показана невозможность прямого анализа из-за неравномерной ионизации образца. Обнаружено, что при анализе таких поверхностей необходимо исключать из рассмотрения точки с низким значением сигнал/шум. Работа демонстрирует широкие возможности применения количественного анализа при масс-спектрометрической визуализации поверхности. Работа направлена на демонстрацию возможностей масс-спектрометрического метода лазерной десорбции для анализа поверхностей различных материалов, что сделает этот метод универсальным для поиска широкого круга загрязнений на поверхности материалов различной природы.

Ключевые слова: лазерная десорбция, масс-спектрометрия, сажа ПМ-75, хлорид кобальта, коррозия

DOI: 10.31857/S0044453723090169, **EDN:** XPIBOM

Современные инструментальные методы исследования стали неотъемлемой частью науки и промышленности. Сегодня невозможно себе представить исследовательские институты, заводы, медицинские учреждения без большого парка современного оборудования. Основные задачи современного научного оборудования — качественный и количественный анализ сложных природных и промышленных объектов. Как известно из [1] основой количественного анализа является тандем методов хроматографического разделения и масс-спектрометрической идентификации. Эти приборы имеют очень высокие характеристики чувствительности и динамического диапазона [2]. Однако большинство таких приборов используют для идентификации и количественного анализа в растворах и объемах твердых тел. Гораздо меньше методов существует для исследования поверхностных соединений. Среди них следует отметить методы электронной спектроскопии [3], рентгеновские методы [4]. Особенно в данном случае стоят масс-спектрометрические методы. Например, десорбционная масс-спектрометрия в электропрее часто использует-

ся для исследования тканей и биологических жидкостей [5, 6]. Для тех же целей часто используют лазерную десорбцию/ионизацию [7, 8]. Широкую известность в современном научном мире приобрел способ получения данных по широкой части поверхности путем поточечного анализа, называемый визуализация, который позволяет оценить распределение определенного соединения по поверхности ткани или кожи. При этом исследование методом визуализации не выходит за рамки изучения живых тканей и биологических образцов. Широкие перспективы открываются при использовании подобного способа для исследования и других поверхностей. Так, например, методы поверхностной масс-спектрометрии можно использовать для исследования конструкционных материалов, а также неметаллических поверхностей: полимеров, бумаги и других. В наших работах показаны возможности использования метода лазерной десорбции/ионизации для исследования алюминиевых сплавов [9] и других материалов, а также способы визуализации поверхностей различного типа [10, 11]. Отдельно стоит отметить результаты полученные визуализации

зацией поверхностей ТСХ-пластин для проявления хроматографических пятен после разделения без использования проявителей [12].

Однако важнейшим достижением визуализации биологических образцов и живых тканей является возможность количественного анализа в точке с использованием внутренних и внешних стандартов [13–15]. Для улучшения качества получаемых данных необходимо перенести количественный анализ и на другие материалы. Так авторами был успешно проведен количественный анализ адсорбированного хлора на поверхности корродировавшей стали [10]. В то же время остро стоит вопрос анализа органических примесей и технологических компонентов на поверхностях конструкционных материалов. В настоящей работе показаны последние достижения в области анализа органических и неорганических примесей на поверхностях различных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения работы использовали масс-спектрометр, оборудованный источником лазерной десорбции/ионизации и времяпролетным масс-анализатором Bruker Ultraflex. Для ионизации использовали азотный лазер с характеристической длиной волны 337 нм, энергией импульса до 110 мкДж и номинальной мощностью 110 кВт. Лазерное пятно фокусировалось в точку диаметром 50 мкм, что соответствовало максимальной поверхностной плотности излучения 13.7 МВт/мм². Наиболее представительные масс-спектры получают в диапазоне от 30 до 60% мощности, что соответствует поверхностной плотности энергии от 4.1 до 8.2 МВт/мм². В качестве поверхностей, на которых проводили поиск и определение загрязнителей использовали различные металлические сплавы: сталь марки сталь-3, оцинкованная сталь, медные пластины, алюмо-магниевого сплавы марок Ад-0 и АМг-6. Подобные исследования проводились авторами с использованием ВЭЖХ-МС [16], однако результаты сильно зависели от пробоподготовки и используемого растворителя. Смыв растворителем с поверхности также сильно разбавляет пробу, что приводит к потере чувствительности. Поэтому, предложен способ проведения количественного анализа непосредственно с поверхности материала с введением внутреннего стандарта для количественного анализа. В качестве внутреннего стандарта для анализа используют обычно дейтерированный аналог определяемого соединения или один из его близких гомологов [17, 18].

В качестве образцов для исследования поверхности использовали фрагменты медной пластины размером 1 × 1 см и стали-3 того же размера.

Пластины погружали в 3%-й раствор поваренной соли (“ч.д.а.”, Реахим, Россия) на 72 ч. Затем пластины вытаскивали и сушили на воздухе в течение 3 ч. Нумерация образцов медных пластин состояла из двух цифр, записанных через дефис. Например, 2-1. Первая цифра обозначала номер эксперимента, вторая – номер образца в эксперименте. Всего проводили четыре независимых эксперимента, по 5 образцов в каждом. Образцы стали-3 нумеровались таким же образом без разделения дефисом. Например, 12. Для количественного анализа использовали первую серию образцов. После этого закрепляли на поверхности специально модифицированной плашки Bruker Steel Massive 384 (Bruker, Германия) и помещали в прибор. Шаг от точки к точке варьировали от 50 до 200 мкм, количество точек в диаграмме варьировалось в зависимости от размера исследуемой части поверхности. Внутренний стандарт готовился из сухой соли хлорида кобальта (“ч.д.а.”, Реахим, Россия) растворением в соответствующем количестве деионизированной воды (вода получена с использованием инфракрасного дистиллятора Berghoff Sub-boiling (“Beghoff”, Германия)).

Для исследования поверхности бумаги, фрагмент с нанесенными на нее метками пятью различными ручками синего цвета наносился без пробоподготовки на ту же плашку для образцов и вводился непосредственно в прибор. Для получения высокого разрешения число точек составляло не менее 20 точек на миллиметр длины образца.

Для создания поверхности с неоднородной морфологией использовали печную сажу ПМ-75. Сажу погружали в 0.1 М раствор бората натрия (“ч.д.а.”, Катроса, Россия) и выдерживали в течение 20 мин, затем вытаскивали и сушили на фильтровальной бумаге до постоянного веса. Нумерация образцов была сквозной от одного до четырех без параллельных экспериментов, поэтому образцам были присвоены номера 1, 2, 3 и 4. После этого, навеску сажи в 2–5 мг наносили на поверхность токопроводящего скотча закрепленного на плашке Bruker Steel Massive 384. После этого плашка с образцом помещалась в прибор.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поиск следовых количеств загрязнений на поверхностях конструкционных материалов

Важнейшей областью применения метода лазерной десорбции/ионизации является мониторинг поверхностных загрязнений на металлических поверхностях после контакта с агрессивными средами. Работы в этой области обычно проводятся с использованием классических методов, которые определяют морфологию поверхности и проводят элементный анализ мажорных компонентов. Особенно важно использование

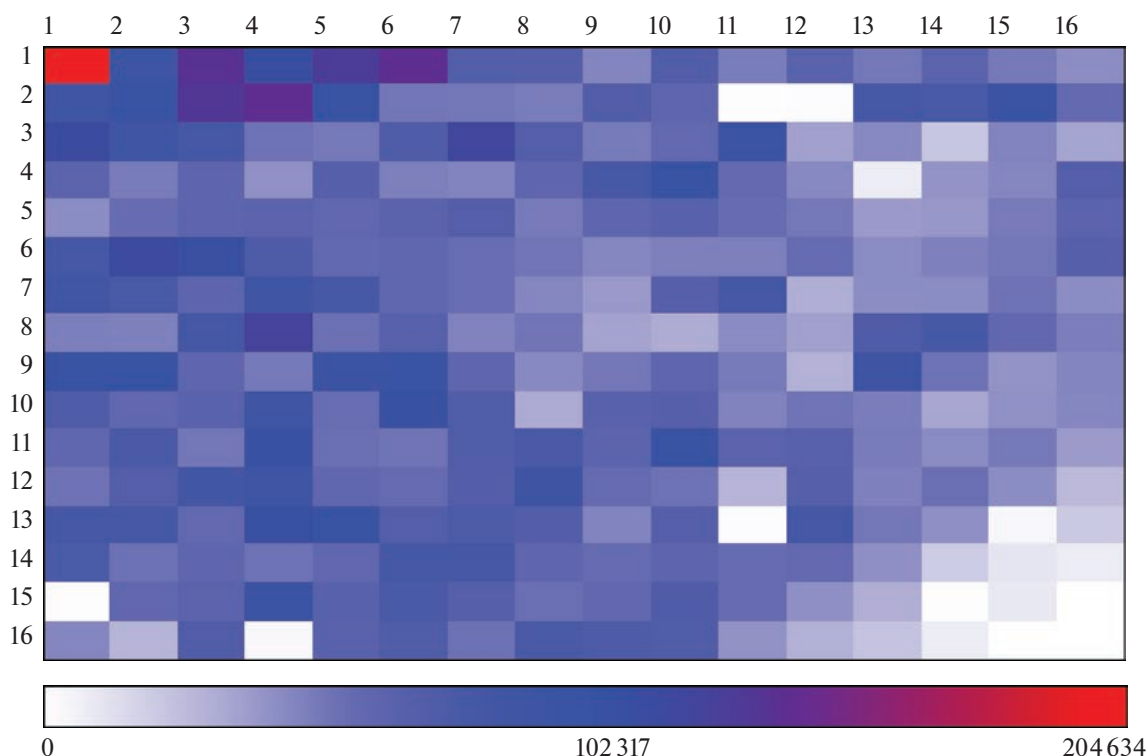


Рис. 1. Распределение хлорида меди по поверхности медной пластины после выдерживания в 3%-м растворе поваренной соли в течение 72 ч по ионам 133 и 135 Да (CuCl_2). Исследуемая область размером 8×8 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали — 500 мкм.

метода для исследования медных и железных сплавов, как наиболее подверженных коррозии. На рис. 1 приведена диаграмма распределения основного продукта солевой коррозии хлорида меди.

По диаграмме можно визуальнo оценить распределение хлорида меди. Однако, для наиболее полной характеристики требуется также количественная оценка. Для проведения количественной оценки использовали внутренний стандарт — хлорид кобальта с характеристическими пиками 129 и 131 Да.

После построения диаграмм производили усреднение сигналов внутреннего стандарта и хлорида меди по результатам исследования нескольких фрагментов медных пластин, подвергавшихся солевой коррозии в одинаковых условиях. Пример диаграммы распределения хлорида меди и внутреннего стандарта приведен на рис. 2.

Из табл. 1 можно видеть, что в пределах погрешности используемого метода количества хлорида меди практически одинаковы, что свидетельствует, с одной стороны об идентичности условий коррозии, а с другой об относительной адекватности применяемого метода. Следует отметить, что несмотря на большую погрешность, метод позволяет оценить следовые количества неорганических соединений на поверхности, что делает его уникальным и не имеющим аналогов.

Аналогичное исследование проводилось и на поверхности пластин из сплава сталь-3. Коррозионный эксперимент проводился аналогичным образом, однако, образец имел треугольную форму с технологическим отверстием посередине, что отражено на диаграмме на рис. 3.

Для количественной оценки коррозионных поражений использовали внутренний стандарт — хлорид кобальта по аналогичной с медными пластинами методике. Результаты приведены в табл. 2.

Показано, что стандартное отклонение в данном случае явно меньше, чем при работе с медными пластинами. Данный факт объясняется лучшими соотношениями сигнал/шум во втором случае.

Таблица 1. Результаты количественного анализа хлорида меди на поверхности медных пластин

№ образца	C_{Cu} , мкг/см ²	α , %
1–1	620	20
2–1	870	25
2–2	830	30
3–1	450	25
3–2	500	25

Обозначения: C_{Cu} — среднее количество меди на поверхности пластины, α — относительная погрешность измерения.

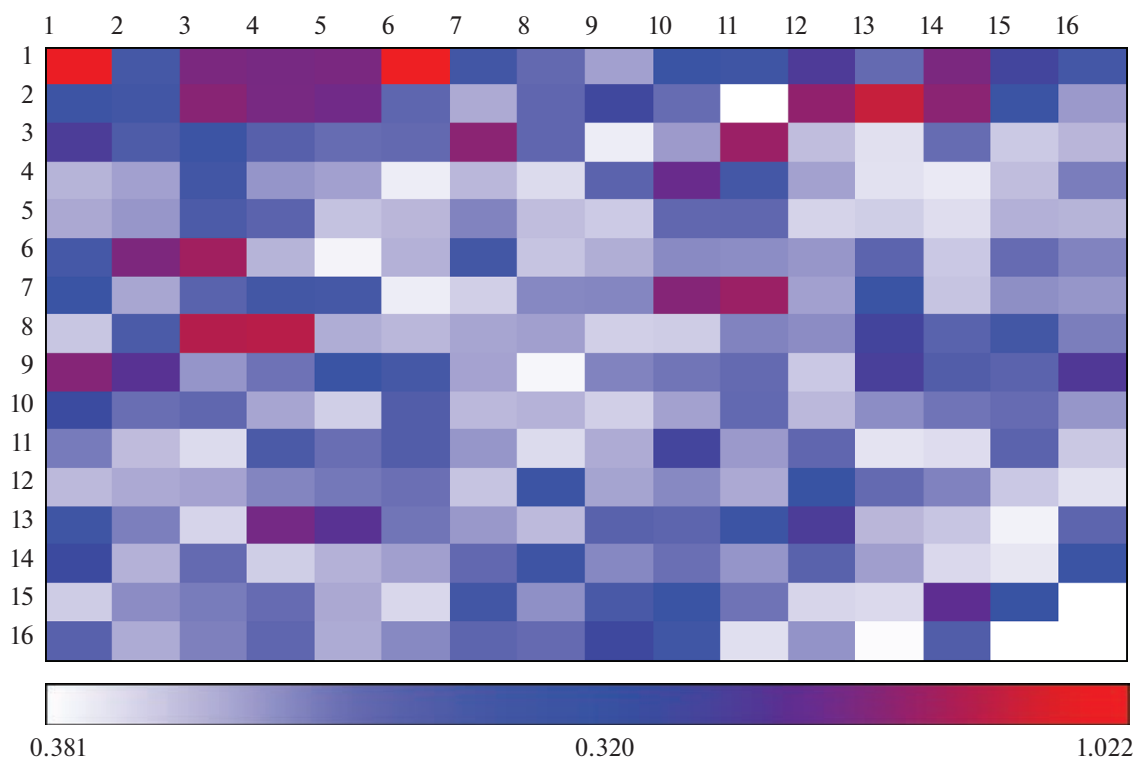


Рис. 2. Распределение соотношения хлорид меди/внутренний стандарт по поверхности сплава. Исследуемая область размером 8×8 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали – 500 мкм.

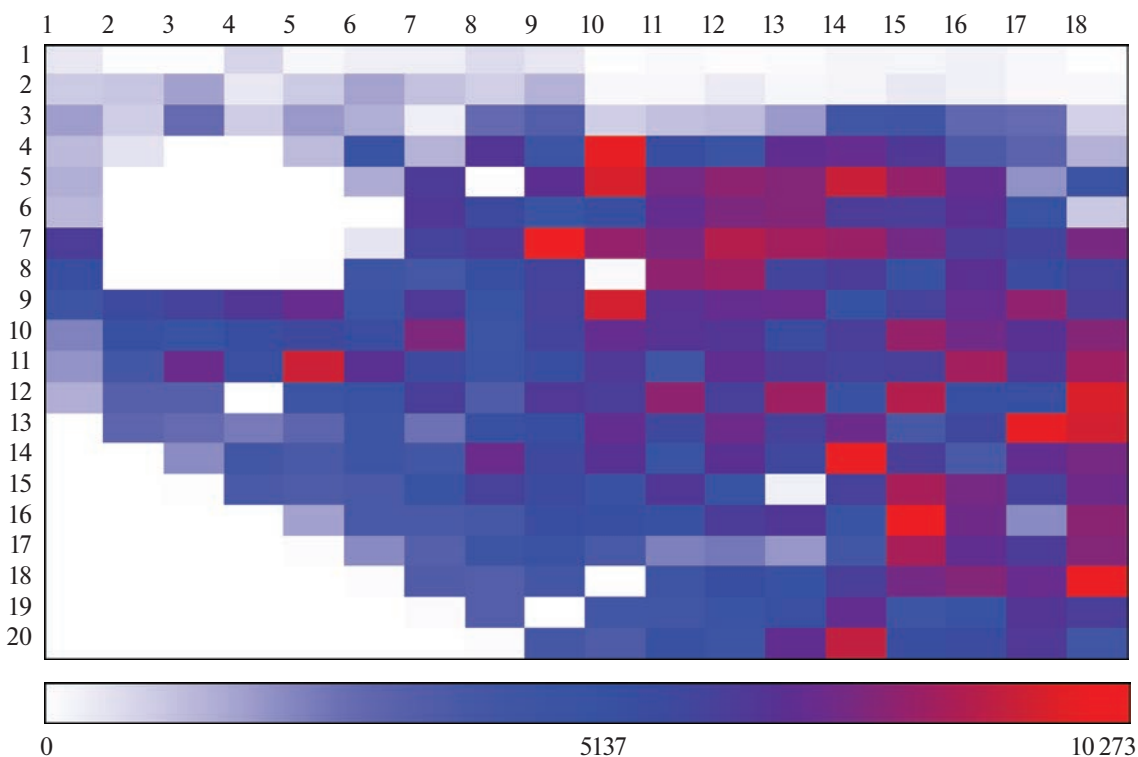


Рис. 3. Распределение хлорида железа по поверхности медной пластины после выдерживания в 3%-м растворе поваренной соли в течение 72 ч по ионам 126 и 128 Да (FeCl_2). Исследуемая область размером 9×9 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали – 500 мкм.

Описанные эксперименты открывают широкие возможности по количественной оценке степени коррозионных поражений конструкционных материалов на основе любых сплавов. Возможно также использование метода для сравнительного анализа коррозионных поражений с целью выбора наилучшей защиты от коррозии.

Сравнительный количественный анализ синих чернил на поверхности документа

В качестве красителя в современных синих ручках используют ряд красителей под общим названием метиленовый синий. Все они являются гомологами и отличаются количеством метильных групп. На примере образца № 1 показана возможность количественного анализа. В работе проводили исследование чистых синих чернил с различными синими красителями. Затем проводили сравнение со следами чернил на образцах бумаги. По масс-спектрам определяли основной компонент красителя и его распределение на бумаге.

Из рис. 4 видно, что метиленовый синий с молекулярной массой 475 Да является основным компонентом образца чернил № 1. В то же время, в следовых количествах он присутствует в образцах 3 и 4. При использовании образца № 1 в качестве образца сравнения возможно сравнение относительного количества этого красителя в об-

Таблица 2. Результаты количественного анализа хлорида железа на поверхности пластин из сплава сталь-3

№ образца	C_{Cu} , мкг/см ²	α , %
12	220	15
13	260	20
14	340	20
15	300	15
16	200	15

разцах 3 и 4 даже без использования внутреннего стандарта. При этом важно убедиться, что в исследуемых образцах ион 475Да является молекулярным, а не фрагментом более крупной молекулы красителя, что может привести к неверному результату.

Анализ соединений на поверхности с неоднородной морфологией

В качестве поверхностей с неоднородной морфологией была выбрана сажа ПМ-75 с нанесенным на нее боратом натрия, который часто используется в качестве восстановителя при нанесении на поверхность металлического катализатора.

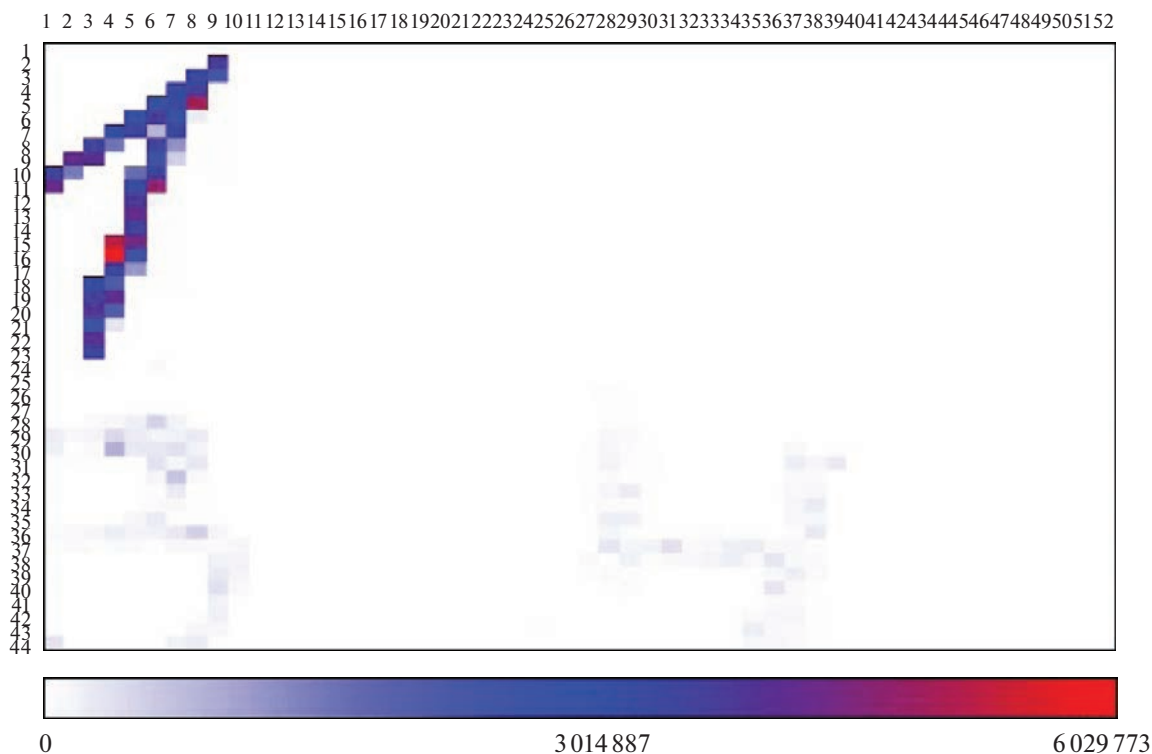


Рис. 4. Распределение иона 475 Да, характеристического для метиленового синего в режиме регистрации положительных ионов. Исследуемая область размером 26×22 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали — 50 мкм.

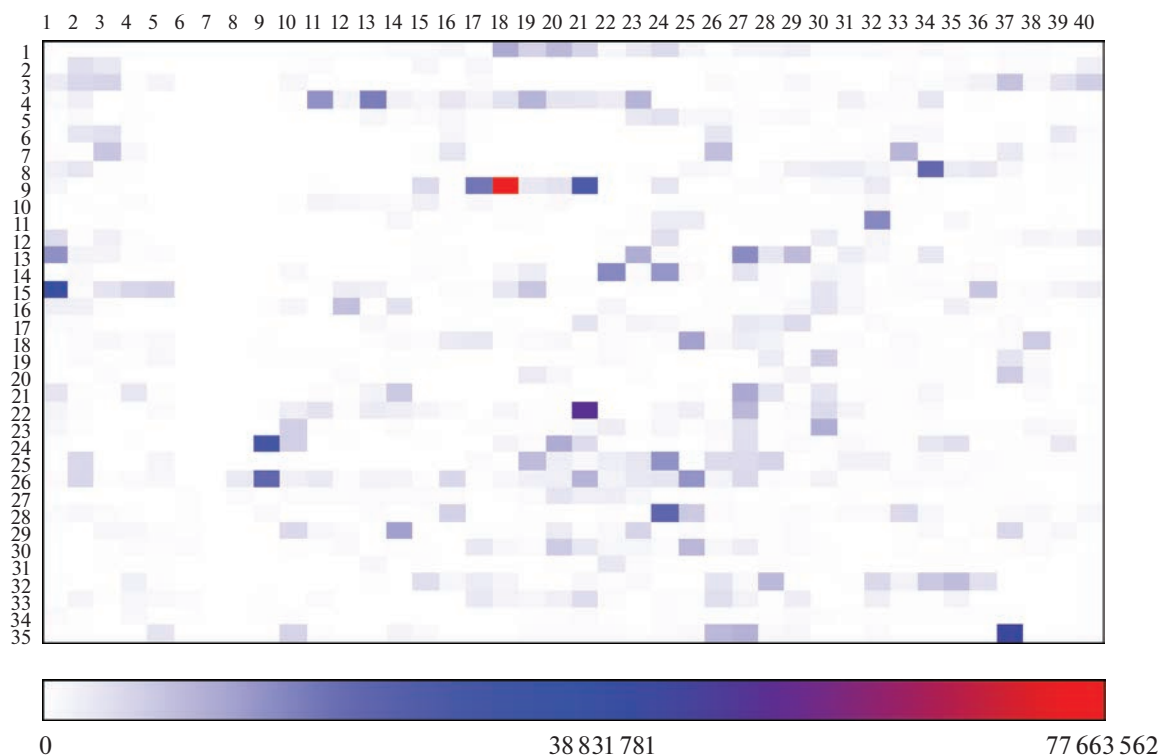


Рис. 5. Распределение интенсивности полного ионного тока по поверхности сажи ПМ-75 с нанесенным на нее боратом натрия. Исследуемая область размером 20×17.5 мм, шаг между точками по вертикали и горизонтали — 50 мкм.

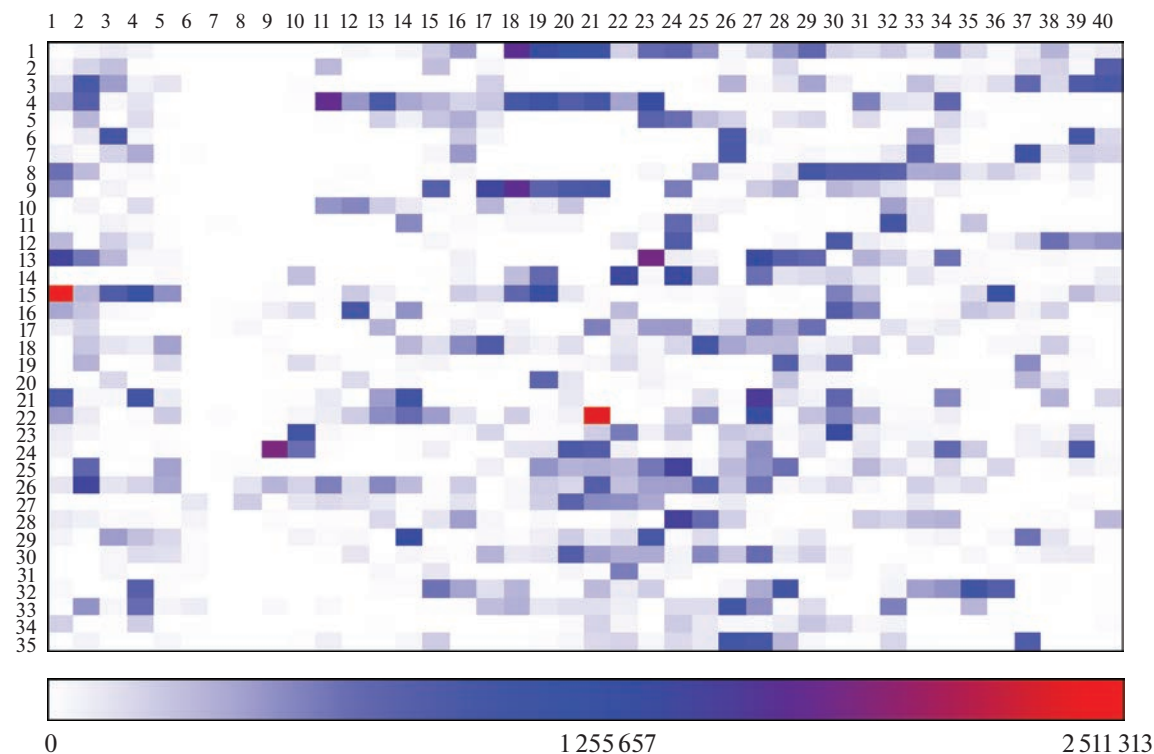


Рис. 6. Распределение интенсивности иона ^{43}Da (борат-анион) по поверхности сажи ПМ-75 с нанесенным на нее боратом натрия.

Таблица 3. Результаты анализа бората натрия на поверхностях углей ПМ-75

№ образца	C, мг/см ²	δ, %
1	0.80	20
2	0.50	20
3	1.10	15
4	0.7	20

Обозначения: C — количество, обнаруженное на поверхности, δ — стандартное отклонение.

На рис. 5 показано распределение интенсивности полного ионного тока по исследуемой поверхности. Видно, что ионизация идет крайне неравномерно, что будет вносить большую статистическую ошибку при количественном анализе. Однако характеризовать поверхность исключительно по полному ионному току некорректно, поэтому была построена диаграмма распределения восстановителя бората натрия по иону ⁴³Da, которая изображена на рис. 6.

Распределение бората натрия также крайне неравномерно, что, однако, характеризует не столько количество бората натрия в точке, сколько различие в эффективности ионизации в разных точках поверхности.

Для оценки возможности количественного анализа такой неоднородной поверхности была проведена статистическая обработка данных, выброшены из рассмотрения точки с соотношением сигнал/шум менее 5. После этого статистическое отклонение количественного анализа составило 20%, что вполне согласуется с результатами экспериментов на других поверхностях. Результаты статистической обработки приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показаны некоторые значимые результаты по количественному анализу широко применяемых образцов поверхностей. Обнаружено, что количественный анализ коррозионных поражений медных и стальных поверхностей возможен с использованием внутреннего стандарта хлорида кобальта, который имеет одинаковый анион с продуктами коррозии и отношение массы к заряду, отличающуюся на несколько Дальтон.

Показана также принципиальная возможность сравнительного количественного анализа синих чернил с использованием в качестве стандартов

гомологов метиленового синего. Данная методика может быть полезна для оценки силы нажатия на ручку при написании документа, установлении авторства и позднейших исправлений.

При проведении количественного анализа поверхностей с неоднородной морфологией была показана невозможность прямого анализа из-за неравномерной ионизации образца. Обнаружено, что при анализе таких поверхностей необходимо исключать из рассмотрения точки с низким значением сигнал/шум. При этом пороговое значение этого параметра должно подбираться индивидуально для каждого случая.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Picó Y.* // *Curr. Opin. Environ. Sci.* 2020. Т. 18. № 1. С. 47.
2. *Feider C.L., Krieger A., DeHoog R.J., Eberlin L.S.* // *Anal. chem.* 2019. Т. 91. № 7. С. 4266.
3. *Ural N.* *Open Geosci.* 2021. Т. 13. № 4. С. 197.
4. *Khan H., Yerramilli A.S., D'Oliveira A. et al.* // *Can. J. Chem. Eng.* 2020. Т. 98. № 6. С. 1255.
5. *Wójtowicz A., Wietecha-Postuszny R.* // *Appl. Phys. A.* 2019. Т. 125. № 1. С. 1.
6. *Hong Y., Birse N., Quinn B. et al.* // *J. Food Sci.* 2022. Т. 6. № 9. С. 14.
7. *Hou T.Y., Chiang-Ni C., Teng S.H.J.* // *Food Drug Anal.* 2019. Т. 27. № 2. С. 404.
8. *Welker M., Van Belkum A., Girard V. et al.* // *Expert Rev. Proteomics.* 2019. Т. 16. № 9. С. 695.
9. *Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2020. Т. 92. № 3. С. 1227.
10. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. Т. 95. № 11. С. 2319.
11. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // *Ibid.* 2022. Т. 96. № 10. С. 2215.
12. *Minenkova I.V., Pytskii I.S., Buryak A.K.* // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2022. Т. 58. № 6. С. 605.
13. *Schulz S., Becker M., Groseclose M.R. et al.* // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2019. Т. 55. № 2. С. 51.
14. *Hendel K.K., Bagger C., Olesen U.H. et al.* // *Drug deliv.* 2019. Т. 26. № 1. С. 244.
15. *Morosi L., Matteo C., Meroni M. et al.* // *Talanta.* 2022. Т. 237. № 1. С. 122918.
16. *Iartsev S.D., Pytskii I.S., Zenkevich I.G., Buryak A.K.* // *J. Anal. Chem.* 2017. Т. 72. № 6. С. 624.
17. *Ibrahim S., Froehlich B.C., Aguilar-Mahecha A. et al.* // *Anal. Chem.* 2020. Т. 92. № 18. С. 12407.
18. *Rzagalinski I., Volmer D.A. et al.* *Biochim. Biophys. Acta Proteins Proteom.* 2017. Т. 1865. № 11. С. 726.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72.05;544.034.54

Памяти профессора Бориса Васильевича Романовского

РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФТОРИРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ МИГРАЦИИ АТОМАРНОГО ФТОРА

© 2023 г. Н. С. Чилингаров^а, А. В. Кнотько^б, А. Я. Борщевский^{а,*}, Л. Н. Сидоров^а

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

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

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

Поступила в редакцию 22.03.2023 г.

После доработки 24.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Фторирование атомарным фтором представляется перспективным способом функционализации материалов, поскольку такие процессы протекают в широком диапазоне температур с активационным барьером, близким к нулю. В статье продемонстрирована возможность управления фторированием платины атомарным фтором с помощью поверхностной миграции (диффузии) адсорбированных атомов фтора ($F_{\text{адс}}$). Изменение концентрации фтора в зоне реакции достигается изменением направления и величины диффузионного потока $F_{\text{адс}}$ за счет образования альтернативных зон реакции. Возникновение диффузионных потоков определяется площадью контакта поверхностей с основной и альтернативной реакционными зонами, обеспечивающими проводимость для $F_{\text{адс}}$. Разработанный подход позволил экспериментально установить достижение равновесия в реакции $\text{PtF}_4(\text{г.}) + 2\text{F}(\text{г.}) = \text{PtF}_6(\text{г.})$ и измерить константу равновесия.

Ключевые слова: атомарный фтор, поверхностная диффузия, электронная микроскопия, кнудсеновская масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044453723090030, **EDN:** XJHSVR

ВВЕДЕНИЕ

Атомарный фтор является одним из сильнейших окислителей и реакции с его участием, как правило, протекают без активационного барьера, следовательно, при очень низких температурах. Эти свойства служат основой для синтеза нестабильных фторидов переходных металлов и инертных газов [1–3]. Фторирование является одним из наиболее распространенных методов функционализации материалов, например графена [4]. Однако фторирование атомарным фтором до сих пор не получило широкого распространения, в частности, из-за отсутствия эффективных методов управления реакцией. Для поиска таких методов важны две особенности реакций с участием атомов фтора: 1) не требуются высокие концентрации и температуры; 2) участие атомов F в миграционных процессах.

Миграция атомарного фтора при низких температурах детально исследована в работах [5, 6]. Установлено, что энергия, полученная атомами F при фотолизе молекул F_2 , внедренных в аргоновую матрицу ($T \approx 12$ K), достаточна для миграции

на расстояния ~ 100 Å. Интересно, что “остывшие” атомы F возобновляют перемещения в матрице с характерными временами диффузии $\sim 10^3$ – 10^4 с после повышения ее температуры до 22–26 K. Позднее миграция атомов F успешно использовалась для изучения реакций фторирования в матрицах [7, 8]. Результаты изучения реакций фторирования методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) показали значимость миграции атомов F, адсорбированных на поверхности металла из газовой фазы при температурах 600–700 K и сравнительно низких давлениях $P(\text{F}) \sim 10^{-4}$ – 10^{-6} атм [9, 10]. Важно, что миграция фтора происходит по поверхности переходного металла, покрытой фторидом с низкой степенью окисления металла.

Управление любой реакцией предполагает регулирование процессов, которые влияют на параметры, ответственные за выход конечного продукта. Для гетерогенной реакции с участием атомарного фтора таким параметром помимо температуры и давления $P(\text{F})$ является действующая концентрация атомов фтора в зонах реакции.

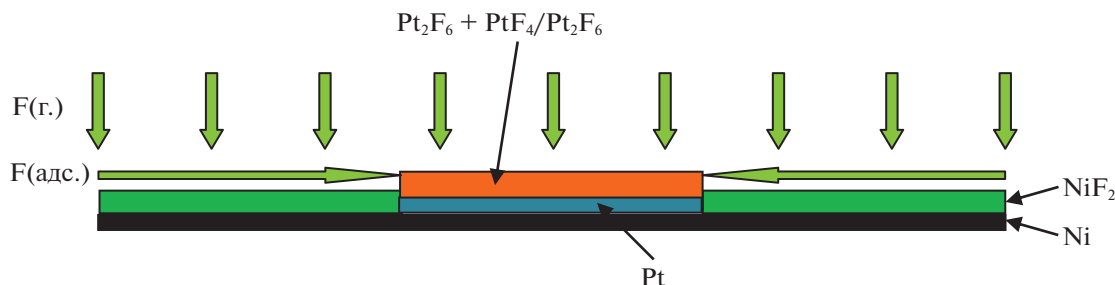


Рис. 1. Схема режима притока.

Очевидно, что регулирование процесса переноса, который отвечает за доставку реагента в зону реакции, позволит управлять всей реакцией. При давлениях $P(F) \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ атм основные стадии реакции — собственно фторирование, рекомбинация, диффузия — происходят на поверхности. В случае, когда имеется лишь один объект фторирования, в зоне реакции устанавливается одинаковая стационарная концентрация атомов $F_{\text{адс.}}$. С введением в систему вещества с резко отличающейся скоростью реакции возникает градиент концентрации. При отсутствии ограничений для миграции возникает соответствующий диффузионный поток атомов $F_{\text{адс.}}$ того или иного направления.

В настоящей работе на примере системы $\text{Pt} - \text{F}$ (система сравнения) и $\text{Pt} - \text{Ni} - \text{F}$ продемонстрирована возможность управления реакцией фторирования платины $\{\text{Pt} + \text{F}\}$ при $P(F) \sim 10^{-6}$ атм, $T = 623$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Режимы фторирования. Объектами фторирования служили пластины Pt или комбинированные пластины Pt/Ni различной конструкции. Источником газообразного атомарного фтора был термолит твердого TbF_4 [11]. Продуктами реакции $\{\text{Pt} + \text{F}\}$ являются летучие фториды PtF_4 , PtF_6 [12] и твердый смешанный фторид $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{IV}}\text{F}_6$ (Pt_2F_6), образующий с PtF_4 твердый раствор $\text{PtF}_4 - \text{Pt}_2\text{F}_6$ [13]. Фторирование чистой платины проводили в трех опытах (Дополнительные материалы, раздел Д 1). Никель является более сильным восстановителем. Однако на его поверхности образуется пленка дифторида (Ni/NiF_2), предохраняющая металл от дальнейшего окисления. Для изменения эффективной концентрации $F_{\text{адс.}}$ в зоне реакции $\{\text{Pt} + \text{F}\}$ проводят фторирование платины на комбинированных пластинах Pt/Ni .

В зазоре толщиной $\sim 10^{-4}$ м, образованном наложением металлов друг на друга, формируется диффузионный поток $F_{\text{адс.}}$, направленный либо в зону реакции платины с фтором (режим *притока*),

либо из нее (режим *оттока*). Таким образом, название режима определяется местонахождением платины.

Схема режима притока представлена на рис. 1. В начале фторирования после пассивации никеля (Ni/NiF_2) реакция $\{\text{Ni} + \text{F}\}$ сильно замедляется. Напротив, на поверхности платины реакция $\{\text{Pt} + \text{F}\}$ остается активной, и эффективная концентрация $F_{\text{адс.}}$ оказывается меньше концентрации на поверхности никелевой пластины. Возникающий градиент вызывает диффузионный поток атомарного фтора, направленный в область реакции $\{\text{Pt} + \text{F}\}$. Таким образом, поверхность Ni/NiF_2 служит местом сбора атомов F из газовой фазы с последующим их переносом в активную зону $\{\text{Pt} + \text{F}\}$.

В режиме оттока пластина Pt/Ni имеет свободную поверхность платины с основной активной зоной $\{\text{Pt} + \text{F}\}$ и закрытые поверхности (область соприкосновения Pt и Ni) с альтернативными активными зонами $\{\text{Pt} + \text{F}\}$ и $\{\text{Ni} + \text{F}\}$ (рис. 2). Свободная поверхность доступна для атомов F , поступающих из газовой фазы, доступ к закрытым поверхностям резко ограничен. Поверхность Ni в начале фторирования не покрывается пленкой NiF_2 и зона $\{\text{Ni} + \text{F}\}$ остается активной. Многочисленные контакты $\text{Pt} \leftrightarrow \text{Ni}$ между прижатыми пластинами (возникающие благодаря неровностям поверхности) обеспечивают проводимость $F_{\text{адс.}}$. Возникает поверхностный диффузионный поток, направленный от основной активной зоны $\{\text{Pt} + \text{F}\}$ к активной зоне $\{\text{Ni} + \text{F}\}$. Величина потока контролируется общей площадью контактов S_c , которая зависит от способа соединения пластин. Проведено три эксперимента в режиме оттока с различной площадью S_c : отток-1, отток-2, отток-3 (Дополнительные материалы, раздел Д 1).

Общая методика фторирования. Платиновые или комбинированные пластины Pt/Ni помещали в предварительно фторированную никелевую ячейку Кнудсена, чтобы исключить контакт с TbF_4 (тв.). Пластины и источник фтора загружали в кювету в сухой камере в атмосфере аргона под контролем содержания следов воды и кислорода

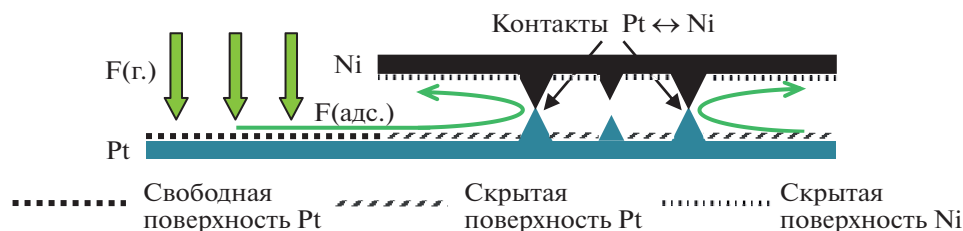


Рис. 2. Общая схема режима оттока.

(сухая камера Braun Lab). Эффузионное отверстие ячейки закрывали кусочком скотча. Ячейку извлекали из сухой камеры и помещали в испаритель ионного источника масс-спектрометра. Перед этим выходное отверстие освобождали от клейкой ленты. Нагреву ячейки предшествовала длительная откачка, во время которой контролировали интенсивность ионного тока H_2O^+ . После снижения ионного тока $I(\text{H}_2\text{O}^+)$ до уровня фона осуществлялось ступенчатое повышение температуры ячейки до 623 К.

Выбор температуры $T = 623$ К обусловлен следующим. В контрольном опыте (в ячейку помещали только $\text{TbF}_4(\text{тв.})$) термолит протекал с постоянной скоростью в течение ~ 20 ч, о чем свидетельствовали постоянные давления $P(\text{F})$ и $P(\text{F}_2)$. Были достигнуты умеренные давления фтора, при которых работа катода и ионного источника в целом не нарушалась. Давление $P(\text{F})$ было достаточным для образования газообразных и твердых продуктов фторирования платины. Продолжительность фторирования составляла 20 ч. По окончании фторирования область источника ионов заполняли аргоном высокой чистоты, ячейку извлекали из источника ионов, а эффузионное отверстие закрывали клейкой лентой. Ячейку переносили в сухую камеру, где фторированные образцы удаляли из ячейки и хранили в атмосфере аргона до дальнейшего анализа поверхности.

Способы контроля. Состав газовой фазы контролировался *in situ* с помощью высокотемпературной масс-спектрометрии (BTMC) – сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом испаряющихся частиц. Положительные ионы образовывались ионизацией электронами ($E_{\text{ион}} = 70$ эВ) компонентов газовой фазы и анализировались в магнитном анализаторе МИ-1201 (90° , $r = 200$ мм, разрешение 500).

При ионизации компонентов молекулярного пучка электронным ударом измерялись интенсивности ионов F^+ , HF^+ , F_2^+ , PtF_n^+ ($n = 0-6$). Вклады в ионный ток от ионизации атомов F и молекул F_2 , PtF_4 , PtF_6 определялись с помощью известных масс-спектров HF , F_2 и PtF_6 [14].

В расчетах использовался индивидуальный масс-спектр PtF_4 , уточненный в настоящей работе: $\text{Pt}^+(55)$, $\text{PtF}^+(17)$, $\text{PtF}_2^+(51)$, $\text{PtF}_3^+(100)$, $\text{PtF}_4^+(68)$. Парциальные давления $P(\text{F})$, $P(\text{F}_2)$, $P(\text{PtF}_4)$ и $P(\text{PtF}_6)$ рассчитывались по стандартной процедуре BTMC [15]. Константа чувствительности прибора определялась в отдельных экспериментах по испарению дифторида никеля с известным давлением насыщенного пара.

Морфологию и состав поверхностных слоев исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (SEM/EDX) на приборе SUPRA 50 VP (LEO, Германия), оснащенный детектором вторичных электронов. Элементный состав определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского детектора INCA X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания), совмещенного с микроскопом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты подтверждают два основных положения настоящей работы. Во-первых, диффузионные потоки $F_{\text{адс}}$ разной направленности существенно изменяют выход продуктов в основной зоне фторирования.

В газовой фазе всех систем обнаружены атомы F и молекулы PtF_4 , PtF_6 . Давления компонентов существенно не изменяются в ходе фторирования и достаточно близки в исследованных системах, кроме случая режима оттока-1, в котором давление $P(\text{PtF}_6)$ понижено более чем в 10 раз при небольшом понижении $P(\text{F})$ и $P(\text{PtF}_4)$ (табл. 1).

С использованием измеренных давлений рассчитана константа равновесия реакции



Близкие значения константы для всех систем (табл. 2), включая режим отток-1, позволяют на основании закона действующих масс сделать заключение о достижении равновесия в реакции (1). По данным, полученным в системах Pt–F и Pt–Ni–F (режимы притока и отток-2), рекомендована величина константы равновесия $K_p(1) = (3.3 \pm 0.3) \times 10^{10} \text{ атм}^{-2}$ при 623 К.

Таблица 1. Парциальные давления (атм) составляющих газовой фазы после 10 ч фторирования при 623 К

Система/Режим	$P(F)$	$P(F_2)$	$P(PtF_4)$	$P(PtF_6)$
Pt–F (1)	4.2×10^{-6}	1.4×10^{-6}	3.7×10^{-6}	1.2×10^{-6}
Pt–F (2)	2.6×10^{-6}	6.2×10^{-7}	3.9×10^{-6}	1.1×10^{-6}
Pt–F (3)	3.6×10^{-6}	8.3×10^{-7}	3.8×10^{-6}	1.5×10^{-6}
Приток	4.2×10^{-6}	3.8×10^{-6}	3.6×10^{-6}	1.9×10^{-6}
Отток-1	9.5×10^{-7}	2.4×10^{-6}	1.3×10^{-6}	6.7×10^{-8}
Отток-2	2.8×10^{-6}	1.3×10^{-6}	4.8×10^{-6}	1.5×10^{-6}
Отток-3	2.1×10^{-6}	1.3×10^{-6}	3.3×10^{-6}	1.1×10^{-6}

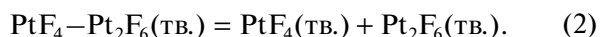
Таблица 2. Константы равновесия реакции (1) при 623 К

Система/Режим	n	$K_{P,F} \times 10^{-10}$	σ
Pt–F (1)	16	2.3	6
Pt–F (2)	12	4.1	7
Pt–F (3)	12	3.2	13
Приток	12	3.1	10
Отток-1	7	4.4	22
Отток-2	17	3.8	8
Отток-3	10	8.9	29

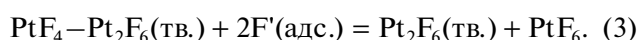
Обозначения: n – число измерений, σ – погрешность – отношение (%) доверительного интервала (уровень значимости 95%) к значению $K_{P,F}$.

Сравнительный анализ поверхности платины, доступной для $F(g)$, обнаруживает существенные различия в толщине слоя твердого продукта и его морфологии. В системе Pt – F образуется однородный слой толщиной $d_1 \sim 0.4$ мкм (рис. Д 5). Близкий по морфологии слой формируется в режиме притока. Видна пористая структура внутренней части слоя толщиной $d_2 \sim 2.6$ мкм (рис. Д 6). Увеличение толщины ($d_2/d_1 = 6.5$) при близких давлениях $P(F)$, $P(PtF_4)$ и $P(PtF_6)$ свидетельствует о том, что приток атомов F_{ads} увеличивает выход смешанного фторида $Pt_2F_6(s)$, но не высшего фторида PtF_6 . Слой на свободной поверхности, формируемый в режиме отток-1, представляет собой скопление сильно деформированных пластинок с загнутыми краями, что не позволяет точно определить толщину при торцевом расположении Pt/Ni пластины (рис. 3а). Указанный выше слой склонен к обсыпанию из-за плохой адгезии. Поверхность под ним состоит из участков с ямками травления платины фтором (рис. 3б). По этим причинам удалось лишь оценить толщину слоя ($d < 0.1$ мкм). Для образца в режиме отток-2 толщина слоя составила $d_3 \sim 0.16$ мкм (рис. Д 7).

Приращение твердого продукта при постоянном давлении $P(PtF_6)$ в режиме притока позволяет различать два состояния адсорбированного фтора – $F_{алс}$ и $F'_{алс}$ с разной окислительной способностью, а также предположить протекание ряда реакций фторирования платины. Атомы фтора $F_{алс}$ мигрируют в пористом слое твердого продукта, взаимодействуют с Pt(тв.) с образованием смешанного фторида $Pt_2F_6(тв.)$ и твердого раствора PtF_4 – Pt_2F_6 . Появление тетрафторида PtF_4 в парах обусловлено реакцией



Атомы $F'_{алс}$ отличаются более высокой окислительной способностью и участвуют в образовании PtF_6 на поверхности слоя твердого продукта:

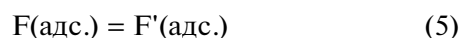


Различие окислительных способностей $F_{алс}$ и $F'_{алс}$ можно объяснить различием теплот десорбции атомарного фтора.

Реакцию (1) можно представить как комбинацию реакций (2), (3) и реакции



Отсюда следует, что равновесие в реакции (1) означает достижение равновесия также и в реакции (4). Диффузионный поток атомов $F_{алс}$ в режиме притока полностью расходуется на образование $Pt_2F_6(тв.)$ и PtF_4 – $Pt_2F_6(тв.)$. В реакции



атомы $F'_{алс}$ не образуются. Напротив, необратимый поток $F_{алс}$ в зону $\{Ni + F\}$ в режиме отток-1 вызывает обратную реакцию, ведущую к уменьшению концентрации $F'_{алс}$. Поскольку равновесие (1) не нарушается, потеря $F'_{алс}$ приводит лишь к смещению равновесий (3) и (4).

Во-вторых, величина диффузионного потока определяется проводимостью атомов $F_{алс}$, которая контролируется общей площадью контактов поверхностей с основной и альтернативными зонами.

Зависимость диффузионных потоков $F_{алс}$ от общей площади контактов четко проявляется в изменении морфологии, толщины и состава слоя твердого продукта на закрытых поверхностях Pt и Ni пластин (режимы оттока). Анализ данных SEM/EDX и способ оценки изменения толщины слоя представлены в дополнительных материалах (раздел Д 3).

В слое твердого продукта на закрытой поверхности платины образца, полученного в режиме отток-1, следы никеля обнаружены во всех 19 проанализированных областях; в образце, полученном в режиме отток-2 – в 4 областях из 35 про-

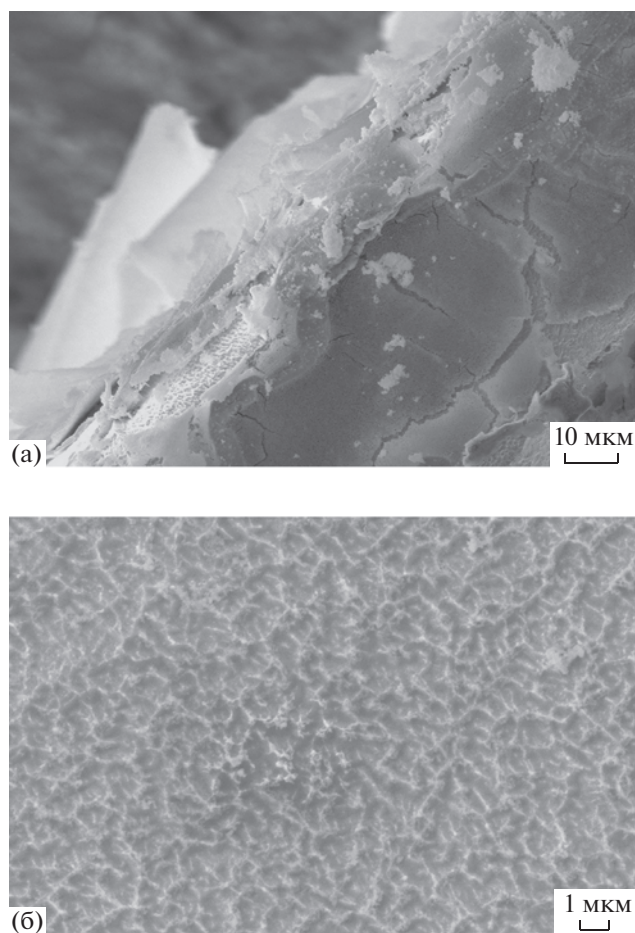


Рис. 3. SEM-изображение (а) слоя на свободной поверхности Pt (режим отток-1). Ямки травления (б) на свободной поверхности Pt (режим отток-1).

анализированных. В образце, полученном в режиме отток-3, следы Ni не обнаружены. Поскольку давление насыщенного пара дифторида никеля при 623 К очень низкое ($P^\circ = 3.2 \times 10^{-17}$ атм [16]), а присутствие никеля зависит от способа соединения Pt и Ni пластин, источником Ni может быть только общая зона фторирования в областях

контактов слоев. Значит, наибольшая площадь контактов S_f достигается в режиме отток-1. Можно предположить, что в ходе образования продуктов происходит их соприкосновение в области контактов Pt $\leftrightarrow$ Ni, и общая площадь контактов возрастает от S_c до S_f . Образуется единая реакционная зона {Pt + F + Ni}, которая определяет проводимость F_{ads} (рис. 4).

Толщина слоя продукта на Pt и Ni в этой зоне максимальна (раздел Д 6.1), что указывает на высокую скорость фторирования и отсутствие конкуренции реакций {Pt + F} и {Ni + F}. Фторирование никеля не блокируется после образования слоя дифторида. Для сравнения, отношение концентраций F/Ni для слоя, сформированного в условиях газозафазного фторирования (в отсутствие дополнительного притока атомов $F_{\text{алс}}$), равно 0.9, что в 2–3 раза меньше значений для слоя на закрытой поверхности никеля, полученного в режиме отток-1. Скорость фторирования платины в единой зоне не снижается из-за присутствия никеля: отток атомов $F_{\text{алс}}$ к никелю мал или отсутствует. Возникает градиент концентраций $F_{\text{алс}}$ в зонах {Pt + F}, {Pt + F + Ni} и соответствующий диффузионный поток. Перекачка атомов $F_{\text{алс}}$ на Ni поверхность происходит из зон {Pt + F} не только на свободной, но также из начальных участков на закрытой поверхности, о чем свидетельствует несовершенство слоя продукта (малая толщина, плохая адгезия) и незавершенность его формирования (рис. Д 8). Повсеместное присутствие следов никеля и платины в слоях продуктов на Pt и Ni может быть следствием взаимной диффузии катионов Ni^{+2} и Pt^{+2} в единой зоне {Pt + F + Ni} и в соответствующих слоях продуктов.

При минимальной общей площади контактов S_c (режим отток-3) слои продуктов на закрытых поверхностях Pt и Ni пластин образуются независимо. Фронт реакции фторирования постепенно смещается от краевых участков к центру. На Pt пластине (свободная + закрытая поверхности) образуется однородный по морфологии и толщине

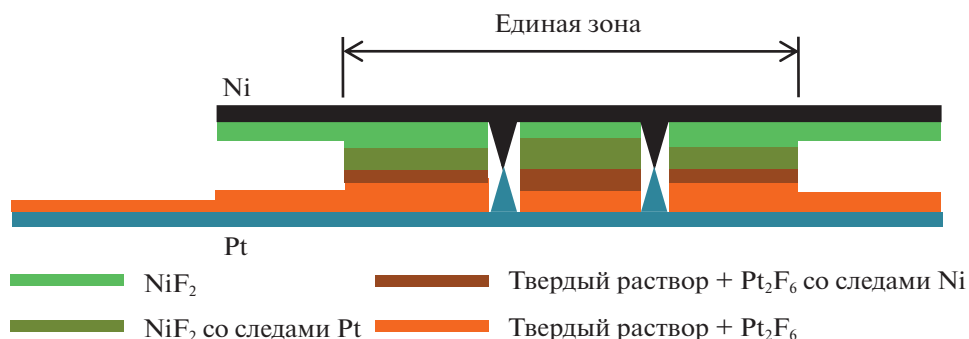


Рис. 4. Единая реакционная зона {Pt + F + Ni} в режиме отток-1.

не слой продукта, что свидетельствует о выравнивании действующих концентраций в реакционных центрах за счет свободной миграции атомов $F_{\text{адс}}$ по всей платиновой поверхности. Также однородный слой дифторида никеля образуется на закрытой Ni поверхности. В составе слоя NiF_2 обнаружены следы Pt, появление которых, скорее всего, связано с выделением PtF_4 из твердого раствора $PtF_4-Pt_2F_6$ (тв.) (ДИ, раздел Д 5). Поскольку ширина зазора между пластинами ($\sim 10^{-4}$ м) меньше длины свободного пробега ($\lambda \sim 8 \times 10^{-2}$ м), молекулы PtF_4 неизбежно попадают на поверхность слоя NiF_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При давлениях атомарного фтора $P(F) \sim 10^{-6}$ атм показана возможность контроля фторирования через изменение направления и величины диффузионных потоков адсорбированного атомарного фтора. Направление поверхностной диффузии регулируется переменной знака градиента концентрации $F_{\text{адс}}$ между основной и альтернативными зонами реакции. Величиной диффузионного потока можно управлять путем варьирования общей площади контактов S_c , связывающих основную активную зону с альтернативными зонами фторирования, что влияет на проводимость атомов $F_{\text{адс}}$. Эти возможности продемонстрированы на примере реакции $\{Pt + F\}$. Полученные данные позволяют говорить о существовании адсорбированных атомов фтора с различной окислительной способностью. Гетерогенные реакции с атомарным фтором при возможности регулирования направления и интенсивности поверхностной миграции фтора могут служить альтернативным способом фторирования не только металлов с получением фторидов различного состава, но и органических соединений. Тонкая настройка режима реакции позволит получать желаемые продукты фторирования. Легко просматривается устройство не только лабораторных, но и промышленных реакторов с килограммовыми выходами продуктов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант

№ 16-03-00678). Авторы признательны за частичную поддержку Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Мы благодарны Зорану Мазею, Игорю Шляпникову за предоставление образца TbF_4 и Алексею Рыбальченко за загрузку образцов в инертной атмосфере.

ДОСТУПНАЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ (см. дополнительные материалы)

Схемы объектов фторирования; SEM-изображения слоев продуктов на свободной поверхности Pt; фторирование платины атомарным фтором и термодинамическое равновесие; анализ твердых пленок в режимах оттока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weinstock B., Malm J.G., Weaver E.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. P. 4310.
2. Jones W.E., Scolnik E.G. // Chem. Rev. 1976. P. 563.
3. Безмельницкий В.Н., Легасов В.А., Чайванов В.В. // Докл. акад. наук СССР. 1977. Т. 235. С. 96.
4. Feng W., Long P., Feng Y. et al. // Adv. Sci. 2016. V. 3. P. 1500413.
5. Alimi Ar.R., Gerber R.B., Apkarian V.A. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3551.
6. Feld J., Kunttu H., Apkarian V.A. // Ibid. 1990. V. 93. P. 1009.
7. Misochko E.Ya., Akimov A.V., Wight C.A. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 274. P. 23.
8. Misochko E.Ya., Akimov A.V., Wight C.A. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 7972.
9. Chilingarov N.S., Knot'ko A.V., Shlyapnikov I.M. et al. // Ibid. 2015. V. 119. P. 8452.
10. Chilingarov N.S., Borschevsky A.Ya., Romanovsky B.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. P. 26372.
11. Chilingarov N.S., Rau J.V., Sidorov L.N. et al. // J. Fluorine Chem. A. 2000. V. 104. P. 291.
12. Чилингаров Н.С., Рау Д.В., Никитин А.В. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1455.
13. Tressaud A., Pintchovski F., Lozano L. et al. // Mat. Res. Bull. 1976. V. 11. P. 689.
14. Чилингаров Н.С., Скокан Е.В., Рау Д.В. и др. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1127.
15. Drowart J., Chatillon C., Hastie J. et al. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. P. 683.
16. Гурвич Л.В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.212

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И ЭОЗИНА Н НА ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОДАХ

© 2023 г. Ю. А. Убаськина^{а,*}^аФГБУ “Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*e-mail: baseou@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.01.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Изучена адсорбция метиленового синего и эозина Н на опал-кристобалитовых породах. Установлено, что величину адсорбции метиленового синего и эозина Н на опал-кристобалитовых породах определяют содержащиеся в составе пород аморфный кремнезем и глинистые минералы. Показана возможность использования результатов ИК-спектроскопии для достаточно точного определения содержания аморфного кремнезема в опал-кристобалитовых породах. Обнаружено, что для опал-кристобалитовых пород более высокое значение точки нулевого заряда связано с более низким содержанием в них кремния и алюминия и с более высоким суммарным содержанием щелочных и щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: диатомит, опока, трепел, аморфный кремнезем, глинистые минералы, адсорбция, метиленовый синий, эозин Н

DOI: 10.31857/S0044453723090261, EDN: XPVQMV

ВВЕДЕНИЕ

Все возрастающая потребность промышленных и бытовых предприятий в использовании чистой воды не вызывает сомнений. В связи с этим тонкая очистка воды с помощью адсорбентов становится особенно актуальной при наблюдаемом росте использования в быту и на производстве полярных органических соединений, которые, попадая в воду, способны оказывать негативное влияние на окружающую среду.

Адсорбционная очистка воды наиболее эффективна при небольших концентрациях примесей.

В качестве адсорбентов для очистки воды от полярных органических соединений обычно применяют порошковый угольный сорбент и иониты. В работах [1–3] приведены данные о величине предельной адсорбции катионного красителя — метиленового синего и анионного красителя — эозина Н на коммерчески доступных образцах порошкового угольного сорбента УПК-О, катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8 из водных растворов (табл. 1).

В настоящее время в качестве адсорбентов для очистки воды широко применяются опал-кристобалитовые породы — диатомиты, опоки, трепелы. Порошки опал-кристобалитовых пород высокой дисперсности (с размером частиц менее 100 мкм), также, как порошковый угольный сор-

бент и иониты, могут применяться при подготовке питьевой воды и для доочистки сточных вод. Для адсорбционной очистки воды с использованием тонкодисперсных порошков опал-кристобалитовых пород могут быть применены универсальные технологические схемы адсорбционной очистки, например, установки с патронным (картриджным) фильтром, смесители и отстойники с добавлением флокулянтов и коагулянтов. В качестве индивидуальных инженерных решений можно отметить адсорбционные установки Wehrle-Werk AG (ФРГ), а также отечественные установки адсорбционной очистки ГК Аргель (например, фильтр сорбционной очистки стоков) и

Таблица 1. Величина предельной адсорбции катионного (метиленового синего) и анионного (эозина Н) красителей на образцах коммерчески доступных адсорбентов, мг/г

Коммерчески доступный сорбент	$a_m MB$	$a_m EY$
Порошковый угольный адсорбент УПК-О	100.00	62.28
Катионит КУ-2-8	57.60	—
Анионит АВ-17-8	—	0.76

НИИ ВОДГЕО (например, сорбционная схема очистки воды от диоксинов).

Применение опал-кристобалитовых пород для очистки воды от красителей описано в исследованиях [4–16]. Авторами работы [4] было обнаружено, что поверхностная плотность заряда диатомита зависит от pH раствора, причем при повышении pH раствора происходит уменьшение поверхностной плотности заряда поверхности диатомита: при низких значениях pH поверхность диатомита протонируется и приобретает положительный заряд, тогда как при высоких значениях pH поверхностные гидроксильные группы теряют свои протоны и поверхность приобретает отрицательный заряд. В тот момент, когда количество положительно заряженных участков становится равным количеству отрицательно заряженных участков, заряд поверхности становится равным нулю (в точке нулевого заряда (pH_{PZC})) [4]. Авторы работы [4] исследовали адсорбционную способность диатомита путем определения величины адсорбции на нем катионного красителя метиленового синего (MB) и двух анионных красителей – реактивного черного (RB) и реактивного желтого (RY) из водного раствора во всем диапазоне pH. Как и предполагалось, величина адсорбции катионного красителя MB на диатомите повышалась с увеличением pH раствора, что также подтверждается исследованиями, описанными в работах [5, 6]. При этом авторы работы [4] обнаружили, что величина адсорбции анионных красителей – реактивного черного и реактивного желтого повышалась с понижением pH раствора, при этом величина адсорбции красителей на диатомите возрастает в ряду: $RY < RB < MB$. Это подтверждается и другими исследованиями. Авторы работы [7] обнаружили, что максимальная величина адсорбции анионного красителя Acid Blue 25 на диатомите может быть получена при pH 2.0. Авторами работы [8] была изучена адсорбционная способность диатомита по отношению к одному катионному (IY) и двум анионным красителям (SB, EBR). Как и в работе [4], авторами работы [8] было обнаружено, что при высоких значениях pH значительно лучше адсорбируются катионные красители: $IY (117.75 \text{ мг/г}) > SB (10.11 \text{ мг/г}) > EBR (5.92 \text{ мг/г})$. В работе [9] описана адсорбция катионного красителя метиленового синего и анионного красителя хризофенина на трепеле. Авторами работы [9] было установлено, что адсорбция анионного красителя хризофенина на трепеле может быть увеличена за счет модифицирования поверхности трепела водным раствором нитрата алюминия, так как существует некоторое электростатическое притяжение между анионом хризофенина и ионами алюминия на поверхности трепела, тогда как для метиленового синего наблюдали обратную картину. Авторы работы [4]

также предположили, что адсорбция красителей из водного раствора протекает благодаря кулоновским взаимодействиям между ионами красителей и заряженной поверхностью.

Авторы работы [5] предположили, что при адсорбции катионного красителя MB на диатомите происходит хемосорбция красителя с активными центрами на поверхности диатомита. Авторами работы [10] была изучена адсорбция MB на природном иорданском трепеле и было обнаружено, что данные о равновесии сорбции соответствуют изотерме Ленгмюра, что также указывает на хемосорбцию красителя. В работе [11] исследовали адсорбцию красителя катионного синего O из водного раствора на диатомите и было также обнаружено, что процесс адсорбции протекает с хемосорбцией.

В работе [12] сделан вывод, что гидроксильные частицы и кислотные центры, присутствующие на поверхности диатомита определяют величину взаимодействия красителя и диатомита. Авторами работы [7] сравнивали ИК-спектры нативного и прокаленного при 980°C в течение 4 ч диатомитов. Ими было обнаружено, что самое важное отличие спектров нативного и прокаленного диатомитов заключается в интенсивности пиков свободных силанольных групп. Это означает, что количество этих групп в нативном диатомите больше, чем в прокаленном. Авторы работы [7] отмечают также, что данные группы отвечают за процесс адсорбции растворимых органических веществ из водных растворов на примере анионного органического красителя Acid Blue 25. В то же время авторы работы [13] отмечают, что силанольная группа является активной группой, которая имеет тенденцию реагировать с полярными органическими соединениями.

Авторы работы [14] отмечают, что адсорбция метиленового синего на диатомите контролируется, главным образом, внешней диффузией: ступенчатый механизм адсорбции метиленового синего на диатомите, лимитирующий ее скорость, состоит из следующих стадий: (I) внешняя диффузия, которая доминирует в начале процесса (0–5 мин), (II) хемосорбция и (III) процесс внутренней диффузии, где адсорбция резко замедляется. Это согласуется с результатами, полученными авторами работы [15] для диатомита, добытого в провинции Чжэцзян (Китай).

В обзорной статье [16] отмечено, что использование диатомита и улучшение его адсорбционных характеристик за счет модификации поверхности обеспечивает недорогой и более экологичный подход к технологиям очистки воды.

Как правило, опал-кристобалитовые породы рассматриваются исследователями как источник аморфного кремнезема, содержащего примеси [16–18]. К особенностям аморфного кремнезема

Таблица 2. Распределение частиц по размерам для полученных образцов исследуемых пород

Образец	Распределение частиц по размерам, мкм				
	$D_{10}, \%$	$D_{20}, \%$	$D_{50}, \%$	$D_{90}, \%$	$D_{99}, \%$
№ 1	1.46 ± 0.04	2.54 ± 0.07	10.14 ± 0.26	53.53 ± 1.37	107.25 ± 2.75
№ 2	2.77 ± 0.07	4.86 ± 0.12	16.14 ± 0.41	69.82 ± 1.79	112.96 ± 2.90
№ 3	2.73 ± 0.07	4.88 ± 0.13	39.00 ± 1.00	107.25 ± 2.75	115.05 ± 2.95
№ 4	2.04 ± 0.05	3.57 ± 0.09	11.46 ± 0.29	33.10 ± 0.85	46.85 ± 1.20

опал-кristобалитовых пород также можно отнести его неоднозначный минералогический состав: он может представлять собой опал-А (панцири диатомей или глобул), опал-СТ — частично кристаллизованный опал с примесями кристобалита и тридимита, опал-С — опал, кристаллизованный в кристобалит, а также тридимит, халцедон и кварц [19]. Несмотря на довольно точное разграничение структурно-фазовых модификаций опала в опал-кristобалитовых породах, с помощью рентгеновской дифракции достаточно сложно определить содержание аморфного кремнезема в породе. Распространенный метод оценки количества “свободного кремнезема” в опал-кristобалитовых породах методом гидротермального выщелачивания также ограничивается физико-химическими особенностями аморфного кремнезема диатомита, который растворяется значительно труднее аморфного кремнезема опок и трепелов [20].

В работах Плюсниной И.И. [21–24] отмечено, что аморфный кремнезем может быть однозначно идентифицирован и количественно определен, исходя из сравнения величин поглощения ИК-излучения для определенных частот. Частоты в области $460\text{--}530\text{ см}^{-1}$ отражают колебания Si—O внутри тетраэдров SiO_4 , $750\text{--}830\text{ см}^{-1}$ — колебания Si—O в кольцевых структурах SiO_4 , $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ — симметричные и ассиметричные колебания внутри тетраэдров SiO_4 . В работе [21] отмечено, что для модификаций кремнезема следует ожидать под воздействием изменений термодинамических условий преобразования мостиковых Si—O—Si-связей как наиболее гибких, т. е. изменения частот в области $750\text{--}830\text{ см}^{-1}$. При повышении степени кристалличности величина поглощения и расщепление частот в области $750\text{--}830\text{ см}^{-1}$ усиливается, так как происходит снижение симметрии SiO_4 -тетраэдров в связи с активацией и расщеплением полносимметричных колебаний в процессе конденсации тетраэдров в трехмерный каркас [21].

Ранее не было обнаружено статистически достоверной зависимости величины предельной адсорбции катионного тиазинового красителя — метилевого синего, на диатомите от содержания растворимого в щелочи кремнезема диатомита ($r = -0.510 \pm 0.240$, $p < 0.02$, $N = 23$) и рентгеноаморфного кремнезема в породе ($r = -0.180 \pm 0.010$, $p > 0.10$, $N = 15$), но было обнаружено значительное влияние на величину адсорбции суммарного содержания глинистых минералов [25].

Как отмечено в работах [26–28], и аморфный кремнезем, и глинистые минералы могут быть источником постоянного и переменного (зависящего от pH) заряда поверхности, и, следовательно, обуславливать адсорбцию полярных органических соединений.

В связи с этим, в данной работе была изучена роль аморфного кремнезема и глинистых минералов опал-кristобалитовых пород в адсорбции полярных органических соединений на примере катионного красителя — метилевого синего и анионного ксантенового флуоресцентного красителя — эозина Н из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали образцы опал-кristобалитовых пород: № 1 (диатомит (г. Камышлов, Свердловская область, РФ)), № 2 (диатомит (провинция Рио-Негро, Аргентина)), № 3 (трепел смектитный (Брянская область, РФ)), № 4 (опока (Свердловская область, РФ)).

Подготовка исследуемых пород состояла в следующем. Карьерную породу дробили вручную до размеров кусков не более 50 мм, сушили в лабораторной вращающейся печи при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, затем охлаждали, пропускали через лабораторную щековую дробилку и помещали в лабораторную шаровую мельницу, где измельчали в течение 25 мин до размера частиц менее 100 мкм. Гранулометрический состав исследуемых пород определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analysette 22 методом мокрого диспергирования. Распределение

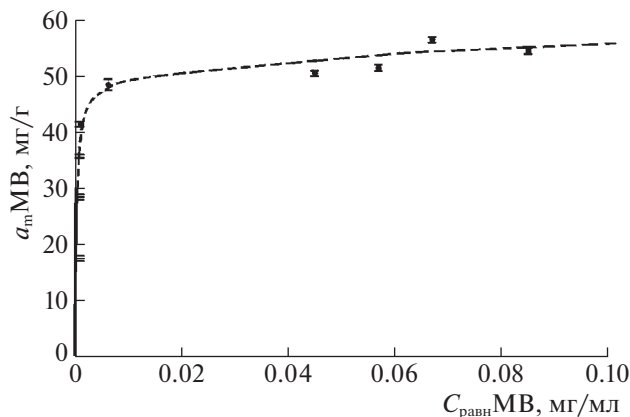


Рис. 1. Изотерма адсорбции метиленового синего из водных растворов на диатомите (г. Камышлов, Свердловская область, РФ) при 20°C и нейтральном pH.

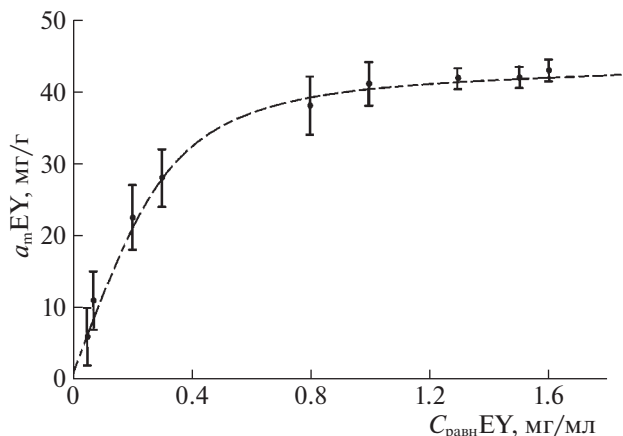


Рис. 2. Изотерма адсорбции эозина Н из водных растворов на диатомите (г. Камышлов, Свердловская область, РФ) при 20°C и pH 2.0.

частиц по размерам для полученных порошков образцов исследуемых пород приведено в табл. 2.

Для определения текстурных характеристик образцов исследуемых пород снимали изотермы адсорбции азота при -196.15°C на анализатор удельной поверхности и пористости адсорбционный “ASAP 2020” (“Micromeritics Instrument Corp.”, США). Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при 105°C и остаточном давлении менее 0.5 мм рт. ст. в течение 12 ч. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор (V_s) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.995. Объем микропор (V_{mi}) определяли с помощью t-plot-метода. Объем мезопор (V_{me}) определяли с использованием метода расчета распределения пор по размерам Баррета–Джойнера–Халенда (BJH). Средние диаметры микропор D_{mi} и мезопор D_{me} устанавливались с помощью метода DFT (Density Functional Theory). Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ.

Химический анализ объектов исследования выполняли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM'X. Пробоподготовка порошка объектов исследования осуществлялась следующим образом: пробу порошка высушивали до постоянного веса и измельчали на планетарной мельнице. Подготовленную пробу помещали в форму для анализа таким образом, чтобы закрыть дно формы, сверху насыпали 7 г высушенной и измельченной борной кислоты, затем форму помещали под пресс, увеличивая усилие пресса до 11 т, выдерживали 1 мин, затем усилие пресса снимали. Полученную таблетку вынимали из формы и помещали в рентгенофлуоресцентный спектрометр. Проводили анализ химического состава, используя в качестве этало-

нов стандартные образцы предприятия (СОП) диатомита. Затем определяли потери при прокаливании пробы объекта исследования при 1000°C . Полученное значение потерь при прокаливании вводили в качестве поправки в данные химического анализа в программном обеспечении к спектрометру. Получали итоговое значение химического состава объекта исследования.

Изотермы адсорбции метиленового синего и эозина Н из водных растворов на различных адсорбентах относятся к изотермам первого типа по классификации Брунауэра и описываются моделью Ленгмюра. На примере диатомита (г. Камышлов, Свердловская область, РФ) на изотерме адсорбции метиленового синего (pH нейтральный) можно наблюдать выход значения адсорбции на плато при равновесной концентрации адсорбтива >0.01 мг/мл (рис. 1), а на изотерме эозина Н (pH 2.0) – при равновесной концентрации адсорбтива >1.00 мг/мл (рис. 2), соответствующие заполнению монослоя, что отвечает величине a_m , т.е. предельной величине адсорбции по Ленгмюру.

Для определения значения предельной адсорбции красителей использовали следующую методику: готовили раствор красителя концентрацией C , равной 3 мг/мл. Образец исследуемой породы сушили при 105°C в течение 3 ч и просеивали. Взвешивали две навески m образца массой по 1 г. Каждую навеску помещали в коническую колбу вместимостью 250 мл и доливали 20 мл дистиллированной воды (для метиленового синего) или раствора с pH 2.0 (для эозина Н). Перемешивали содержимое колбы взбалтыванием и титровали раствором красителя, приливая по 1.0 мл раствора красителя через 20 с. После каждой новой порции раствора красителя суспензию взбалтывали и каплю ее наносили тонкой стеклянной палочкой на фильтр (синяя лента): до тех пор, по-

Таблица 3. Текстуальные и адсорбционные характеристики образцов исследуемых пород

Характеристики	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
V_S , см ³ /г	0.037	0.154	0.162	0.173
V_{mi} , см ³ /г	0.003	0.021	0.002	0.001
V_{me} , см ³ /г	0.034	0.133	0.160	0.172
D_{mi} , нм	1.8	1.2	1.9	1.8
D_{me} , нм	21.9	4.1	16.3	13.6
$S_{уд}$ БЭТ, м ² /г	35.0 ± 0.1	155.7 ± 0.1	88.2 ± 0.1	121.7 ± 0.1

Обозначения: V_S — объем сорбирующих пор, V_{mi} — объем микропор, V_{me} — объем мезопор, D_{mi} — средний диаметр микропор, D_{me} — средний диаметр мезопор, $S_{уд}$ БЭТ — удельная поверхность.

ка в колбе отсутствовал свободный краситель, на фильтре оставалось пятно окрашенных частиц, при появлении избытка красителя на фильтре вокруг пятна окрашенных частиц появлялся ореол. Наличие ореола свидетельствовало об окончании титрования и достижении точки эквивалентности. По достижению точки эквивалентности отмечали объем пошедшего на титрование суспензии раствора красителя V в мл, значение предельной адсорбции красителя на исследуемом образце a_m в мг/г рассчитывали по формуле:

$$a_m = CV/m.$$

Рассчитывали среднее арифметическое и среднее линейное отклонение для значений предельной адсорбции красителя на образце, полученных в двух параллельных определениях.

ИК-спектры образцов регистрировались на программно-аппаратном комплексе на основе ИК-фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker) прессованием с таблеткой KBr. Фоновый спектр регистрировали перед измерением каждого образца.

Минералогический анализ объектов исследования выполняли, проводя их качественный и количественный фазовый анализ методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA. Пробоподготовка: образцы, для проведения анализа помещались в круглые прободержатели с верхней загрузкой внутренним диаметром 25.65 мм и глубиной 1.90 мм, изготовленные из специальной стали. Излишек образца на поверхности срезался предметным стеклом. Условия съемки: геометрия θ — θ на отражение, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1+2}$, режим съемки: непрерывный, шаг 0.02° 2 θ , скорость сканирования 1.2° 2 θ /мин, диапазон 2 θ — 2—90°. Для рентгенофазового анализа использовали базу данных ICDD.

pH 10%-й водной суспензии образцов исследуемых пород ($\text{pH}_{10\% \text{ susp}}$) определяли по методикам, приведенным в ГОСТ 21119.3–91.

Для определения pH_{PZC} образцов исследуемых пород готовили исходные растворы с различным pH (в диапазоне 1.00—14.00), прибавляя к 50 мл раствора фоновому электролиту (1М KCl) небольшое количество растворов соляной кислоты или гидроксида калия. pH измеряли с помощью pH-метра ROHS (разрешающая способность 0.01 pH, точность ±0.01 pH). pH-метр калибровали перед каждой серией измерений с помощью стандартных буферных растворов с pH 4.01, 6.86, 9.18. К исходным растворам добавляли по 10 г образцов исследуемых пород, перемешивали и оставляли на сутки для установления равновесия. Затем растворы декантировали с осадка и измеряли их pH. Изменение pH находили как разницу между конечным и начальным значением pH. При построении графика в координатах ($\text{pH}_{\text{кон}} - \text{pH}_{\text{нач}}$) — $\text{pH}_{\text{нач}}$ точка пересечения полученной кривой с осью абсцисс определяет значение точки нулевого заряда.

Для статистической обработки полученных данных и построения двумерных графиков использовали программу Microsoft Excel.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы всех проанализированных образцов принадлежат к IV типу изотерм адсорбции по классификации Брунауэра (рис. 3).

В табл. 3 приведены текстуальные и адсорбционные характеристики образцов исследуемых пород. Можно отметить, что во всех образцах исследуемых пород в объеме сорбирующих пор преобладают мезопоры.

Так как опал-кристаллитовые породы, как правило, состоят из рентгеноаморфного кремне-

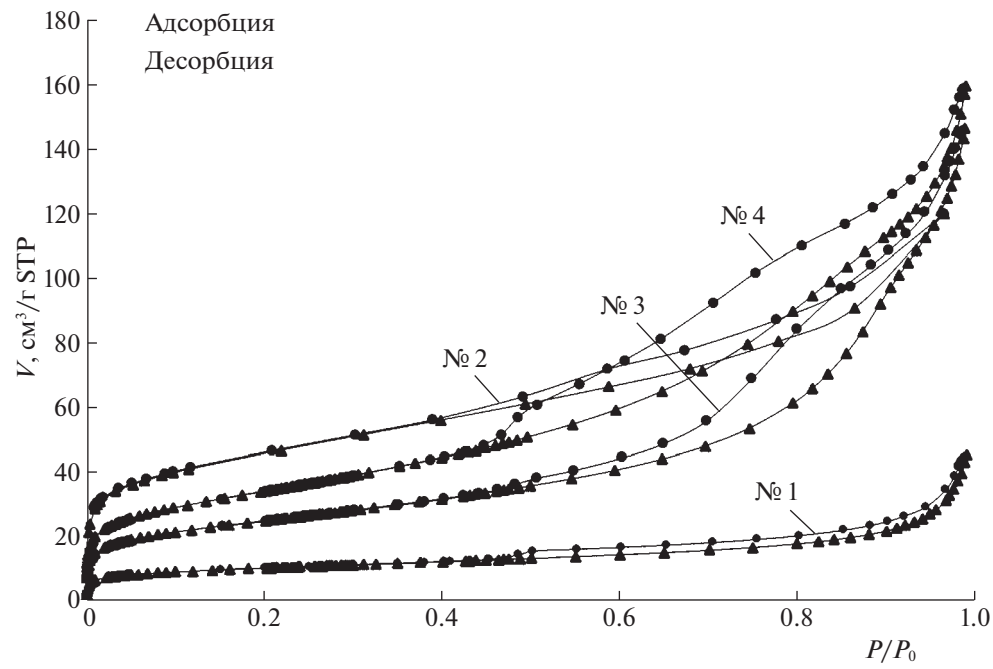


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота на образцах исследуемых пород при 196.15°С; V – объем адсорбированного газа.

зема (диатомового ила), смешанного с глинистой и песчано-алевритовыми фракциями, основными компонентами указанных пород является кремний и изоморфный ему титан, алюминий и изоморфное ему железо. Также в состав пород

входят щелочные и щелочноземельные металлы, которые, наравне с алюминием, находятся в породе в виде алюмосиликатов и кальцита. В табл. 4 также приведено суммарное содержание щелочных и щелочноземельных металлов (C_{alk}).

Таблица 4. Содержание основных компонентов, щелочных и щелочноземельных металлов в образцах исследуемых пород, мас. %

Элементы	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Основные компоненты				
Si	35.21 ± 0.92	28.40 ± 0.11	37.02 ± 0.09	38.36 ± 0.09
Al	4.33 ± 0.37	5.81 ± 0.08	4.23 ± 0.07	3.14 ± 0.06
Fe	2.51 ± 0.29	3.69 ± 0.08	2.40 ± 0.06	2.25 ± 0.06
Ti	0.24 ± 0.01	0.32 ± 0.02	0.30 ± 0.02	0.20 ± 0.01
O	56.47 ± 1.74	53.45 ± 0.51	52.99 ± 0.35	53.03 ± 0.35
Щелочные и щелочноземельные металлы				
K	0.54 ± 0.07	1.11 ± 0.05	1.32 ± 0.05	1.06 ± 0.05
Na	0.12 ± 0.01	0.65 ± 0.03	0	0.07 ± 0.01
Mg	0.26 ± 0.05	4.11 ± 0.08	1.22 ± 0.04	1.37 ± 0.04
Ca	0.34 ± 0.01	2.45 ± 0.06	0.53 ± 0.03	0.52 ± 0.03
C_{alk}	1.24 ± 0.14	8.32 ± 0.22	3.07 ± 0.12	3.02 ± 0.13

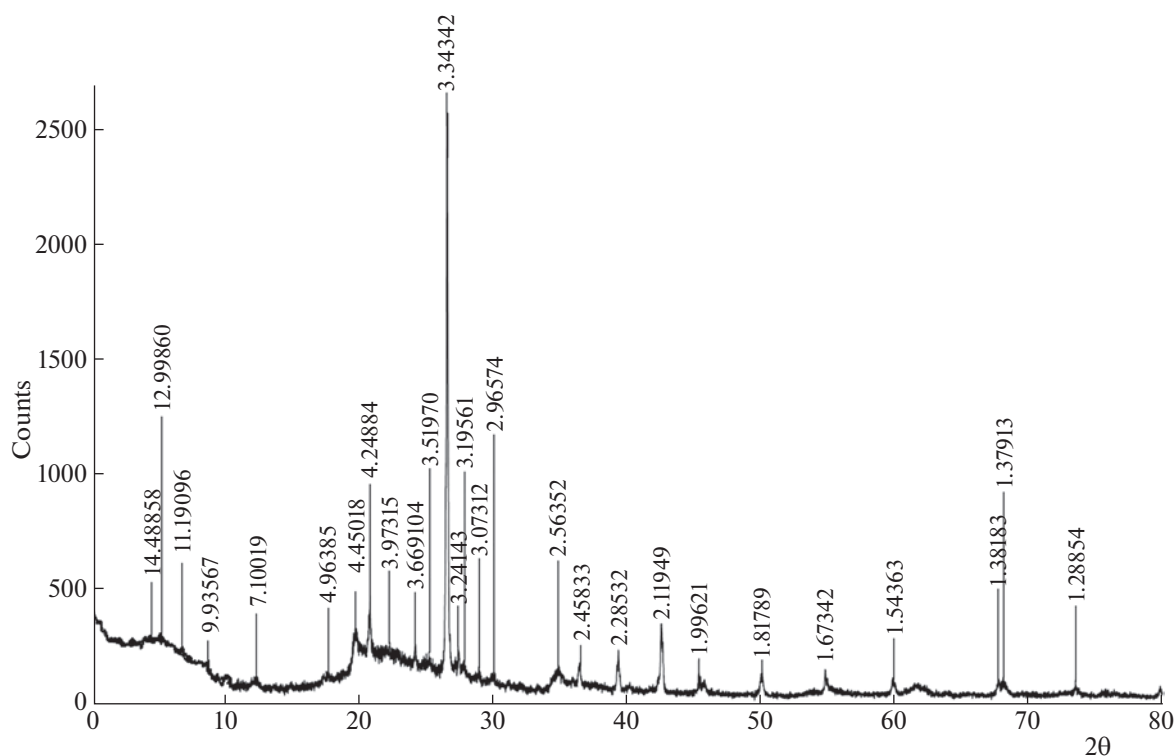


Рис. 4. Дифрактограмма образца № 1.

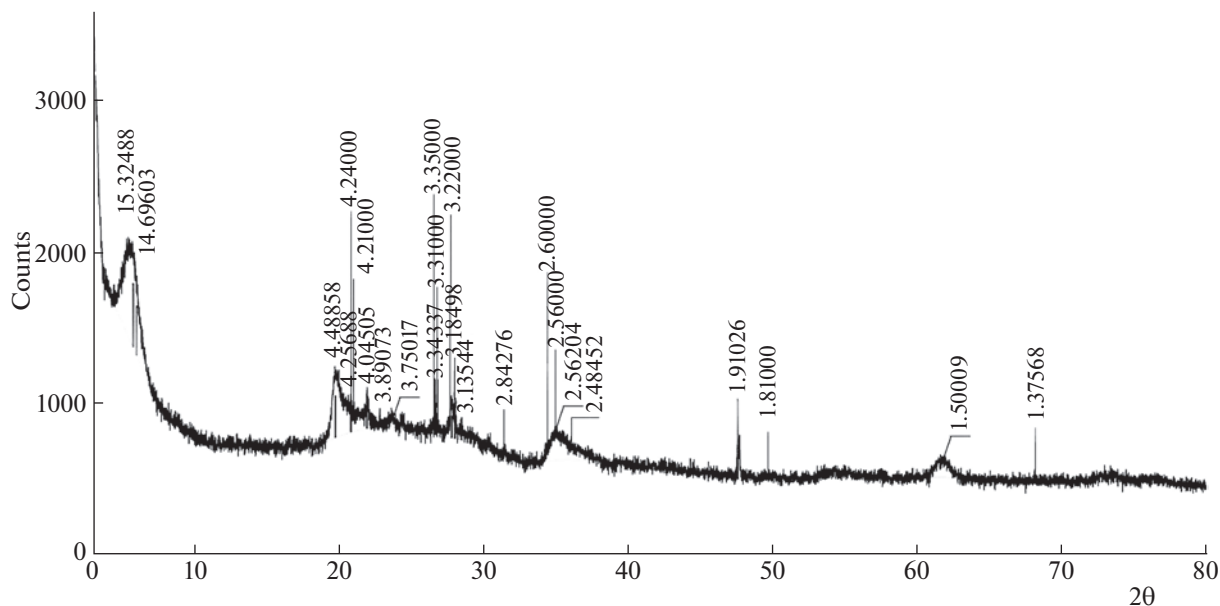


Рис. 5. Дифрактограмма образца № 2.

На дифрактограммах образцов исследуемых пород (рис. 4–7) можно довольно точно различить структурно-фазовые модификации разупорядоченного кремнезема.

На дифрактограммах образцов диатомитов (рис. 4–5) кремнезем представлен опалом-А (гало в диапазоне 2θ 18–25° с условным максимумом 4.10 Å), тогда как на дифрактограмме трепела

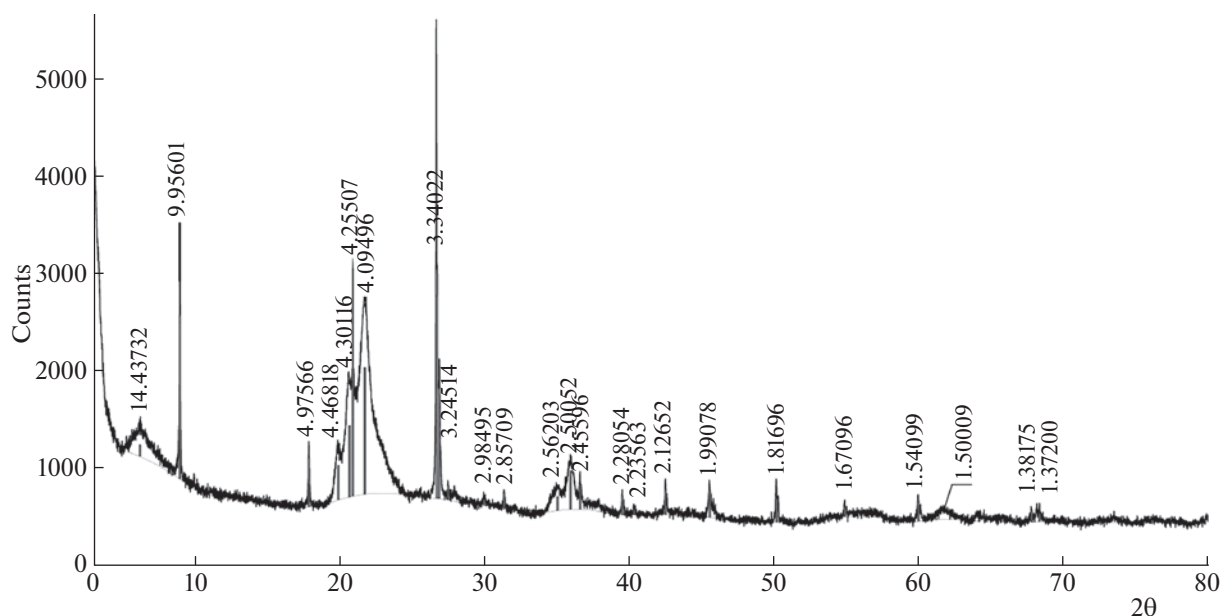


Рис. 6. Дифрактограмма образца № 3.

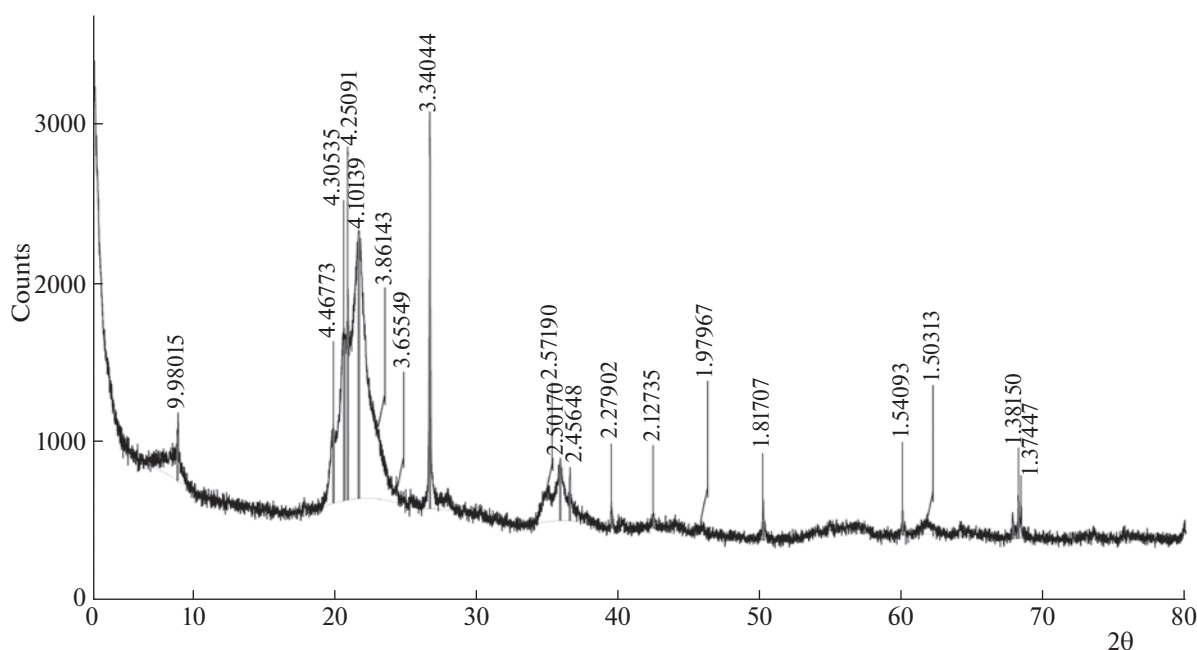


Рис. 7. Дифрактограмма образца № 4.

сметитного (рис. 6) можно выделить рефлексы, соответствующие разупорядоченному кремнезему с пиками тридимита и кристобалита, соответствующие опалу-СТ ($d \sim 4.30 \text{ \AA}$, $4.10 \text{ \AA}$, $2.50 \text{ \AA}$), а на дифрактограмме опоки (рис. 7) – рефлекс кристобалита ($4.10 \text{ \AA}$), что позволяет отнести кремнезем опоки к опалу-С.

Также кремнезем в опал-кристобалитовых породах представлен β -кварцем из песчано-алеври-

товой фракции, которому соответствуют рефлексы 4.25 , 3.34 , $2.45 \text{ \AA}$, халцедоном ($3.34 \text{ \AA}$), α -кристобалитом ($4.10 \text{ \AA}$) (табл. 5). В табл. 5 приведен минералогический состав исследуемых пород, включая суммарное содержание глинистых минералов (C_{clay}).

Были записаны ИК-спектры образцов исследуемых пород (рис. 8).

Таблица 5. Минералогический состав образцов исследуемых пород, мас. %

Минерал	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Модификации кремнезема				
Опал-А	55.0–58.0	20.0–22.0	—	—
ОКТ-фаза	—	—	45.0–61.0	66.0–69.0
β-кварц	6.0–7.0	—	4.0–8.0	5.0–6.0
Халцедон	—	0.5–1.0	1.0–3.0	3.0–4.0
α-Кристобалит	—	2.0–4.0	2.0–3.0	<3.0
Глинистые минералы				
Монтмориллонит	18.5–1.0	23.0–42.0	23.0–37.0	8.0–12.0
Нонтронит	—	18.0–25.0	—	—
Каолинит	3.5–4.0	—	—	—
Галлуазит	—	—	—	—
Иллит	>0.5	—	—	16.0–17.0
Мусковит	2.5–4.0	—	8.0–9.0	—
Глауконит	0.5–1.0	—	—	—
C_{clay}	24.0–30.5	48.1–55.7	23.0–37.0	20.0–21.0
Полевые шпаты				
Калиевый полевой шпат	—	5.0–7.0	—	—
Микроклин	2.5–3.0	—	—	следы
Альбит	—	3.0–5.0	—	—
Минералы железа, кальция, титана				
Гётит	—	—	2.0–3.0	—
Кальцит	1.0–2.0	—	—	—
Рутил	1.5–2.5	—	0–1.0	следы

На рис. 9 можно отметить, что диффузионные полосы, согласно данным работы [21], относящиеся к аморфному кремнезему: 468, 804, 1098 см^{-1} , для кремнезема диатомита образца № 2 менее выражены, чем для кремнезема диатомита образца № 1.

Также для образца трепела № 3 и образца опок № 4 можно отметить более высокую интенсивность указанных частот (рис. 9), чем для образцов диатомитов № 1 и № 2.

Была проанализирована зависимость содержания аморфного кремнезема ($C_{\text{SiO}_2\text{am}}$) в исследуемых породах от величин поглощения ИК-излучения для частот 468 см^{-1} ($I/I_{0\ 468\ \text{см}^{-1}}$), 804 см^{-1} ($I/I_{0\ 804\ \text{см}^{-1}}$), 1098 см^{-1} ($I/I_{0\ 1098\ \text{см}^{-1}}$), соответству-

ющих аморфному кремнезему исследуемых пород, для чего рассчитывали коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии ($R^2 = 0.945$) (табл. 6).

Таблица 6. Коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии $C_{\text{SiO}_2\text{am}} - I/I_{0\ 468\ \text{см}^{-1}} - I/I_{0\ 804\ \text{см}^{-1}} - I/I_{0\ 1098\ \text{см}^{-1}}$

$C_{\text{SiO}_2\text{am}}$, мас. %	$I/I_{0\ 468\ \text{см}^{-1}}$, отн. ед.	$I/I_{0\ 804\ \text{см}^{-1}}$, отн. ед.	$I/I_{0\ 1098\ \text{см}^{-1}}$, отн. ед.
b_0	b_1	b_2	b_3
33.90	658.67	–621.69	–330.13

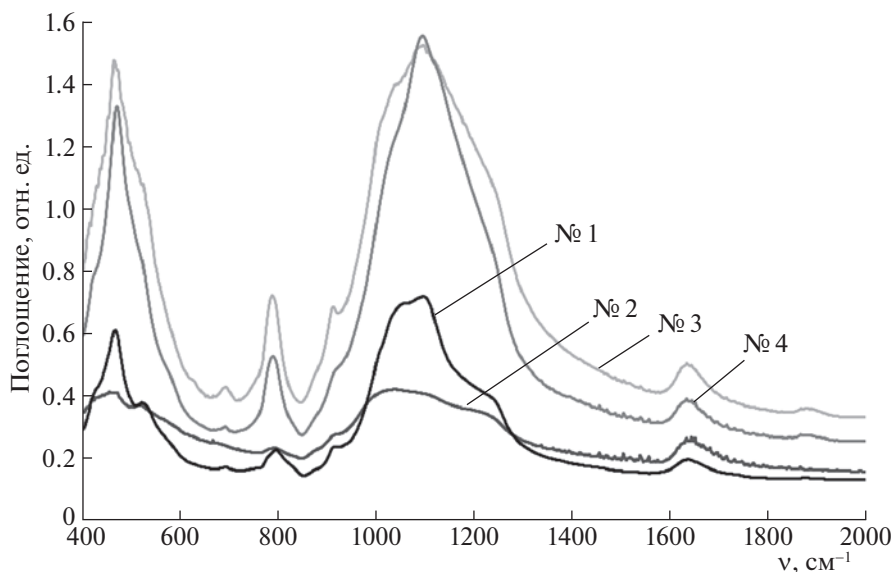


Рис. 8. ИК-спектры исследуемых пород.

Анализ данных, приведенных в табл. 6, показывает, что использование значений величин поглощения ИК-излучения для частот, соответствующих аморфному кремнезему исследуемых пород, позволяет определить содержание аморфного кремнезема в опал-кристобалитовых породах, при этом анализ значений полученных коэффициентов уравнения множественной линейной регрессии, приведенных в табл. 6, позволяет сделать вывод, что повышение содержания аморфного кремнезема в опал-кристобалитовой породе ведет к увеличению значения величины поглощения ИК-излучения для частоты 468 см^{-1} и уменьшению значений величины поглощения ИК-излучения для частот 804 см^{-1} и 1098 см^{-1} .

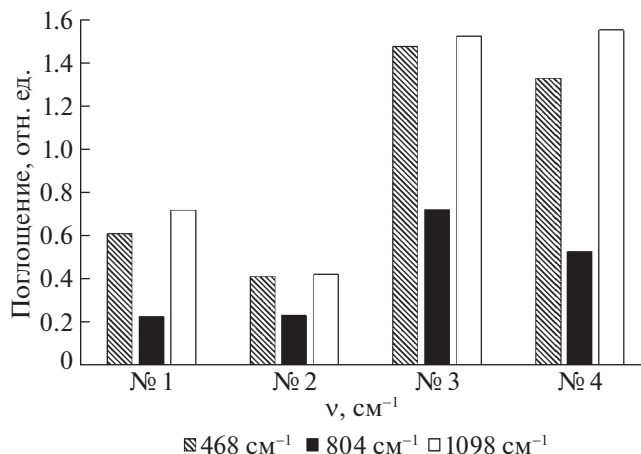


Рис. 9. Поглощение ИК-излучения для группы частот, соответствующих аморфному кремнезему образцов исследуемых пород, отн. ед.

Так как аморфный кремнезем и глинистые минералы вносят вклад в заряд поверхности опал-кристобалитовых пород, а, следовательно, влияют на величину адсорбции органических соединений катионного и анионного типа на указанных породах, было изучено влияние аморфного кремнезема и глинистых минералов на адсорбцию полярных органических соединений на образцах исследуемых пород.

Для начала был определен $\text{pH}_{10\% \text{ susp}}$ для каждого образца исследуемых пород (табл. 7).

При определении $\text{pH}_{10\% \text{ susp}}$ опал-кристобалитовых пород в первую очередь рассматривается равновесие потенциалопределяющих ионов, в данном случае, H^+/OH^- . Так как кремнезем при растворении в воде образует монокремниевую кислоту, более низкое значение $\text{pH}_{10\% \text{ susp}}$ породы должно обуславливать более высокое содержание в ней аморфного кремнезема. Такую тенденцию подтверждает рассчитанный для значений $\text{pH}_{10\% \text{ susp}}$ и $C_{\text{SiO}_2 \text{ am}}$ образцов исследуемых пород коэффициент корреляции Пирсона ($r = -0.499 \pm 0.028$, $p < 0.02$, $N = 20$).

Для образцов исследуемых пород методом потенциометрического титрования в присутствии фонового электролита (1М KCl) определяли pH_{PZC} (табл. 7). Анализ данных, приведенных в табл. 7, показывает, что смещение значения pH_{PZC} в кислую область по сравнению с $\text{pH}_{10\% \text{ susp}}$ предположительно обусловлено адсорбцией катионов фонового электролита, что может быть связано с повышенным содержанием аморфного кремнезема, особенно в образцах № 1, 3 и 4 (рис. 10).

Полученные значения pH_{PZC} точки нулевого заряда согласуются со значениями, полученными для различных диатомитов в работах [4, 5, 29]: 4.0 [4], 5.6–5.8 [5], 5.4 [29], при условии использования в качестве фонового электролита раствора хлорида калия.

Для оценки влияния содержания кремния (C_{Si}), алюминия (C_{Al}) и суммарного содержания щелочных и щелочноземельных металлов на значение pH_{PZC} рассчитывали коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии ($R^2 = 0.985$) (табл. 8).

Анализ значений полученных коэффициентов (табл. 8) позволяет сделать вывод, что для исследуемых пород более высокое значение pH_{PZC} связано с более низким значением содержания в них кремния и алюминия и с более высоким суммарным содержанием щелочных и щелочноземельных металлов.

Была изучена величина предельной адсорбции полярных органических соединений на примере катионного красителя — метиленового синего ($a_m MB$) и анионного ксантенового флуоресцентного красителя — эозина Н ($a_m EY$) из водных растворов на образцах исследуемых пород (табл. 9).

Анализ данных, приведенных в табл. 9, показывает, что для образца диатомита № 1, трепела (№ 3) и опоки (№ 4) адсорбция полярных катионных и анионных органических соединений практически одинаково высока, тогда как для образца диатомита № 2 величина адсорбции катионного красителя в 6 раз превышает величину адсорбции анионного красителя. Можно отметить, что, согласно данным табл. 5, содержание аморфного кремнезема в образце диатомита № 2 значительно

Таблица 7. $pH_{10\% \text{ susp}}$ и pH_{PZC} образцов исследуемых пород

Параметры	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
$pH_{10\% \text{ susp}}$	4.0–4.1	7.6–7.8	5.4–5.5	6.2–6.3
pH_{PZC}	2.9–3.0	6.5–6.6	3.5–3.6	4.2–4.3

Таблица 8. Коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии $pH_{PZC} - C_{Si} - C_{Al} - C_{alk}$

pH_{PZC}	C_{Si} , мас. %	C_{Al} , мас. %	C_{alk} , мас. %
b_0	b_1	b_2	b_3
6.74	–0.07	–0.45	0.54

но меньше (20.0–22.0 мас. %), чем в остальных образцах.

Для оценки влияния содержания аморфного кремнезема и глинистых минералов в породах на величину адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах пород рассчитывали коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии ($R^2 = 0.751$) (табл. 10).

Рассчитанные коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии (табл. 10) свидетельствуют о том, что величина адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах опал-кristобалитовых пород возрастает при снижении содержания аморфного кремнезема и повышении суммарного содержания глинистых минералов в породах.

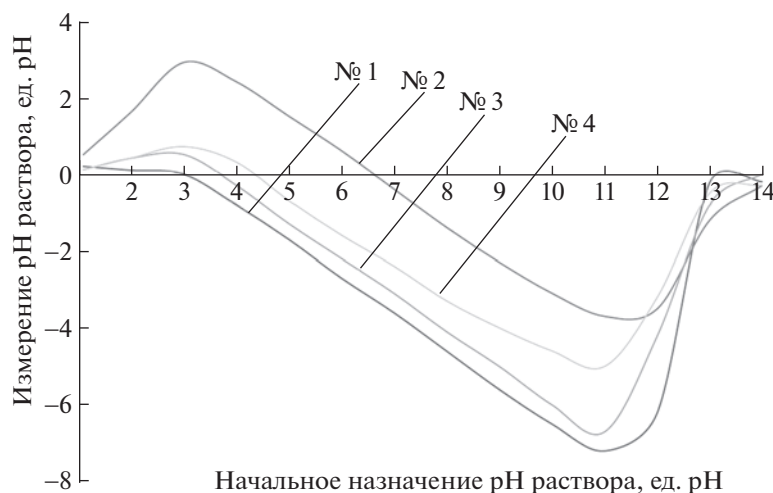


Рис. 10. Изменение pH раствора при добавлении его к образцу исследуемой породы от начального значения pH раствора (фоновый электролит 1M KCl).

Таблица 9. Величина предельной адсорбции катионного (метиленового синего) и анионного (эозина Н) красителей на образцах исследуемых пород, мг/г

Образец	a_m MB	a_m EY
№ 1	55.00 ± 1.33	47.00 ± 1.50
№ 2	67.50 ± 1.50	11.00 ± 1.50
№ 3	51.00 ± 0.50	47.00 ± 1.50
№ 4	33.00 ± 3.00	32.00 ± 1.50

Таблица 10. Коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии a_m MB – $C_{SiO_2a_m}$ – C_{clay}

a_m MB, мг/г	$C_{SiO_2a_m}$, мас. %	C_{clay} , мас. %
b_0	b_1	b_2
61.03	–0.40	0.32

Таблица 11. Коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии a_m EY – $C_{SiO_2a_m}$ – C_{clay}

a_m EY, мг/г	$C_{SiO_2a_m}$, мас. %	C_{clay} , мас. %
b_0	b_1	b_2
47.47	0.16	–0.69

Для оценки влияния аморфного кремнезема и глинистых минералов на величину адсорбции эозина Н на исследуемых образцах пород рассчитывали коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии (табл. 11) ($R^2 = 0.590$).

Рассчитанные коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии (табл. 11) свидетельствуют о том, что величина адсорбции эозина Н на образцах исследуемых опал-кristобалитовых пород возрастает при повышении содержания в них аморфного кремнезема и снижении суммарного содержания глинистых минералов.

Это подтверждает выдвинутое ранее предположение о том, что аморфный кремнезем в составе опал-кristобалитовых пород способствует адсорбции анионных органических соединений, а глинистые минералы – адсорбции катионных органических соединений на опал-кristобалитовых породах.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования результатов ИК-спектроскопии для достаточно

точного определения содержания аморфного кремнезема в опал-кristобалитовых породах.

2. Обнаружено, что для опал-кristобалитовых пород более высокое значение точки нулевого заряда связано с более низким содержанием в них кремния и алюминия и с более высоким суммарным содержанием щелочных и щелочноземельных металлов.

3. Установлено, что величина адсорбции метиленового синего на образцах исследуемых опал-кristобалитовых пород возрастает при снижении содержания аморфного кремнезема и повышении суммарного содержания глинистых минералов в породах.

4. Установлено, что величина адсорбции эозина Н на образцах исследуемых опал-кristобалитовых пород возрастает при повышении содержания в них аморфного кремнезема и снижении суммарного содержания глинистых минералов.

5. Установлено, что содержащиеся в составе опал-кristобалитовых пород аморфный кремнезем и глинистые минералы определяют величину адсорбции полярных органических соединений на указанных породах.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт” при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2023-370 от 22.02.2023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bello O.S., Olusegun O.A., Njoku V.O. // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia. 2013. V. 27. № 2. P. 191. <https://doi.org/10.4314/bcse.v27i2.4>
2. Корчагина Е.В., Пискунова М.Ю., Рыженкова А.В., Нистратов А.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 11 (234). С. 59. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_44703784_68202493.pdf Дата обращения: 20.03.2023.
3. Дабизжа О.Н., Номоконова Т.С. // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов. Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции. Чита: Забайкальский государственный университет, 2018. С. 172. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_36787056_13750131.pdf Дата обращения: 05.01.2023.
4. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J. et al // J. of Environmental Management. 2003. V. 69. № 3. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005>
5. Shawabkeh R.A., Tutunji M.F. // Applied Clay Science. 2003. V. 24. № 1–2. P. 111. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00154-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00154-6)
6. Zhaolun W., Yuxiang Y., Xuping Q. et al // Environmental Chemistry Letters. 2005. V. 3. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1007/s10311-005-0109-8>

7. *Badii K., Ardejani F.D., Saberi M.A. et al* // Indian J. of Chemical Technology. 2010. V. 17. P. 7. URL: <http://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/7270/1/IJCT%2017%281%29%207-16.pdf>. Дата обращения: 05.01.2023.
8. *Erdem E., Çölgeçen G., Donat R.* // J. of Colloid and Interface Science. 2005. V. 282. № 2. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.166>
9. *Kubritskaya T., Radzilevici T.* // Conferința “Materials Science and Condensed Matter Physics”, 8-th Edition. Chișinău: Moldova, 2016. P. 326. URL: https://ibn.id-si.md/sites/default/files/imag_file/326-326_1.pdf. Дата обращения: 05.01.2023.
10. *ALZaydien A.S.* // American J. of Applied Sciences. 2009. V. 6. № 6. P. 1047. URL: <https://thesci-pub.com/pdf/ajassp.2009.1047.1058.pdf> Дата обращения: 05.01.2023.
11. *Kul A.R., Aldemir A., Koyuncu H.* // Desalination Water Treat. 2021. V. 229. P. 384. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27381>
12. *da Silva Filho S.H., Vinaches P., Silva H.L. et al* // SN Appl. Sci. 2019. V. 1. № 11. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1541-x>
13. *Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.A., Allen S.J. et al* // Water Research. 2005. V. 39. № 5. P. 922. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.008>
14. *Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N. et al* // J. of Hazardous Materials. 2009. V. 165. № 1–3. P. 589. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.018>
15. *Lin J.X., Zhan S.L., Fang M.H. et al* // J. of Porous Materials. 2007. V. 14. № 4. P. 449. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9039-5>
16. *Sriram G., Kigga M., Uthappa U.T. et al.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2020. V. 282. P. 102198. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102198>
17. *Song X., Li C., Chai Z. et al* // Science of the Total Environment. 2021. V. 765. P. 142711. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142711>
18. *Medjdoubi Z., Hachemaoui M., Boukoussa B. et al* // Materials Research Express. 2019. V. 6. № 8. P. 085544. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2732>
19. *Смирнов П.В.* // Изв. Томского политех. университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 9. С. 6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/fazovye-perehody-kremnezema-v-opal-kristobalitovyh-porodah-kak-faktor-kachestva-kremnistogo-syrya>. Дата обращения: 05.01.2023.
20. *Ильичёва О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З.* // “Минералогические перспективы”: материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 51. URL: https://geo.komisc.ru/science_results/scientific-publication/proceedingofmeetings/meetings/2011-2/130-min-pers2011/file Дата обращения: 05.01.2023.
21. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. Москва: Изд-во МГУ, 1977. С. 175. URL: <https://www.geokniga.org/books/5853>. Дата обращения: 05.01.2023.
22. *Плюснина И.И.* // Докл. АН. 1978. Т. 240. № 4. С. 839. URL: <http://www.mathnet.ru/links/b4e2296a56427b891a4e5d54871084f9/dan41769.pdf>. Дата обращения: 05.01.2023.
23. *Плюснина И.И.* // Новые данные о минералах СССР. 1983. Вып. 31. С. 97. URL: http://repository.geologyscience.ru/bitstream/handle/123456789/31356/NDM_1983_31_Plyusnina.pdf. Дата обращения: 05.01.2023.
24. *Плюснина И.И.* // Докл. АН. 1979. Т. 246. № 3. С. 606. URL: <http://www.mathnet.ru/links/6a26249d51297186e190482bd60160fb/dan42729.pdf>. Дата обращения: 05.01.2023.
25. *Убаськина Ю.А., Фетюхина Е.Г., Коростелева Ю.А.* // Вестн. Белгородского гос. технологич. университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 5. С. 140. URL: <http://dspace.bstu.ru/jspui/handle/123456789/2375> Дата обращения: 05.01.2023.
26. *Duc M., Gaboriaud F., Thomas F.* // J. of Colloid and Interface Science. 2005. V. 289. № 1. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.060>
27. *Bergaya F., Lagaly G.* General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In book: Handbook of Clay Science. Oxford: Elsevier Science, 2006. V. 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)
28. *Parks G.A.* // Chemical Reviews. 1965. V. 65. № 2. P. 177. <https://doi.org/10.1021/cr60234a002>
29. *Лисин С.А.* Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ, 2004. С. 144.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 547.828.1

1,3-ДИМЕТИЛ-2-ФЕНИЛ-1Н-БЕНЗО[d]ИМИДАЗОЛИЙ ИОДИД – ПРЕДСТАВИТЕЛЬ НОВОГО КЛАССА В СЕМЕЙСТВЕ БЕЗМЕТАЛЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

© 2023 г. А. В. Долганов^{а,*}, Л. А. Климаева^а, С. Г. Кострюков^а, Д. Б. Чугунов^а, А. Д. Юдина^а,
А. Ш. Козлов^а, А. С. Загороднова^а, А. В. Танкова^а, В. О. Жирнова^а, О. В. Тарасова^а, А. В. Князев^б

^аФГБОУ ВО “Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва”,
Саранск, Россия

^бНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступила в редакцию 02.01.2023 г.

После доработки 02.01.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Изучены электрохимические свойства и электрокаталитическая активность представителя нового класса органических безметалльных электрокатализаторов в реакции получения молекулярного водорода – 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолий-3 иодида (I) в присутствии различных по силе кислот (метансульфоновая кислота ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), хлорная кислота (HClO_4) и трифторуксусная кислота (CF_3COOH)). Показано, что эффективность электрокаталитического процесса сильно зависит от pK_a используемых кислот. С использованием метода газовой хроматографии и препаративного электролиза проведенных при потенциалах полуволн в случае всех кислот показало, что во всех случаях регистрируется образование молекулярного водорода с высокими фарадеевскими выходами. В присутствии всех кислот, поведение каталитической волны на ЦВА (циклическая вольтамперограмма), при различных соотношениях концентраций кислоты и катализатора типично для протекания процесса по гомогенному механизму. Методом функционала плотности (DFT) изучен механизм протекающего процесса, выявлены его основные интермедиаты, показано, что стадия протонирования электрохимически генерированных радикалов по С-2 атому углерода соединения I, с образованием С-протонированного катион-радикала – является ключевой в протекании электрокаталитического процесса выделения водорода HER-процесса (Hydrogen Evolution Reaction).

Ключевые слова: молекулярный водород, безметалльные катализаторы, бензимидазол

DOI: 10.31857/S0044453723090042, **EDN:** XJKECC

Помимо широкого применения в различных отраслях промышленности – химическом производстве, нефтепереработке, металлургии – молекулярный водород по праву рассматривается в качестве экологически чистого топлива будущего [1]. Вопрос стремительно растущих потребностей населения в электроэнергии и обеспечения экологической устойчивости может быть решен с помощью производства водорода путем электролиза воды в купе с использованием возобновляемых источников энергии, таких как энергия ветра и солнца [2, 3].

В этой связи, задача поиска альтернативных высокоэффективных электрокаталитических систем, способных заменить платину, до настоящего времени остается актуальной. В состав абсо-

лютного большинства среди разработанных как гомогенных, так и гетерогенных электрокатализаторов для HER, входят переходные металлы, например, Cu [4, 5], Mo [6], Ni [7], Co [8], Fe [9]. Безметалльные каталитические системы на основе органических соединений в настоящее время встречаются редко [10], однако их потенциал недооценен. Катализаторы на “органических платформах” могут обеспечить превосходную синтетическую гибкость, широкую вариабельность потенциалов электрокаталитического процесса и большую химическую стабильность. Ранее было исследовано новое семейство безметалльных “органических платформ” для процесса получения молекулярного водорода на основе производных акридина и пиридина [11–15]. Выявлены основ-

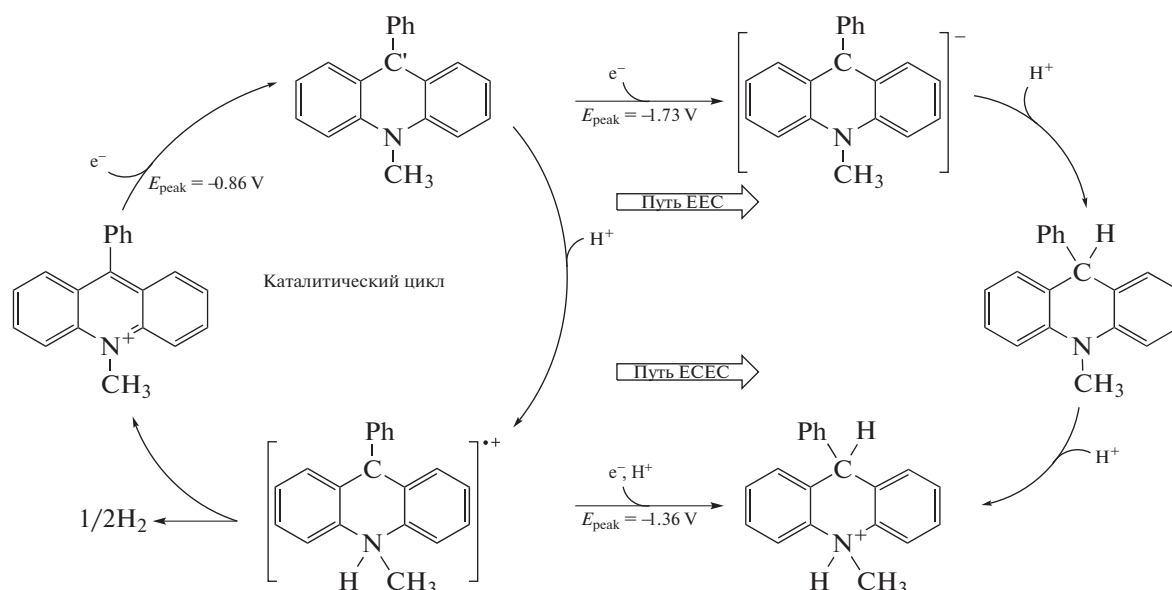


Рис. 1. Механизм электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии PhAcrl.

ные интермедиаты электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода в присутствии безметалльных органических каталитических систем на основе гетероциклических соединений, позволили определить основные пути рационального дизайна структуры катализаторов нового поколения (новых классов соединений) и “тюнинг” катализаторов уже проявивших свои каталитические свойства [16–22]. Например, варьирование значения редокс-потенциала, путем варьирования природы заместителя у четырех атомов углерода в 2,4,6-трифенилпиридинах позволяет “настраивать” заданное значение редокс-потенциала, а варьирование заместителей у атома азота позволит настраивать основность каталитического центра [16–18]. Для металлокомплексов раздельное варьирование ключевых параметров катализатора — невозможно, это часто приводит к получению эффективных каталитических систем с низким потенциалом их дальнейшего использования.

Еще одним эффективным инструментом поиска потенциальных катализаторов для процесса образования молекулярного водорода, способно-

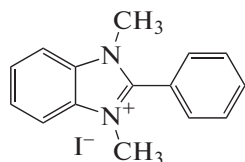


Схема 1. Структурная формула иодида 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолия-3.

го “наводить мосты” между различными классами органических соединений, является поиск молекул способных катализировать процесс по уже известным механизмам и образовывать схожие по энергии и структуре основные, ключевые интермедиаты. Например, механизм электрокаталитического процесса образования молекулярного водорода, в присутствии 9-фенил-N-метилакридиний йодида, по своей сути аналогичен классическому гомолитическому механизму восстановления протона в присутствии электрокатализаторов на основе переходных металлов [17]. Он включает одноэлектронное восстановление катализатора с последующим его протонированием и бимолекулярной реакцией между двумя протонированными частицами, сопровождающейся элиминированием водорода (рис. 1) [17, 18].

Основываясь на вышеописанной стратегии поиска катализаторов, мы предложили, что под все требования подходит – широко известное производное бензимидазола – 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолий-3 иодид (схема 1).

В представленной статье впервые приводятся данные по электрохимическим свойствам и электрокаталитической активности в реакции образования молекулярного водорода, представителя нового класса в семействе безметалльных органических катализаторов на основе замещенной соли бензимидазола — иодида 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолия-3 (соединение I) (схема 1).

Представленные результаты открывают большое поле для поиска и исследования электрокаталитической активности и у других классов гете-

роциклических соединений, что позволит разрабатывать эффективные каталитические системы нового поколения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **I** получено по известным методам, температура плавления и спектральные характеристики совпадают с литературными данными. [23]

Электрохимические измерения. Электрохимические свойства были изучены методом циклической вольтамперометрии в специальной трехэлектродной ячейке (ЦВА) с помощью цифрового потенциостата-гальваностата CorrTest CS300 (Китай), подключенного к персональному компьютеру. Объем раствора составлял 10 мл, в качестве растворителя использовали ацетонитрил и 0.1 М $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ как фоновый электролит. В качестве рабочего электрода использовали стеклоглеродный электрод (СУ) ($S = 0.07065 \text{ см}^2$), который тщательно очищали и полировали после каждого измерения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, электрода сравнения — стандартный Ag/AgCl-электрод. Внутренним стандартом использовался ферроцен: $E^0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.31 \text{ В}$ (Ag/AgCl в ацетонитриле). Растворы деаэрировали аргоном перед каждым измерением.

При проведении потенциостатического электролиза использовали раствор, содержащий 1 мМ исследуемой соли, 150 мМ хлорной кислоты и 0.1 М $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$. Электролиз проводили в течение часа при потенциале $E = -1.4 \text{ В}$ (Fc^+/Fc). Рабочим электродом был графитовый стержень с площадью поверхности $S = 0.125 \text{ см}^2$. Присутствие молекулярного водорода в газовой смеси подтверждено газохроматографическим анализом.

Газохроматографический анализ. Качественный и количественный анализ газовой смеси проводили при помощи газового хроматографа Кристалл 2000М. Была использована колонка из нержавеющей стали длиной 30 м с внутренним диаметром 250 мкм при 120°C для детектора и при 80°C для печи. В качестве газа-носителя использовался аргон со скоростью потока 40 мл/мин. Время удерживания газообразного водорода 2.48 мин.

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводились методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [24] и стандартного базисного набора 6-31G [25] из пакета прикладных программ Firefly [26]. Полная оптимизация молекулярной геометрии проводилась без каких-либо ограничений по симметрии с учетом влияния растворителя (ацетонитрила) в рамках модели поляризованного

континуума РСМ, в которой полость, содержащая растворенную частицу, строится из совокупности пересекающихся атомных сфер определенного радиуса. Внутри полости диэлектрическая проницаемость такая же, как в вакууме, снаружи она принимает значение растворителя [Groanvsky A.A., Firefly version 8.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>]. Данные для учета растворителя: диэлектрическая проницаемость, радиус молекулы взяты с сайта <https://www.scm.com/doc/ADF/Input/COSMO.html>. Для подтверждения достижения истинного минимума в ходе оптимизации геометрии рассчитывались частоты нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот в колебательном спектре оптимизированной структуры означает, что полученная структура отвечает минимуму на полной поверхности потенциальной энергии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно на вольтамперограмме, в катодной области отмечается образование необратимой одноэлектронной волны при потенциале $E = -1.4 \text{ В}$, соответствующей редокс-переходу катион-радикал (рис. 2). В анодной области электрохимическая активность не наблюдается.

Для изучения каталитической активности 1,3-диметил-2-фенил-1Н-бензо[d]имидазолий-3 иодида, в качестве источника H^+ были использованы кислоты с различными значениями рК: хлорная ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{ HClO}_4 = 2.1$, метансульфоновая ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{ CH}_3\text{SO}_3\text{H} = 8.7$, трифторуксусная ($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CN}) \text{ CF}_3\text{COOH} = 10.6$ [27].

Добавление кислот в раствор, содержащий соединение **I**, приводит к существенному изменению цва-картины, причем электрокаталитическое поведение соединения **I** в присутствии всех кислот имеет схожий вид: во всех случаях наблюдается цва-картина типичная для протекания электрокаталитического процесса по гомогенному механизму (рис. 2) [28, 29]. Во всех случаях ток прямого процесса возрастает, причем, при низких значениях концентраций кислот до пяти эквивалентов, происходит анодный сдвиг потенциала каталитического процесса, тогда как при добавлении более 5 эквивалентов кислот, приводит к сдвигу значений потенциала в катодную область [30]. Кроме того, на всех цва-кривых отсутствует характеристичное для протекания каталитического процесса (в котором лимитированной стадией выступает диффузия субстрата к поверхности электрода) плато даже при высоких скоростях развертки потенциала равной, что указывает на протекания быстрого электрокаталитического процесса.

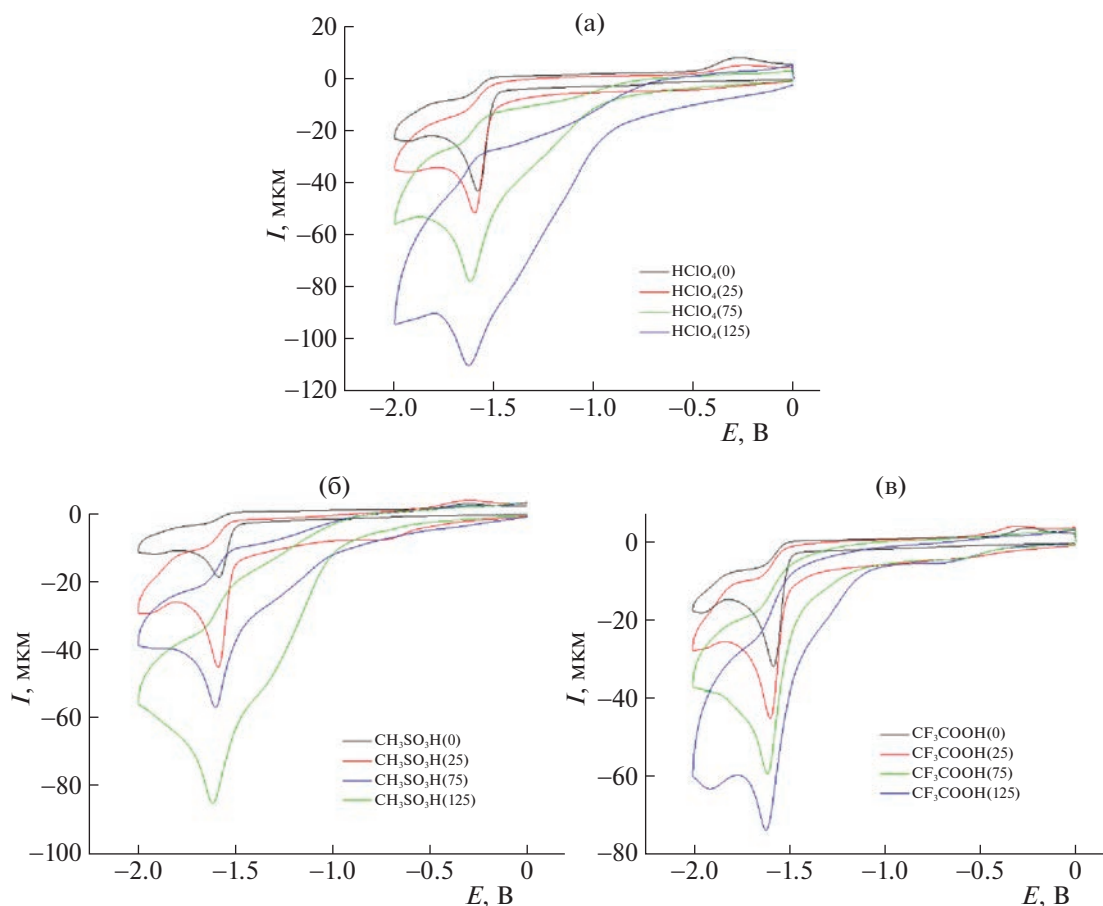


Рис. 2. Вольтамперограммы исследуемого соединения в присутствии хлорной (а), метансульфоновой (б) и трифторуксусной (в) кислот (СУ, 100 мВ/с, CH_3CN , 0.1 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{aq}}$).

Как видно из рис. 2, значения токов при добавлении одинаковых количеств кислот отличаются, наиболее эффективно (максимальный рост тока) каталитический процесс протекает при использовании хлорной, затем метансульфоновой и затем трифторуксусной кислот. Для доказательства образования молекулярного водорода был проведен одночасовой препаративный электролиз ацетонитрильного раствора катализатора ($C = 10^{-6}$ моль) при потенциалах полуволн ($E_{\text{electrol}}(\text{HClO}_4) = -0.89$ В, $E_{\text{electrol}}(\text{MsOH}) = -0.89$ В, $E_{\text{electrol}}(\text{CF}_3\text{COOH}) = -0.89$ В) в зависимости от используемой кислоты, при концентрациях кислот (100 мМ) с последующим газохроматографическим детектированием. Показано, что во всех случаях обнаруживается молекулярный водород, только в случае HClO_4 фарадеевский выход составил 83%, в случае MsOH – 81%, а в случае CF_3COOH 78%. Количество электричества в час составило 19.1 С, 16.8 С и 15.3 С, что составляет 8.05×10^{-5} моль H_2 ; 6.40×10^{-5} моль H_2 и 4.55×10^{-5} моль H_2 соответственно для HClO_4 ,

MsOH , CH_3COOH соответственно. Однако, проведение “холостых” электролизов при тех же значениях потенциалов в присутствии тех же концентраций кислот, но в отсутствии катализатора с газохроматографическим анализом газовой смеси показало, что количество электричества в час составило 7.1 С, 5.32 С и 3.88 С, для HClO_4 , MsOH , CF_3COOH соответственно. На основе полученных данных можно предположить, что детектированные значения по выходам молекулярного водорода являются суммой от электрокаталитического процесса и прямого процесса восстановления кислот при потенциалах электролиза. В этой связи, мы не можем достоверно определить значения TOF и TON для данных процессов, ввиду большого вклада от прямого процесса восстановления кислот, вследствие их высокого значения перенапряжения [19].

Одним из критериев эффективности электрокаталитического процесса, позволяющим в некоторых случаях оценить его эффективность внутри ряда, является подход, связанный с нахождением отношения $i_{\text{cat}}/i_{\text{p}}$ [11]. Используя полученные

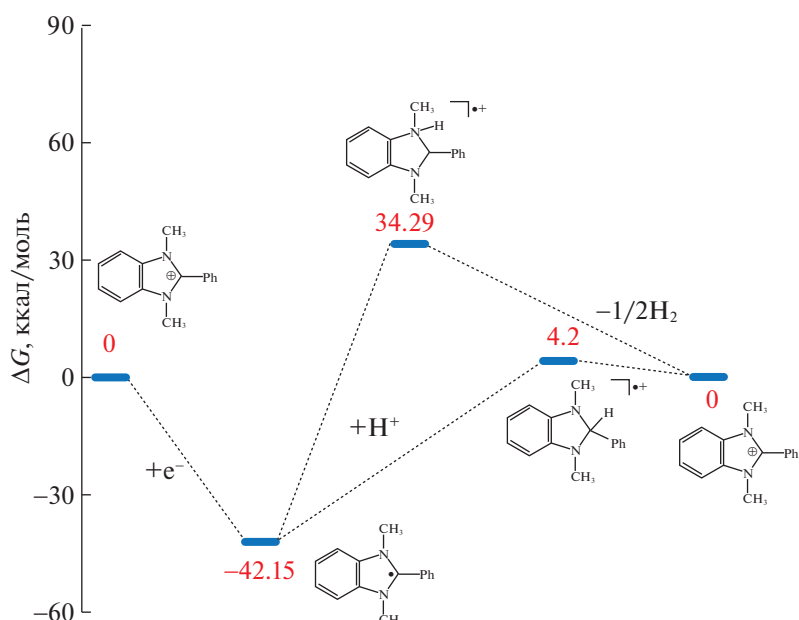


Рис. 3. Энергетический профиль реакции выделения водорода, в присутствии катализатора соединения **I**. Изменения свободной энергии указаны в ккал/моль.

данные, возможно рассчитать константу скорости реакции (k_{obs}) по следующей формуле:

$$\frac{i_{\text{cat}}}{i_p} = \frac{2}{0.4463} \sqrt{\frac{RTk_{\text{obs}}}{Fv}}, \quad (1)$$

где v — скорость развертки потенциала, n — число электронов, участвующих в реакции (в случае реакции образования водорода $n = 2$), R — универсальная газовая постоянная, T — температура, F — постоянная Фарадея.

Однако, как видно из рис. 2, мы не можем точно рассчитать данное отношение, в связи с завышенными значениями i_p , по причине описанной выше. Для этого при концентрациях кислоты в системе менее, чем 10 эквивалентов (относительно катализатора), каталитический ток растет пропорционально концентрации кислоты.

В последующих работах нами будут подобраны источники протонов обладающих низкими значениями перенапряжения и изучены их эффективность в реакции образования молекулярного водорода.

Несмотря на невозможность точно определить термодинамические параметры процесса, механизм протекающего процесса хорошо укладывается в рамки классического гомогенного пути образования молекулярного водорода. С целью подтверждения механизма реакции и нахождения энергетических характеристик электрокаталитического процесса были проведены квантово-химические расчеты с метода DFT в базисе B3LYP/6-31+G; колебательные частоты подтвер-

дили, что все структуры являются энергетически минимумами. На рис. 3 показана энергетическая диаграмма электрокаталитического механизма образования молекулярного водорода в присутствии соединения **I**.

Как следует из данных, представленных на рис. 3, первый шаг электрокаталитического процесса — восстановление катиона до соответствующего радикала. Далее, интересно отметить, что процесс протонирования может протекать и по атому углерода, месту с наибольшей электронной плотностью с образованием катион-радикала, либо по атому азота (обладающему максимальной основностью) с образованием N-замещенного катион-радикала. Как видно из рис. 3, протонирование образовавшегося радикала из соединения **I**, по атому азота с образованием катион-радикального продукта имеет близкое значение к энергии, которая затрачивается при протонировании по атому азота акридинильного радикала, данный шаг протекает с затратой энергии равной 85.42 ккал/моль. Важно отметить образование изомерного катион-радикала соединения **I**, в котором протонирование радикала протекает по атому углерода, почти в два раза энергетически более выгодный путь по сравнению с протонированием радикала по атому азота, который, как было отмечено выше, обладает значительно более высокими основными свойствами. Столь неожиданный результат, вероятно, можно объяснить тем, что реакция протонирования радикала протекает с термодинамическим контролем и, как следствие этого, данная стадия не должна сильно

зависеть от pK источника H^+ . Данный факт подтверждается полученными экспериментальными данными, где изменение pK на 8.5 единицы, при переходе от хлорной к трифторуксусной кислоте, приводит к уменьшению эффективности каталитического процесса, по данным препаративного электролиза, лишь на 5%. Далее, как следует из рис. 3, образовавшийся катион-радикал, вступает в реакцию бимолекулярного восстановительного элиминирования водорода и генерированием исходного катиона — соединения I. Таким образом, на основе полученных экспериментальных и расчетных данных можно однозначно заключить, что каталитический процесс протекает по гомолитическому механизму, а протонирование радикала протекает по атому углерода и данная реакция является скоростью-лимитирующей стадией. Полученные расчетные данные хорошо согласуются с данными, полученными для $PhAcCH_3^+$, где показано, что скорость каталитического процесса лимитируется стадией протонирования радикала.

Таким образом, в статье описан новый представитель семейства безметалльных катализаторов на основе бензимидазола, который можно считать многообещающим вариантом электрокатализатора для получения водорода. Показано, что протонирование радикала генерированного из соединения I протекает по атому углерода с энергией, которая почти в два раза ниже, чем энергия скорости-лимитирующей стадии, по сравнению с катализаторами на основе акридина. Можно предположить, что путем рационального дизайна молекулярного остова исходного соединения I, можно варьировать его редокс-свойства, что должно привести к уменьшению значений перенапряжения каталитического процесса и, как следствие этого, к увеличению скорости процесса образования молекулярного водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner J.A. // Science. 2004. V. 305. P. 972. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>
2. Chisholm G., Zhao T., Cronin L. // Elsevier. 2022. P. 559. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824510-1.00015-5>
3. Armadori N., Balzani V. // ChemSusChem. 2011. V. 4. P. 21.
4. Hosseini S.R., Ghasemi S., Ghasemi S.A. // Chemistry-Select. 2019. V. 4. № 23. P. 6854–6861. <https://doi.org/10.1002/slct.201901419>
5. Belhadj H., Messaoudi Y., Khelladi M.R. et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 46. P. 20129. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.151>
6. Gao X., Deng H., Dai Q. et al. // Catalysts. 2021. V. 12. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/catal12010002>
7. Das M., Khan Z.B., Biswas A. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 45. P. 18253. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03074>
8. Zhao Y., Zhang J., Zhang W. et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35550. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.085>
9. Sun H., Xu X., Song Y. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. № 16. P. 2009779. <https://doi.org/10.1002/adfm.202009779>
10. Mairanovskii S.G. // Russian Chemical Reviews 1991. V. 60. P. 1085. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n10ABEH001131>
11. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Ivleva A.Y. et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 44. P. 27084. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.080>
12. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Moiseeva D.N. et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 22. P. 9312. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.131>
13. Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 7. P. 1229. <https://doi.org/10.1134/S1070363220070099>
14. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Pryanichnikova M.K. et al. // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. № 5. e3930. <https://doi.org/10.1002/poc.3930>
15. Dolganov A.V., Muryumina E.E., Chernyaeva O.Y. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 224. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.006>
16. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Tsebulaeva Y.V. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. P. 9559. <https://doi.org/10.20964/2016.11.24>
17. Dolganov A.V., Tarasova O.V., Balandina A.V. et al. // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. № 7. P. 938. <https://doi.org/10.1134/S1070428019070030>
18. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Yu et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy 2019. V. 44. № 39. P. 21495. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.067>
19. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N. et al. // Electrochem. Commun. 2016. V. 68. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.04.015>
20. Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostyukov S.G. et al. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 1. P. 501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.175>
21. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Tarasova O.V. et al. // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 8. P. 807. <https://doi.org/10.1134/S1023193519080056>
22. Ganz O.Yu., Klimaeva L.A., Chugunov D.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 5. P. 954. <https://doi.org/10.1134/S0036024422050120>

23. *Zhu X.-Q., Zhang M.-T., Yu A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 13. № 8. P. 2501.
<https://doi.org/10.1021/ja075523m>
24. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 45. P. 11623.
<https://doi.org/10.1021/j100096a001>
25. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // The J. of Chem. Physics 1971. V. 54. № 2. P. 724.
<https://doi.org/10.1063/1.1674902>
26. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
27. *Felton G.A.N., Glass R.S., Lichtenberger D.L. et al.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 23. P. 9181.
<https://doi.org/10.1021/ic060984e>
28. *Savéant J.-M.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 8. P. 7608.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02007>
29. *Savéant J.-M.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 7. P. 2348.
<https://doi.org/10.1021/cr068079z>
30. *Saveant J.-M.* // ChemElectroChem. 2016. V. 3. № 12. P. 1967.
<https://doi.org/10.1002/celec.201600430>