# Том 96, номер 2, 2022

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термохимические свойства дипропионата трифенилсурьмы Ph <sub>3</sub> Sb(OC(O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	
Д. В. Лякаев, А. В. Маркин, П. Е. Горюнова, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина	155
Анализ тройных взаимных систем Na <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup>   Hal <sup>-</sup> , SO <sup>2-</sup> (Hal <sup>-</sup> – F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> )	
и экспериментальное исследование системы Na <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup>   I <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
М. А. Сухаренко, И. К. Гаркушин, К. И. Керимова	159
Термодинамика образования и испарения расплавов системы теллурид алюминия—теллур	
Н. М. Бурабаева, В. Н. Володин, С. А. Требухов, А. В. Ниценко, Ф. Тулеутай	165
Теплоемкость, термодинамические функции и стеклование сополимеров бутилметакрилата с метакриловой кислотой	
В. Ф. Урьяш, С. В. Чупрова, Н. Ю. Кокурина, А. В. Маркин	173
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	
Кинетика изотермического восстановления Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> водородом в магнитном поле	
П. А. Чернавский, Г. В. Панкина	184
Кинетические уравнения физико-химических процессов с учетом влияния многочастичных эффектов в модели решеточного газа	
Ю. К. Товбин	189
Квантово-химическое изучение реакций диметилкарбоната и метиламина, протекающих по механизму "присоединения—отщепления" при катализе оксидом цинка	
А. Я. Самуилов, Я. Д. Самуилов	205
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ	
Особенности формирования гетерогенной смеси металлов при восстановлении ионов Ni(II) титаном в водных растворах	

 А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков, Е. А. Ермолаева
 215

 Термодинамические свойства растворов в системе хлорид кальция—нитрат кальция—вода
 222

 Кислотно-основные свойства витамина В<sub>1</sub> в водном растворе
 222

 Кислотно-основные свойства витамина В<sub>1</sub> в водном растворе
 228

# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Молекулярная структура и донорно-акцепторные свойства комплексов β-(2,4,7-тринитро-9-флуоренилиденамино) оксипропионовой кислоты и трифенилен-содержащих систем *Г. Н. Бондаренко, С. А. Легков, А. С. Мерекалов, О. А. Отмахова, Р. В. Тальрозе* 234

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Синтез, морфология, структура и спектральные характеристики наночастиц серебра, стабилизированных амфифильными молекулярными щетками варьируемой топологии *С. В. Валуева, М. Э. Вылегжанина, И. В. Иванов, К. А. Митусова, А. В. Якиманский* 

250

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние кислотной и щелочной активации бентонитоподобных глин на сорбционные свойства по отношению к ионам Fe <sup>3+</sup> в статических условиях <i>А. И. Везенцев, Н. А. Воловичева, С. В. Королькова, П. В. Соколовский</i>	259
Сорбция анионных красителей полиамфолитными гидрогелями на основе гидролизованного полиакриламида, модифицированного алифатическими диаминами В. А. Липин, А. Н. Евдокимов, В. Г. Алексеев, Т. А. Суставова, Ю. А. Петрова	266
Пористая структура и сорбционная способность по криптону углеродных адсорбентов из композита гидролизного лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы В. В. Самонин, Е. Д. Хрылова, Е. А. Спиридонова, М. Л. Подвязников	270
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Разделение изотопов бора методом химического обмена с использованием борной кислоты П. И. Иванов, А. В. Хорошилов	276
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ	
Особенности механизма коррозии сталей в ингибированных растворах кислот, содержащих соли железа(III)	201
<i>У. 1. Авоеев, 1. Э. Анореева</i> Титанат лития, допированный европием, как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов	281
П. Б. Корнев, Г. Л. Кулова, А. А. Кузьмина, Е. К. Гусеева, А. М. Скуноин, В. М. Климова, Е. С. Кошель	294
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Полисахаридные аэрогели как носители для фторированного тетрафенилпорфирина при получении гетерогенных фотокаталитических систем	
А. С. Конбилов, П. А. Аксенова, М. А. Савко, И. Б. Шершнев, Г. С. Зархина, А. В. Кривандин, О. В. Шаталова, А. В. Черкасова, П. С. Тимашев, А. Б. Соловьева	302
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Структурирование жидкости в системе вода-соль лантаноида или никеля-Л2ЭГФК-разбавитель	
Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина	309

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_\_ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

# ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПРОПИОНАТА ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ Ph<sub>3</sub>Sb(OC(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

# © 2022 г. Д. В. Лякаев<sup>*a*</sup>, А. В. Маркин<sup>*a*,\*</sup>, П. Е. Горюнова<sup>*a*</sup>, Н. Н. Смирнова<sup>*a*</sup>, А. В. Князев<sup>*a*</sup>, В. В. Шарутин<sup>*b*</sup>, О. К. Шарутина<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

\*e-mail: markin@calorimetry-center.ru Поступила в редакцию 31.08.2021 г. После доработки 31.08.2021 г. Принята к публикации 14.09.2021 г.

В калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического дипропионата трифенилсурьмы при T = 298.15 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания указанного вещества в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К и рассчитаны стандартные функции образования изученного соединения  $\Delta_f H^\circ$ ,  $\Delta_f G^\circ$  в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К.

*Ключевые слова:* калориметрия, энтальпия сгорания, энтальпия образования, дипропионат трифенилсурьмы

DOI: 10.31857/S0044453722020169

Сурьмаорганические соединения обладают возможностью их потенциального применения в сферах человеческой деятельности, главным образом, в области биологии и медицины [1, 2]. Органические производные сурьмы участвуют в процессах органического синтеза [3-8], деградации полимерных материалов [9], используются как абсорбенты углекислого газа [10] и фотоэлементы солнечных батарей [11]. Особый интерес к изучению органических комплексов сурьмы обусловлен высокими фунгицидными и биоцидными свойствами, а также противоокислительной, противоопухолевой, противомалярийной активностью соединений данного класса [12-20]. Так же производные сурьмы широко используются для синтеза металлсодержащих полимеров, обладающих антибактериальными свойствами [21-23], термостойкостью и радиорезистентностью [24].

Термодинамические характеристики соединений сурьмы необходимы для расчета и оптимизации технологических процессов с их участием. В работах [25–30] методами прецизионной калориметрии были определены термодинамические свойства производных пятивалентной сурьмы  $Ph_3SbX_2$ , X – органические заместители. Термохимические характеристики ( $\Delta_c U^\circ$ ,  $\Delta_c H^\circ$ ,  $\Delta_f H^\circ$ )  $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$  в литературе отсутствуют. Настоящая работа посвящена калориметрическому определению энтальпии сгорания  $\Delta_c H^\circ$ , расчету стандартной энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ$ , стандартной функции Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ$  в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К дипропионата трифенилсурьмы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца. Исследованное соединение синтезировали и идентифицировали по методике, описанной в работе [31]. Образец дипропионата трифенилсурьмы получали по реакции, протекающей в толуоле с участием дибромида трифенилсурьмы и пропионата натрия [31]. Смесь выдерживали при температуре 90°С в течение 6 ч. В результате получали бесцветные кристаллы, которые затем отфильтровывали и высушивали.

$$Ph_{3}SbBr_{2} + 2NaOC(O)C_{2}H_{5} \rightarrow$$
  
→ Ph\_{3}Sb(OC(O)C\_{2}H\_{5})\_{2} + 2NaBr. (1)

Целевой выход реакции составил 85%. Полученное соединение идентифицировали методом элементного анализа; найдено (%): Sb 24.32, C 57.65, H 5.07, для формулы  $C_{24}H_{25}O_4$ Sb рассчитано (%): Sb 24.39, C 57.71, H 5.01. Элементный анализ проводили на анализаторах "Carlo Erba CHNS-O EA



**Рис. 1.** Структура дипропионата трифенилсурьмы Ph<sub>3</sub>Sb(OC(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

1108" для углерода и водорода и на "Shimadzu EDX-720" для сурьмы.

Структуру соединения дипропионата трифенилсурьмы охарактеризовывали методами ИКспектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис. 1). ИК-спектр (v, см<sup>-1</sup>) записывали на спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в области 4000– 400 см<sup>-1</sup>: 3053, 2985, 1643 (C=O), 1576, 1479, 1435, 1368, 1236, 1184, 1072, 1022, 997, 885, 814, 740, 685, 669, 561, 455. По данным элементного и ИК-спектроскопического анализов, содержание основного вещества в изученных образцах составляло не менее 99.5 мол.%.

Рентгеноструктурный анализ проводили на четырехкружном дифрактометре Siemens P3/CP (графитовый монохроматор, Мо $K_{\alpha}$ -излучение,  $\theta/2\theta$ -сканирование). Установлено, что кристаллы моноклинные a = 9.293(4), b = 20.374(10), c = 12.273(4) Å,  $\beta = 106.25(3)^\circ$ , V = 2231(2) Å<sup>3</sup>, пр.гр.  $P2_1/n, Z = 4, \rho$ (расч.) = 1.486 г/см<sup>3</sup>.

Содержание основного вещества в образце  $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$  составляло 99.0 мол. %. Примеси не были идентифицированы, но, учитывая их количество, можно заключить, что они не влияли на значения термодинамических величин в пределах погрешностей их определения.

Аппаратура и методика измерений. Энтальпию сгорания исследуемого соединения определяли в усовершенствованном калориметре B-08MA со статической калориметрической бомбой [32]. Отметим, что калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ( $\Delta_c U = -(26454.4 \pm 2.2) \ Дж/г$ ) при взвешивании на воздухе). Энергетический эквивалент системы  $W = 14805 \pm 3 \ Дж/K$  с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0.02%.

Образец сжигали при давлении кислорода 3 ×  $\times 10^{6}$  Па в расплавленном парафине, наличие которого, с одной стороны, обеспечивало стандартный подъем температуры в опытах, с другой – создавало условия для полного окисления исходной навески. Газообразные продукты сгорания анализировали на содержание СО2, по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Методика проведения анализа газообразных продуктов сгорания приведена в работе [33]. Точность определения СО2, установленная по результатам анализа сгорания эталонной бензойной кислоты, 5 × 10<sup>-4</sup> г. Полноту сгорания определяли по отсутствию в продуктах сгорания монооксида углерода путем пропускания исследуемого газа через специальные индикаторные трубки. В пределах погрешности анализа (6  $\times$  10<sup>-6</sup> г) СО не был обнаружен. Визуальный осмотр поверхности бомбы не обнаружил никаких следов неполного сгорания вещества. После опыта проводили рентгенофазовый анализ твердых продуктов сгорания.

Для приведения измеренной величины  $\Delta_c U$  к стандартным условиям ( $\Delta_c U^\circ$ ) использовали приближенную формулу Уошберна [34, 35]:

$$\pi = \frac{0.30P}{-\Delta_{\rm c}U/a} \left[ -1 + 1.1 \left( \frac{b - 2c}{4a} \right) - \frac{2}{p} \right],\tag{2}$$

где p — начальное давление кислорода в бомбе, атм (обычно 30 атм);  $\Delta_c U$  — энергия сгорания углерода, содержащегося в сжигаемом веществе, ккал/моль; a, b, c — индексы в химической формуле сжигаемого вещества. С учетом поправки Уошберна ( $\pi$ ) и поправки, обусловленной изменением числа молей газов ( $\Delta n$ ), рассчитывали стандартные величины  $\Delta_c U^\circ$  и  $\Delta_c H^\circ$  для реакции сгорания исследуемого вещества. По полученным значениям  $\Delta_c H^\circ$  рассчитывали энтальпию образования  $\Delta_f H^\circ$  соединения в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергию сгорания дипропионата трифенилсурьмы  $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$  определяли в семи опытах. Масса навески составляла ~0.2 г. Данные экспериментов представлены в табл. 1. После опыта проводили анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания дипропионата трифенилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы  $Sb_2O_4$  (85 мас. %),

Величина	<b>№</b> 1	<b>№</b> 2	Nº 3	Nº 4	<b>№</b> 5	Nº 6	<b>№</b> 7	
т, г	0.19591	0.19322	0.20088	0.20423	0.19983	0.19873	0.20059	
<i>т</i> (пар), г	0.70424	0.70243	0.70738	0.70630	0.70855	0.56099	0.70293	
<i>т</i> (х.н.), г	0.00213	0.00231	0.00245	0.00222	0.00252	0.00200	0.00212	
<i>W</i> , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805	
$\Delta T$ , K	2.56442	2.55499	2.58527	2.58604	2.58652	2.11718	2.56923	
q,Дж	37966.5	37826.9	38275.1	38286.5	38293.6	31345.0	38037.7	
<i>q</i> (пар), Дж	32918.7	32834.1	33065.3	33015.0	33120.3	26223.0	32857.7	
<i>q</i> (х.н.), Дж	35.6	38.7	41.0	37.2	42.2	33.5	35.6	
<i>q</i> (сажа), Дж	9.67	9.54	9.92	10.08	9.87	9.81	9.90	
<i>q</i> (HNO <sub>3</sub> ), Дж	4.69	8.2	14.6	2.34	1.76	2.34	2.93	
<i>q</i> (Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), Дж	2.80	2.76	2.87	2.92	2.85	2.84	2.86	
$-\Delta_{\rm c} U^{\circ}$ , кДж/моль	12776.6	12795.1	12825.5	12805.5	12830.7	12793.2	12812.3	
$(\Lambda U^{\circ} = -12805.6 + 14.4 \mathrm{km} / \mathrm{MOTE})$								

Таблица 1. Результаты опытов №1–7 по определению энергии сгорания дипропионата трифенилсурьмы  $Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2$ , (M = 499.18 г/моль)

Обозначения: m – масса сжигаемого вещества,  $\Delta T$  – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; q(nap), q(x.н.), q(caжa),  $q(\text{HNO}_3)$ ,  $q(\text{Sb}_2\text{O}_5)$  – поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити, неполноту сгорания углерода, энергии образования водного раствора HNO<sub>3</sub> и кристаллического Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> соответственно;  $\Delta_c u^\circ$  – удельная энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям;  $\Delta_c U^\circ$  – мольная энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям;  $\Delta_c U^\circ$  – мольная энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям;  $\Delta_c U^\circ$  – мольная энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям. В скобках приведено среднее значение.

пентаоксид сурьмы  $Sb_2O_5$  (15 мас. %). В продуктах сгорания сурьмы в свободном виде не обнаружено. Погрешность рентгенофазового анализа не превышает 3%, что существенно не искажает экспериментального значения энтальпий сгорания. Поскольку продукты сгорания наряду с тетраоксидом сурьмы содержали триоксид сурьмы, то мы вводили соответствующие поправки на неполное окисление металла:

$$Sb_2O_4(\kappa p.) + 0.5O_2(\Gamma) \rightarrow Sb_2O_5(\kappa p.).$$
 (3)

Принимая во внимание мольное содержание оксидов и значение энтальпии реакции (3), рассчитанной по энтальпиям образования  $\Delta_f H^{\circ}(Sb_2O_4(\kappa p.)) =$  $= -907.509 \pm 4.602$  кДж/моль [36],  $\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm Sb}_2{\rm O}_5({\rm kp.})) =$  $=-1007.507 \pm 4.602$  кДж/моль [36], установили, что величина поправки на неполное окисление металла (3-6 Дж) несущественно влияет на конечное значение  $\Delta_{\rm c} U$  ( $\approx 30000$  Дж). Кроме того, при вычислении  $\Delta_c U$  вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества (CH<sub>1.686</sub>O<sub>0.843</sub> [37],  $\Delta_{\rm c}U_{\rm (X,H)} = -(16736.0 \pm$  $\pm$  11.1) Дж/г), на сгорание применявшегося парафина (н-гексадекан, массовая доля >99.9%,  $\hat{\Delta}_{c}U_{(\text{пар})} = -(46744 \pm 8)$  Дж/г) и на образование раствора HNO<sub>3</sub> ( $\Delta_r H^\circ = -59.7$  кДж/моль для 0.1 моль/л HNO<sub>3</sub>(p-p) из простых веществ  $N_2(r)$ , О<sub>2</sub>(г) и Н<sub>2</sub>О(ж) [38]).

Процесс, протекающий в бомбе, может быть описан уравнением:

 $\begin{array}{l} Ph_{3}Sb(OC(O)C_{2}H_{5})_{2}(\kappa p.)+29.25O_{2}(r) \rightarrow \\ \rightarrow 24CO_{2}(r)+12.5H_{2}O(\varkappa)+0.5Sb_{2}O_{4}(\kappa p.). \end{array} \tag{4}$ 

При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического дипропионата трифенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ( $\pi = -0.04258\%$ ) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ( $\Delta n = -5.25$  моль) в соответствии с [34, 35]. В результате стандартная энтальпия сгорания Ph<sub>3</sub>Sb(OC(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(кр.) при *T* = 298.15 К:

$$\Delta_{\rm c} H^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_3{\rm Sb}({\rm OC}({\rm O}){\rm C}_2{\rm H}_5)_2, {\rm Kp.}) =$$
  
= -12813.11±7.2 кДж/моль.

По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартной энтальпии образования продуктов сгорания  $\Delta_f H^{\circ}(CO_2(\Gamma)) = -393.513 \pm 0.046 кДж/моль [36], \Delta_f H^{\circ}(H_2O(ж)) = -285.829 \pm 0.040 кДж/моль [36], \Delta_f H^{\circ}(Sb_2O_4(кр.)) = -907.509 \pm 4.602 кДж/моль [36], рассчитали$ стандартную энтальпию образования исследуемого соединения в кристаллическом состояниипри <math>T = 298.15 K:

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_3{\rm Sb}({\rm OC}({\rm O}){\rm C}_2{\rm H}_5)_2, \, {\rm Kp.}) =$$
  
= -657.8 ± 7.4 кДж/моль.

По рассчитанному значению  $\Delta_{\rm f} H^{\circ}$  исследованного соединения и значению стандартной энтропии образования  $\Delta_{\rm f} S^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_3{\rm Sb}({\rm OC}({\rm O}){\rm C}_2{\rm H}_5)_2, {\rm Kp.}) = -1642 \pm 7 \, {\rm Дж}/({\rm K}$  моль) [25], определили стан-

дартную функцию Гиббса образования ( $\Delta_{\rm f} G^{\circ}$ , кДж/моль):

$$\Delta_{\rm f} G^{\circ}(298.15, {\rm Ph}_3{\rm Sb}({\rm OC}({\rm O}){\rm C}_2{\rm H}_5)_2, {\rm Kp.}) =$$
  
= -192.2 ± 7.4 кДж/моль.

Полученные значения стандартных термохимических функций образования соответствуют уравнению:

$$Sb(\kappa p.) + 24C(rp.) + 12.5H_2(r) + 2O_2(r) \rightarrow$$
  

$$\rightarrow Ph_3Sb(OC(O)C_2H_5)_2(\kappa p.),$$
(5)

где гр. – графит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-01090 А) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 0729-2020-0053).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Tiekink E.R.T. // Hematology. 2002. V. 42. P. 225.
- Sharma P., Perez D., Cabrera A. et al. // Acta Pharmacol. Sin. 2008. V. 29. P. 881.
- Kakusawa N., Tobiyasu Y., Yasuike S. et al. // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 2953.
- Nianyuan Tan, Tong Nie, Chak-Tong Au et al. // Tetrahedron Letters. 2017. V. 58. P. 2592.
- 5. Додонов В.А., Гущин А.В., Горькаев Д.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 6. С. 965.
- Moiseev D.V., Gushchin A.V., Shavirin A.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 667. P. 176.
- 7. *Гущин А.В., Моисеев А.В., Додонов В.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 50. С. 1291.
- Гущин А.В., Короткова М.В., Малышева Ю.В. и др. // Там же. 2006. № 55. С. 679.
- Xiao-Yin Zhang, Lian-sheng Cui, Xia Zhang et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742.
- Dostal L., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 2633.
- Karunakara M.B., Priyadharsini K., Anupriya S. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 20843.
- Keppler B.K. // Metal Complexes in Cancer Chemotherapy, VCH, Weinheim. 1993.
- Kopf-Maier P. // European J. Clinical Pharm. 1994. V. 47. P. 1.
- Alama A., Tasso B., Novelli F. et al. // Drug Discov. Today. 2009. V. 14. P. 500.
- 15. *Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 153. P. 293.

- Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N. et al. // Mater. Sc. Eng. C. 2016. V. 58. P. 396.
- Rodrigues B.L., Marzano I.M., Perreira-Maia E.C. et al. // European J. Medic. Chem. 2016. V. 109. P. 254.
- 18. Wang G.-C., Xiao J., Yu L. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 1631.
- Berman J. // Curr. Opin. Infect. Dis. 2003. V. 16. P. 397.
- 20. Gielen M., Tiekink E.R.T. // John Wiley & Sons, Chichester 2005. P. 441.
- 21. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. // Macromolecules. 2006. V. 398. P. 257.
- 22. Naka K. // Polymer J. 2008. V. 40. P. 1031.
- 23. *Chujo Y.* // Conjugated Polymer Synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010.
- Carraher C.E., Sheats J.E.Jr., Pittman C.U.Jr. et al. // Organometallic Polymers, Jr., Eds., New York: Academic. 1978. P. 107.
- Markin A.V., Lyakaev D.V., Smirnova N.N. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 106. P. 303.
- 26. Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N. et al. // Ibid. 2009. V. 41. P. 46.
- 27. Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // Thermochimica Acta. 2020. in press.
- 28. Лякаев Д.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1.
- 29. Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. P. 1143.
- 30. *Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н. и др. //* Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 6.
- 31. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Пакусина А.П. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 5. С. 396.
- 32. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1975. С. 109.
- Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 214 с.
- Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. // Термохимия. В 2 т. Т. 2. М.: Изд-во МГУ, 1966. 436 с.
- 35. *Washburh E.W.* // J. Res. Natl. Bur. Standards. 1933. V. 10. P. 525.
- Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1981. Вып. I–X.
- 37. *Rossini F.D.* Experimental Thermochemistry. New York: Interscience, 1956 (Ch. 3; Ch. 4, Ch. 5).
- 38. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties // J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (Suppl. no. 2) 1982.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

# = ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.6 + 549.76

# АНАЛИЗ ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Hal<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Hal<sup>-</sup> – F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

© 2022 г. М. А. Сухаренко<sup>а,\*</sup>, И. К. Гаркушин<sup>а</sup>, К. И. Керимова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Самарский государственный технический университет, 443100 Самара, Россия

\*e-mail: sukharenko\_maria@mail.ru Поступила в редакцию 17.08.2021 г. После доработки 25.09.2021 г. Принята к публикации 25.09.2021 г.

Проанализирован ряд трехкомпонентных взаимных систем Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, осуществлен прогноз топологии ликвидуса для неисследованных систем данного ряда. Проведено разбиение на симплексы конверсионным методом, описано химическое взаимодействие и построено древо фаз трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Экспериментальное исследование системы проведено методом дифференциального термического анализа. Выявлены температуры плавления и составы точек нонвариантных равновесий в стабильных элементах системы.

*Ключевые слова:* физико-химический анализ, фазовые диаграммы, сульфат бария, эвтектика **DOI:** 10.31857/S004445372202025X

Физико-химический анализ многокомпонентных солевых систем различной мерности является актуальной задачей современного материаловедения, поскольку разработка новых составов и изучение их свойств невозможны без детального исследования фазовых диаграмм [1– 11]. Фазовые равновесия в системах, содержащих сульфаты и галогениды щелочных металлов и, в частности, бария, остаются недостаточно хорошо изученными [12, 13]. В качестве объекта исследования в настоящей работе выбран ряд трехкомпонентных взаимных систем Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Hal<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Hal<sup>-</sup> – F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлен ряд трехкомпонентных взаимных систем Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Hal<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Hal<sup>-</sup> – F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). Две системы данного ряда – Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [11] и Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> являются исследованными [14]. На рис. 1 прогнозируемые линии моновариантных равновесий нанесены пунктиром. Система Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> имеет слишком высокую температуру ликвидуса. Поэтому, в качестве объекта для дальнейшего теоретического и экспериментального исследования, выбираем неизученную трехкомпонентную систему  $Na^+$ ,  $Ba^{2+} \| I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ .

Разбиения на симплексы трехкомпонентной взаимной системы  $Na^+$ ,  $Ba^{2+} \| I^-$ ,  $SO_4^{2-}$  проведем конверсионным методом [15]. В трехкомпонентной взаимной системе в точке полной конверсии К протекает реакция обмена:

BaI<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 
$$\rightleftharpoons$$
 2NaI + BaSO<sub>4</sub>,  
 $\Delta_{\rm r} H_{298}^{\circ} = -42.32$  кДж/моль, (1)  
 $\Delta_{\rm r} G_{298}^{\circ} = -46.56$  кДж/моль.

Из термодинамических характеристик видно, равновесие смещено в сторону пары солей NaI– BaSO<sub>4</sub>. Таким образом, древо фаз трехкомпонентной взаимной системы состоит из двух стабильных треугольников: NaI–BaI<sub>2</sub>–BaSO<sub>4</sub> и NaIP–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–BaSO<sub>4</sub>, соединенных стабильной секущей NaI–BaSO<sub>4</sub>.

На основании полученного древа фаз стало возможно осуществить прогнозирование числа и состава кристаллизующихся фаз в каждом симплексе системы. В стабильном треугольнике NaI–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–BaSO<sub>4</sub> будут кристаллизоваться три твердые фазы: NaI, BaSO<sub>4</sub>, граничный твердый раствор (OTP) на основе сульфата натрия (фаза



**Рис. 1.** Ряд трехкомпонентных взаимных систем Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> ||Hal<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Hal<sup>-</sup> – F<sup>-</sup> (a), Cl<sup>-</sup> (б), Br<sup>-</sup> (в), I<sup>-</sup>(г)).

 $\gamma$ ); в стабильном треугольнике NaI–BaI<sub>2</sub>–BaSO<sub>4</sub> также кристаллизуются три фазы: NaI, BaI<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта экспериментального исследования в настоящей работе выбрана трехкомпонентная взаимная система Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Она включает в свой состав четыре индивидуальных вещества, термические и термодинамические свойства которых приведены в табл. 1 [16, 17].

Элементами огранения трехкомпонентной

взаимной системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> являются четыре двухкомпонентные системы: две системы с общим катионом —  $NaI-Na_2SO_4$  и  $BaI_2-BaSO_4$  и две системы с общим анионом NaI-BaI<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-BaSO<sub>4</sub>. Из них исследованными являются только две двухкомпонентные системы —  $Na_2SO_4$ — $BaSO_4$ и NaI-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Система Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-BaSO<sub>4</sub> эвтектического типа, температура эвтектики 913°С, состав 80 мол. % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 20 мол. % BaSO<sub>4</sub>; со стороны сульфата натрия образуется ограниченный твердый раствор (ОТР) на основе α-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с максимумом температуры кристаллизации при 917°С и 83 мол. % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Твердые фазы в эвтектике –  $\alpha$ -BaSO<sub>4</sub> и  $\gamma$  (OTP  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [18]. Система NaI-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – эвтектического типа с координатами: 598°С и 82.7 мол. % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 17.3 мол. % NaI, которые приведены в работе [19] по данным [20].

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и элементах ее огранения проводили с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием установки, включающей печь нагрева шахтного типа, комбинированную платина-платинородиевую термопару ПП-1 и аналоговый цифровой преобразователь [21]. Для регистрации выходных данных использовали IBM совместимая ПЭВМ с программным обеспечением DSK Tool 2.0.

Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях (изделие № 108-3 по ГОСТ 13498-68). Холодные спаи термопар термостатировали при 0°С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 К/мин. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия марки "ч.д.а.". Точность измерения температур составляла ±2.5°С; точность взвешивания составов на аналитических весах VIBRAHT ±0.0001 г. Масса исходных смесей составляла 0.3 г. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры – в градусах Цельсия.

В работе использовались реактивы следующих марок: NaI "ч.д.а." (ГОСТ 8422-76, содержание основного вещества 99.5%), BaI<sub>2</sub> "х.ч." (ТУ 6-09-1481-85, содержание основного вещества 99.9%), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> "ч.д.а." (ТУ 6-09-04-80-82 содержание ос-

Вещество	<i>М</i> (г/моль)	<i>Т</i> <sub>пл</sub> , °С	Полиморфный переход, °C	$-\Delta_{\mathrm{f}} H^{\circ},$ кДж/моль	$-\Delta_{\mathrm{f}}G^{\circ},$ кДж/моль	Литература
NaI	149.890	661		288.06	284.84	[13]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.042	884	714	1389.50	1271.73	[13]
BaI <sub>2</sub>	139.136	711		604.15	600.18	[14]
BaSO <sub>4</sub>	233.430	1580	1150	1459.85	1348.78	[14]

Таблица 1. Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ





Рис. 2. Фрагмент *Т-х*-диаграммы системы NaI-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

новного вещества 99.5 мас. %),  $BaSO_4$  "ч.д.а." (ГОСТ 4463-76 содержания основного вещества 99.5%). Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения ±2.5°С) равны: NaI – 661°С,  $BaI_2 - 740°$ С, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 884°С, влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительны. Поэтому принимаем данные литературы [16, 17] для всех четырех индивидуальных веществ. Исходные реактивы были предварительно высушены, и после охлаждения в сухом боксе, помещены в бюксы. Бюксы хранились в эксикаторах с осушителем – силикагелем.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования в трехком-

понентной взаимной системе  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}||I^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и элементах ее огранения осложнены тем, что расплав йодида бария в условиях эксперимента получить невозможно, поскольку на воздухе при нагревании выше 170°С он разлагается по реакции:

$$2BaI_2 + O_2 \rightarrow 2BaO + 2I_2. \tag{2}$$

Для уточнения координат двойной эвтектики в работе экспериментально исследована двухкомпонентная система — NaI Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 2) методом ДТА. Выявили температуру плавления двойного эвтектического сплава  $e_2$  639°С и его состав — 50 экв. % NaI + 50 экв. % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Термоаналитическая кривая эвтектического состава приведена на рис. 3.



**Рис. 3.** Термоаналитическая кривая эвтектического сплава е<sub>2</sub>.

Экспериментально исследована квазибинарная система NaI-BaSO<sub>4</sub> (рис. 4). Выявлены характеристики эвтектического сплава  $e_5$  — температура плавления 652°C, состав 5% экв. BaSO<sub>4</sub> и 95% экв. NaI. Термоаналитеческая кривая данного состава показана на рис. 5.

Проекция фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> на квадрат составов приведена на рис. 6. Для экспериментального изучения стабильного треуголь-



**Рис. 4.** Фрагмент *Т-х-*диаграммы квазидвойной системы NaI–BaSO<sub>4</sub>.



**Рис. 5.** Термоаналитическая кривая эвтектического сплава е<sub>3</sub>.

ника NaI–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–BaSO<sub>4</sub> в поле кристаллизации сульфата бария был выбран политермический разрез  $e_5A$  ( $e_5$  [95%NaI + 5%BaSO<sub>4</sub>], A [45%NaI + + 5%BaSO<sub>4</sub> + 50% Ba<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]). *T*–*x*-диаграмма разреза приведена на рис. 7. Определена температура плавления тройного эвтектического сплава  $E_1$ 625°C и соотношение компонентов NaI и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Исследованием политермического разреза BaSO<sub>4</sub>  $\rightarrow \overline{E}_1 \rightarrow E_1$  выявлен состав тройной эвтектики: 50% экв. NaI + 47% экв. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3% экв. BaSO<sub>4</sub>. Термоаналитическая кривая тройного эвтектического сплава приведена на рис. 8.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ряду трехкомпонентных взаимных систем Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Hal<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Hal – F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) (рис. 1): у двух изученных систем данного ряда – Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - cxoжее строение. Стабильная диагональ разбивает квадрат составов на два стабильных треугольника, в каждом из которых образуется тройная эвтектика. Первая система ряда Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> $\|F^-$ , SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> не изучена, но, очевидно, отличается по своему строению. На двойной стороне квадрата составов  $NaF-Na_2SO_4$  имеется соединение конгрузнтного плавления Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>, стабильная секущая BaSO<sub>4</sub>-Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub> участвует в разбиении системы на симплексы. Древо фаз системы состоит из трех стабильных треугольников NaF-BaF<sub>2</sub>-BaSO<sub>4</sub>, NaF-Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>-BaSO<sub>4</sub> и Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-BaSO<sub>4</sub>, paзделенных стабильными секущими NaF-BaSO4 и



**Рис. 6.** Проекция фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы  $Na^+$ ,  $Ba^{2+} \| I^-$ ,  $SO_4^{2-}$  на квадрат составов.

BaSO<sub>4</sub>—Na<sub>3</sub>FSO<sub>4</sub>. В каждом стабильном треугольнике прогнозируется образование тройной эвтектики. Изученная трехкомпонентная взаимная си-



Рис. 7. T—x-диаграмма разреза  $e_5A$ .

стема Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> имеет топологию ликвидуса, сходную с системами Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Стабильная диагональ – квазибинарная система NaI–BaSO<sub>4</sub> – разбивает квадрат составов на два стабильных треугольника NaI–BaI<sub>2</sub>–BaSO<sub>4</sub> и NaI–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–BaSO<sub>4</sub>, в каждом из которых образуются тройные эвтектики. Разбиение на симплексы, проведенное термодинамическим методом, также показывает, что стабильными продуктами реакции обмена, протекающей в тройной взаимной системе Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, будут соли NaI и BaSO<sub>4</sub>.

С целью подтверждения древа фаз методом ДТА была изучена квазибинарная система Nal— BaSO<sub>4</sub>, установлено, что система является эвтектической. Следовательно, она является стабильной диагональю трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и разбиение выполнено верно. Ликвидус квазидвойной системы Nal—BaSO<sub>4</sub> представлен двумя ветвями кристаллизации йодида натрия и сульфата бария ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы). Ветви первичной кристаллизации и эвтектической прямой сходятся в двойной эвтектике  $e_5$ , для которой существует фазовое равновесие: Ж  $\leq$ Nal +  $\alpha$ -BaSO<sub>4</sub>.

Рассмотрим *T-х*-диаграмму политермического разреза  $e_5A$ , приведенную на рис. 7. Ликвидус системы представлен на разрезе плавной кривой, которая отвечает кристаллизации из расплава сульфата бария. Линия вторичной кристаллизации представлена двумя ветвями. Ветвь  $e_5\overline{E}_1$  соответствует совместной кристаллизации сульфата бария и йодида натрия. Ветвь  $A\overline{E}_1$  соответствует совместной кристаллизации сульфата бария и ОТР на основе сульфата натрия. Ветви вторичной кристаллизации сходятся в точке  $\overline{E}_1$  (направление на эвтектику). Линия третичной кристаллизации представлена в виде эвтектической прямой. Эвтектическому составу соответствует фазовое равновесие:  $Ж \hookrightarrow \alpha$ -BaSO<sub>4</sub> + NaI +  $\alpha$ .

Экспериментальное исследование стабильного треугольника NaI-BaI<sub>2</sub>-BaSO<sub>4</sub> не проводилось, поскольку йодид бария разлагается при нагревании.

Ликвидус трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> представлен четырьмя полями кристаллизации – йодида натрия, йодида бария, сульфата бария и ОТР на основе сульфата натрия. Наибольшее поле кристаллизации принадлежит сульфату бария – наиболее тугоплавкому компоненту. Фазовые равновесия для всех элементов диаграммы приведены в табл. 2.

Таким образом, проанализирован ряд трехкомпонентных взаимных систем Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>||Hal<sup>-</sup>,



**Рис. 8.** Термоаналитическая кривая эвтектического сплава E<sub>1</sub>.

 $SO_4^{2-}$  (Hal — F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). Для неизученных тройных взаимных систем приведен прогноз топологии ликвидуса. Проведено разбиение на симплексы трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>,Ba<sup>2+</sup>||I<sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> термодинамическим методом. Построено древо фаз системы, которое имеет линейное строение и состоит из двух стабильных треугольников NaI–BaI<sub>2</sub>–BaSO<sub>4</sub> и NaI– Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–BaSO<sub>4</sub>, разделенных квазибинарной секущей NaBr–BaSO<sub>4</sub>. Методом ДТА проведено

**Таблица 2.** Фазовые равновесия в стабильном треугольнике  $NaI-Na_2SO_4-BaSO_4$  трехкомпонентной взаимной системы  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}||I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 

,	1 7 4
Элементы диаграммы	Фазовое равновесие
	Поля
$NaIe_3E_1e_2$	Ж≓ NaI
$Na_2SO_4e_1E_1e_2$	$K \rightleftharpoons \gamma$
$BaSO_4e_1E_1e_3$	$X \rightleftharpoons \alpha$ -BaSO <sub>4</sub>
	Линии
$e_1E_1$	$K \rightleftharpoons \gamma + \alpha - BaSO_4$
$e_2E_1$	Ж≓ NaI +γ
$e_3E_1$	Ж≓ NaI +α-BaSO₄
	Точки
$E_1$	$X \rightleftharpoons NaI + \gamma + \alpha - BaSO_4$

экспериментальное исследование квазидвойной системы NaBr–BaSO<sub>4</sub>. Выявлены координаты эвтектического сплава  $e_5$ : температура плавления 652°C, состав 5% экв. BaSO<sub>4</sub> + 95% экв. NaI. Методом ДТА исследован стабильный треугольник NaI–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–BaSO<sub>4</sub> трехкомпонентной взаим-

ной системы Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup> $\|$ I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Выявлены координаты тройного эвтектического сплавова: E<sub>1</sub> – 625°C; состав: 50% экв. NaI + 47% экв. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3% экв. BaSO<sub>4</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сунцов Ю.К., Харченко Г.Ю., Алферова С.И. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 471. https://doi.org/10.1134/S0036024419030208
- 2. Белова Е.В., Финкельштейн Д.И., Максимов А.И. и др. // Там же. 2019. Т. 93. № 11. С. 1638. https://doi.org/10.1134/S0036024419110050
- 3. Кескинов В.А., Семенов К.Н., Гольцов Т.С. и др. // Там же. 2019. Т. 93. № 12. С. 1907. https://doi.org/10.1134/S0036024419120124
- 4. Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 11. С. 1652. https://doi.org/10.1134/S0036024419110153
- 5. Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г. // Там же. 2019. Т. 93. № 5. С. 694. https://doi.org/10.1134/S003602441905025X
- 6. Шамитов А.А., Гаркушин И.К., Колядо А.В. // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 431. https://doi.org/10.1134/S0036024420030267
- 7. Елохов А.М., Лукманова Л.М., Кудряшова О.С. // Там же. 2019. Т. 93. № 3. С. 358. https://doi.org/10.1134/S0036024419030051

- 8. *Кочкаров Ж.А., Сокурова З.А., Кочкаров З.Ж.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 903. https://doi.org/10.1134/S0036023618070094
- Каблов Е.Н., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др. // Там же. 2020. Т. 65. № 6. С. 846. https://doi.org/10.1134/S0036023620060078
- 10. *Губанова Т.В., Афанасьева А.Д., Бузгон Е.А. и др. //* Там же. 2018. Т. 63. № 2. С. 257. https://doi.org/10.1134/S0036023618020067
- 11. Гаркушин И.К., Рагрина М.С., Сухаренко М.А. // Там же. 2018. Т. 63. № 1. С. 94. https://doi.org/10.1134/S0036023618010084
- Сырова В.И., Гаркушин И.К., Фролов Е.И. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 850. https://doi.org/10.1134/S0036024420060278
- Кириленко И.А., Демина Л.И. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1349. https://doi.org/10.1134/S0036023618100108
- 14. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 2. М.-Л.: АН СССР, 1961. 585 с.
- Бергман А.Г., Бухалова Г.А. // Изв. Сектора физ.хим. анализа. 1952. Т. 21. С. 228.
- Термические константы веществ. Вып. Х, ч. 1. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. В.П. Глушко. М., 1981. 297 с.
- Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Ве, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra. / Под ред. В.П. Глушко. М., 1979. 574 с.
- Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. І / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой М.: Металлургия, 1977. 416 с.
- Сырова В.И. Фазовые равновесия в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых s1 элементов. Дис...канд. хим. наук. Самара: СамГТУ, 2019. 134с.
- Нянковская Р.Н. // Журн. неорган. химии. 1956. Т. 1. Вып. 4. С. 783.
- Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8

# ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И ИСПАРЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТЕЛЛУРИД АЛЮМИНИЯ–ТЕЛЛУР

© 2022 г. Н. М. Бурабаева<sup>а,\*</sup>, В. Н. Володин<sup>а</sup>, С. А. Требухов<sup>а</sup>, А. В. Ниценко<sup>а</sup>, Ф. Тулеутай<sup>а</sup>

<sup>a</sup> Satbayev University, Институт металлургии и обогащения, 050010, Алматы, Казахстан \*e-mail: nuri\_eng@mail.ru Поступила в редакцию 15.06.2021 г.

После доработки 27.08.2021 г. Принята к публикации 30.08.2021 г.

Произведением величин суммарного давления, определенного методом измерения точек кипения (изотермический вариант) при 700-1200°С (973-1473 К), на долю теллура в паровой фазе рассчитано парциальное давление пара теллура над расплавами системы Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te. Численным интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема рассчитаны парциальное давление насыщенного пара теллурида алюминия над его расплавами с теллуром, парциальные и интегральные термодинамические функции испарения расплавов системы теллурид алюминия-теллур. Установлено, что давление насыщенного пара расплавленного теллурида алюминия соответствует зависимости:  $\ln p_{Al_{3}Te_{3}}^{\circ}[\Pi a] = 18.828 - 11865T^{-1}$ . На основании величин парциального давления насыщенного пара компонентов рассчитаны термодинамические функции образования расплавов системы Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te. Образование сплавов сопровождается увеличением беспорядка в системе в интервале доэвтектических концентраций Те с максимумом 5.8 Дж/(моль К) при ~ 74 ат. % Те и незначительным упорядочением в заэвтектических сплавах (-1.3 Дж/(моль K). Образование сплавов на основе Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> идет с поглощением тепла с максимумом +4.22 кДж/моль при ~70 ат. % Те и экзотермично для расплавов на основе теллура -6.35 кДж/моль при ~94 ат. % Те. Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о невозможности дистилляционного разделения системы Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te на теллур и теллурид дистилляцией в вакууме в одну операцию, а разрежение понижает коэффициент разделения  $Al_2Te_3$  и Te.

*Ключевые слова:* давление пара, диаграмма состояния, энтальпия, энтропия **DOI:** 10.31857/S0044453722020054

Количество термодинамических исследований, посвященных халькогенидам алюминия, по сравнению с аналогичными соединениями других металлов весьма незначительно [1], причем большая часть из них относится к системе алюминий – теллур. Авторами [2] прямым определением теплоты взаимодействия металла с халькогенами в микробомбе найдена теплота образования сесквихалькогенидов алюминия, для соединения с теллуром  $-326.3 \pm 21$  кДж/моль. Близкая величина энтальпии образования теллурида алюминия ( $-318.8 \pm 4 \text{ кДж/моль}$ ) на основании калориметрических измерений получена в работе [3]. Согласно ориентировочному расчету [4], теплота образования газообразного Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> составила –364 кДж/моль.

Масс-спектрометрическими исследованиями [5] состава паровой фазы над теллуридом алюминия установлено наличие пиков ионов  $AlTe^+$ ,  $Al_2Te^+$ ,  $Al_2Te^+_2$  и  $AlTe^+_2$  с невысокой относительной

интенсивностью и найдены энтальпии и энтропии образования соединений указаного состава при температуре 1292 К (1019°С). Энергия диссоциации AIS определена равной 359.8 ± 12.6 кДж/моль.

Группой авторов калориметрическим методом [6] определены энтальпии образования и плавления сплавов с концентрацией до 70 ат. % Те и установлен конгруэнтный характер плавления Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Позднее с использованием метода дифференциального термического анализа [7] установлено наличие области расслоения жидких растворов. Масс-спектрометрические исследования и значения энтальпий образования, полученные в этом же исследовании подтвердили наличие двух жидких фаз.

При определении величины давления и состава пара масс-спектроскопическим, статическим и торсионно-эффузионным методами в исследовании [8] при 538–760 К установлено, что единственной составляющей газовой фазы над кри-



**Рис. 1.** Зависимость содержания Те в паре  $(y_{Te})$  от состава сплава при 1173 (*1*) и 1253 К (*2*); *3* – расчетное среднее.

сталлическим Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> является Te<sub>2</sub>, а температурная зависимость давления диссоциации ( $\overline{p}_{Te_2}$ ) оказалась равной lg  $\overline{p}_{Te_2}$  [кПа] = (5.079 ± 0.297) – – (8270 ± 152) $T^{-1}$ , где T – температура, K.

Авторами [9] с использованием метода измерения электродвижущих сил концентрационных цепей при 700-820 К (427-547°С) определены парциальные и интегральные термодинамические функции металлов для сплавов системы алюминий-теллур, содержащих до 20 ат. % Те. В работе [10] при изучении фазовых равновесий в системе Al-Te обнаружено наличие сверхструктуры в соединении α-Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Авторами [11] приведены избыточные термодинамические функции в интервале концентраций 0-60 ат. % теллура для 1190 К (917°С), свидетельствующие об очень малых величинах его термодинамической активности. Исследование [12] посвящено термодинамическому моделированию и оптимизации системы Al-Те на основании и с использованием ранее выполненных экспериментов, в том числе в [6, 7].

Более поздних публикаций, касающихся изучения термодинамики системы алюминий—теллур не обнаружено. Из анализа результатов исследований, изложенных выше, вытекает явная недостаточность сведений о системе алюминий—теллур применительно к технологиям очистки теллура физическими и физико-химическими методами. При рассмотрении системы Al—Te в целом отмечены конгруэнтный характер плавления и существования теллурида алюминия в растворе [6], весьма малая величина активности Te в жидкой фазе при концентрациях 0—60 ат. %, что, по-видимому, относится к элементу, полученному

в результате диссоциации  $Al_2Te_3$ , а также малая величина давления диссоциации при температуре плавления 1168 К (895°С) — 9.97 ×  $10^{-3}$  кПа (рассчитано нами по данным [8]). Это, а также значительная величина свободной энергии образования теллурида алюминия, дает основание предполагать конгруэнтный характер испарения соединения. В этой связи систему Al—Te можно рассматривать как две частные Al–Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Te.

Цель настоящего исследования — определение термодинамических функций образования и испарения сплавов частной системы Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Te, а также определение границ полей сосуществования расплавов и пара при атмосферном и низком давлениях, позволяющих определить состав конденсата в дистилляционном процессе в равновесных условиях [13].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И РАСЧЕТОВ

Величины термодинамических функций образования расплавов теллура и теллурида алюминия определены на основании величин активностей компонентов  $(a_i)$ , найденных как отношение парциального давления пара над раствором к давлению пара над этим же элементом или соединением. Величины термодинамических функций испарения расплавов системы теллурид алюминиятеллур и расчет границ фазовых переходов жидкость-пар найдены на основании парциальных величин давления насыщенного пара компонентов. При этом за температуру кипения расплава принимали температуру, при которой сумма парциальных давлений пара теллура и теллурида равна атмосферному или другому низкому давлению (6.67 кПа). Интегральные характеристики определены суммированием долей парциальных функций.

В связи с тем, что давление пара теллура и теллурида алюминия сопоставимы по величине, вначале статическим методом определено содержание Те ( $y_{Te}$ ) в паровой фазе химическим анализом конденсата (рис. 1), при этом содержание алюминия в конденсате отнесено к фазе Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Вследствие близости данных, определенных при разных температурах (1173 и 1253 К) состав пара принят средним и описан для удобства последующих расчетов зависимостью:

ln 
$$y_{\text{Te}}$$
 [мол. доли] = 0.183 $x_{\text{Te}}^3$  –   
- 0.817 $x_{\text{Te}}^2$  + 1.26 $x_{\text{Te}}$  – 0.626.

Далее произведением величины суммарного давления ( $p_{\text{сум}}$ ) на долю более летучего компонента теллура ( $y_{\text{те}}$ ) рассчитано парциальное давление теллура ( $\overline{p}_{Te}$ ) над жидкими сплавами:  $\overline{p}_{Te} = p_{cym}y_{Te}$ или ln  $\overline{p}_{Te} = \ln p_{cym} + \ln y_{Te}$ .

Для определения величины суммарного давления пара над расплавами теллура и теллурида алюминия использован метод точек кипения (изотермический вариант), подробно изложенный в [14], в основу которого положено значительное увеличение скорости испарения при равенстве внешнего давления и давления насыщенного пара исследуемого вещества при понижении давления над расплавом при заданной температуре.

Температурную зависимость суммарного давления пара ( $p_{\text{сум}}$ ) для каждого из составов описывали уравнением аррениусовского типа. Далее, аппроксимируя зависимость коэффициентов в уравнении от концентрации теллура ( $x_{\text{Te}}$ ) в сплаве, выраженной в мольных долях, получали температурно-концентрационную зависимость давления пара ln  $p_{\text{сум}} = f(x_{\text{Te}}, T)$  при  $0 \le x_{\text{Te}} \le 1$ . Далее принимая во внимание, что  $a_{\text{Te}} = 0$  при  $x_{\text{Te}} = 0$  получали в соответствии с ln  $\overline{p}_{\text{Te}} = \ln p_{\text{сум}} + \ln y_{\text{Te}}$  температурно-концентрационную зависимость парциального давления насыщенного пара теллура.

Аналогичное уравнение зависимости парциального давления пара найдено для теллурида алюминия ( $\bar{p}_{Al_2Te_3}$ ) [ln  $\bar{p}_{Al_2Te_3} = f(x_{Al_2Te_3}, T)$ ], где  $\bar{p}_{Al_2Te_3} = p_{Al_2Te_3}^{\circ} \gamma_{Al_2Te_3} x_{Al_2Te_3}, p_{Al_2Te_3}^{\circ} - давление насы$  $щенного пара над теллуридом алюминия, <math>x_{Al_2Te_3}$ мольная доля соединения,  $\gamma_{Al_2Te_3}$  – его коэффициент активности. Значение  $\gamma_{Al_2Te_3}$  – его коэффициент активности. Значение  $\gamma_{Al_2Te_3}$  рассчитано интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема с использованием вспомогательной функции  $\alpha_{Te} = \ln \gamma_{Te}/x_{Al_2Te_3}^2$ , предложенной Даркеном [15, 16], которая после преобразования [17] связывает In  $\gamma_{Te}$  и In  $\gamma_{Al_2Te_3}$  в виде выражения, удобного для численного интегрирования:

$$\ln \gamma_{Al_2Te_3} = -\frac{\ln \gamma_{Te} x_{Te}}{x_{Al_2Te_3}} + \int_{x_{Te}=0}^{x_{Te}} \frac{\ln \gamma_{Te}}{(1-x_{Te})^2} dx_{Te}.$$
 (1)

Границы полей сосуществования расплава и пара рассчитывали на основании парциальных величин давления насыщенного пара составляющих сплава.

Состав паровой фазы (концентрацию теллура  $y_{\text{Te}}$  и теллурида алюминия —  $y_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$ ) при температуре кипения определяли как

$$y_{\rm Te}(y_{\rm Al_2Te_3}) = \frac{n_{\rm Te}(n_{\rm Al_2Te_3})}{n_{\rm Te} + n_{\rm Al_2Te_3}} = \frac{\overline{p}_{\rm Te}(\overline{p}_{\rm Al_2Te_3})}{\overline{p}_{\rm Te} + \overline{p}_{\rm Al_2Te_3}},$$
(2)

где  $n_{\text{Te}}$  и  $n_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$  — число молей теллура и теллурида в паровой фазе.

Вследствие того, что с понижением давления от атмосферного (101325 Па) с переходом в высо-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

кий вакуум (0.01 Па) изменение температуры фазового перехода составляет по нашим расчетам на основании исследования [18]  $5.6 \times 10^{-3}$  К, понижение температуры превращений конденсированной фазы при низком давлении (6.67 кПа) при построении диаграммы не учитывали. Величина давления, равная 6.67 кПа, обусловлена тем, что при большем разрежении границы поля сосуществования расплава и пара (Ж + П) накладываются на двухфазную область (Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> + Ж), и дистилляционный процесс будет сопровождаться выпадением кристаллической фазы Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

В качестве объекта исследования приготовлены сплавы, содержание теллура в которых (остальное алюминий) составило, мас. %: 87.65, 90.13, 92.74, 95.88 и 97.91 (60.00, 65.88, 72.98, 83.11 и 90.93 ат. % соответственно), или в пересчете на систему  $0 \le x_{Te} \le 1$ , мол. доли: 0.0, 0.1470, 0.3245, 0.5778 и 0.7708. Сплавы готовили нагревом соответствующих количеств теллура (99.99 мас. %) и алюминия (99.99 мас. %) до температуры 950°С, в запаянных кварцевых ампулах, из которых предварительно до давления 1 Па эвакуировали воздух, выдержкой при этой температуре 7–8 ч с перемешиванием встряхиванием и закалкой в воду.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины суммарного давления пара над расплавами, определенные экспериментально ( $p_{\text{сум}}$ ) и рассчитанные по аппроксимирующему уравнению, а также величины парциального давления насыщенного пара теллура ( $\overline{p}_{\text{Te}}$ ) и теллурида алюминия ( $\overline{p}_{\text{Al}_2\text{Te}_3}$ ), рассчитанные указанным выше способом, приведены в табл. 1.

Общая погрешность измерений определена как сумма погрешностей независимых измерений: температуры – 1%, взвешивания – 0.1%, давления 0.5%, химического анализа при определении состава пара – 1%, аппроксимации доли теллура в паровой фазе – 1.22%, аппроксимации экспериментальных данных – 4.91%, равной 8.73%.

Экспериментально определенные величины суммарного давления пара над жидкими сплавами описаны выражением:

$$\ln p_{\text{сум}} [\Pi a] = (-39318x_{\text{Te}}^4 + 81927x_{\text{Te}}^3 - 41695x_{\text{Te}}^2 - 4173x_{\text{Te}} - 11049)T^{-1} + 21.986x_{\text{Te}}^4 - 42.638x_{\text{Te}}^3 + 14.232x_{\text{Te}}^2 + 11.039x_{\text{Te}} + 18.242,$$

здесь и далее  $0 \le x_{\text{Te}} \le 1$ .

Рассчитанные произведением величины суммарного давления на долю теллура в паре значе-

# БУРАБАЕВА и др.

**Таблица 1.** Суммарное и парциальные давления пара теллура и теллурида алюминия над сплавами системы алюминий–теллур, кПа ( $\Delta$  – погрешность)

Те (в сплаве), ат. %	<i>T</i> , K (°C)	<i>р</i> <sub>сум</sub> (опыт)	<i>Р</i> <sub>сум</sub> (расчет)	<u></u> <i>р</i> <sub>Те</sub> (расчет)	$\overline{p}_{Al_2Te_3}$ (pacчet)	Δ,%
60.00	1473 (1200)	46.40	47.72	—	47.72	-2.77
		49.06				+2.81
	1373 (1100)	27.52	26.54	—	26.54	+3.69
		26.73				+0.72
		25.43				-4.18
	1173 (900)	5.73	6.08	—	6.08	-5.76
		6.11				-0.49
		6.42				+5.59
65.88	1273 (100)	31.72	31.82	20.79	11.79	-0.31
		31.15				-2.11
		33.86				+6.41
	1073 (800)	5.54	5.24	3.42	2.11	+5.73
		5.31				+1.34
		4.88				-6.87
72.98	1173 (900)	17.64	18.17	13.30	4.82	-2.92
		16.32				-10.18
		20.39				+12.22
	973 (700)	1.43	1.45	1.06	0.69	-1.38
		1.50				+3.45
		1.35				-6.90
83.11	1173 (900)	21.85	21.86	19.17	3.49	-0.05
		21.20				-3.02
		22.32				+2.10
	973 (700)	1.36	1.33	1.17	0.61	+2.26
		1.36				+2.26
		1.23				-7.52
90.83	1173 (900)	30.19	30.16	28.45	1.47	+0.10
		29.96				-0.66
		30.19				+0.10
	973 (700)	2.13	2.03	1.91	0.20	+4.93
		2.13				+4.93
		1.81				-10.84
100	1073 (800)	13.73	13.72	13.72	_	+0.07
		14.85				+8.24
		12.91				-5.90
		13.44				-2.04
	873 (600)	0.66	0.65	0.65	_	+1.54
		0.83				+27.69
		0.59				-9.23
		0.54				-16.92
		I	I	I	I	$ \Delta _{\rm cpe_{\pi}} = 4.91$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

ния парциального давления насыщенного пара Те ( $\overline{p}_{Te}$ ) аппроксимированы зависимостью:

$$\ln \overline{p}_{\text{Te}} [\Pi a] = (-39318x_{\text{Te}}^4 + 81927x_{\text{Te}}^3 - 41695x_{\text{Te}}^2 - 4173x_{\text{Te}} - 11049)T^{-1} + 21.986x_{\text{Te}}^4 - 42.455x_{\text{Te}}^3 + 13.415x_{\text{Te}}^2 + 12.299x_{\text{Te}} + 17.616,$$

теллурида алюминия — представлены в виде уравнения:

$$\ln \overline{p}_{Al_2Te_3} [\Pi a] = (-39318x_{Al_2Te_3}^4 + 127769x_{Al_2Te_3}^3 - 144839x_{Al_2Te_3}^2 + 62698x_{Al_2Te_3} - 18175 + 946\ln x_{Al_2Te_3})T^{-1} + 29.198x_{Al_2Te_3}^4 - 93.17x_{Al_2Te_3}^3 + 103.617x_{Al_2Te_3}^2 - 43.712x_{Al_2Te_3} + 22.895 + 0.194\ln x_{Al_2Te_3},$$

здесь  $0 \le x_{Al_2Te_3} \le 1$ .

Давление насыщенного пара над жидким теллуридом алюминия определено соответствующим зависимости:

$$\ln p_{\rm Al_{1}Te_{2}}^{\circ} [\Pi a] = -11865T^{-1} + 18.828,$$

давление пара теллура над элементом —  $\ln p_{\text{Te}}^{\circ}$  [Па] =  $-14308T^{-1} + 22.861$ , что практически совпадает (по температуре кипения) с аналогичной величиной в [19] и монографии [20], где для согласования данных, полученных разными методами, использовано нормированное по температуре и теплоте кипения распределение Больцмана.

Активности теллура и Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при температуре выше температуры плавления теллурида (1173 K) и ниже температуры кипения Te (1253 K) приведены на рис. 2. Здесь и далее погрешности расчета термодинамических констант приняты равными общей погрешности при определении величин суммарного давления пара.

Систему отличает знакопеременное отклонение от закона Рауля отрицательное для обоих компонентов в области концентрации сплавов, прилегающих к теллуру, и положительное – к теллуриду, последнее свидетельствует о тенденции системы к расслоению. Прослеживается общая для расплавов тенденция – стремление с ростом температуры к идеальному состоянию и умеренная зависимость коэффициента активности от температуры.

Концентрационные зависимости парциальных и интегральных энтропий и энтальпий смешения растворов системы Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>—Te представлены на рис. 3.

Образование сплавов в системе Te—Al сопровождается увеличением беспорядка в системе в интервале до эвтектических концентраций Te, достигая максимума 5.8 Дж/(моль K) при



**Рис. 2.** Активности теллура (*1*, *2*) и теллурида алюминия (*3*, *4*) при 1173 (*1*, *4*) и 1253 К(*2*, *3*).

~74 ат. % Те. Для сплавов выше указанной концентрациии наблюдается незначительное упорядочение: минимальная отрицательная величина интегральной энтропии смешения составляет величину –1.3 Дж/(моль K).

Энтальпия смешения знакопеременна и незначительна по величине. Образование сплавов на основе теллурида алюминия идет с поглощением тепла с максимумом +4.22 кДж/моль при ~70 ат. % Те и экзотермично для расплавов на основе теллура: -6.35 кДж/моль при ~94 ат. % Те и положительна во всем интервале концентраций расплавов, следовательно, образование растворов идет с поглощением тепла – эндотермично. Интегральная энтропия образования сплавов ( $\Delta S_{Al_2Te_3-Te}^{cm}$ ), выраженная через концентрацию теллура аппроксимирована выражением:

$$\Delta S_{Al_2Te_3-Te}^{c_M} = 57.808 x_{Te}^4 - 42.138 x_{Te}^3 - 63.106 x_{Te}^2 + 47.436 x_{Te}, Дж/(моль К).$$

энтальпия:

$$\Delta H_{Al_2Te_3-Te}^{cm} = 125.4x_{Te}^4 - 144.58x_{Te}^3 - 6.439x_{Te}^2 + 25.619x_{Te}, кДж/моль, где  $0 \le x_{Te} \le 1.$$$

Парциальные энтальпии и энтропии испарения теллура и теллурида алюминия ( $\Delta \overline{H}_{Te(Al_2Te_3)}^{ucn}$ ,  $\Delta \overline{S}_{Te(Al_2Te_3)}^{ucn}$ ) найдены дифференцированием парциальной энергии испарения Гиббса ( $\Delta \overline{G}_{Te(Al_2Te_3)} =$  $= -RT \ln \overline{p}_{Te(Al_2Te_3)}$ ) по температуре, интегральные – суммированием долей парциальных функций:

$$\Delta H_{\mathrm{Al}_{2}\mathrm{Te}_{3}-\mathrm{Te}}^{\mathrm{ucn}}(\Delta S_{\mathrm{Al}_{2}\mathrm{Te}_{3}-\mathrm{Te}}^{\mathrm{ucn}}) = x_{\mathrm{Te}}\Delta \overline{H}_{\mathrm{Te}}^{\mathrm{ucn}}(\Delta \overline{S}_{\mathrm{Te}}^{\mathrm{ucn}}) + x_{\mathrm{Al}_{2}\mathrm{Te}_{3}}\Delta \overline{H}_{\mathrm{Al}_{2}\mathrm{Te}_{3}}^{\mathrm{ucn}}(\Delta \overline{S}_{\mathrm{Al}_{2}\mathrm{Te}_{3}}^{\mathrm{ucn}}).$$

**Рис. 3.** Зависимости интегральных (*1*, *1'*) и парциальных (*2*, *3*) энтропий (а) и энтальпий (б) смешения от состава сплава: *2* – теллура, *3* – теллурида алюминия: *1'* – идеальной системы.

Величины термодинамических функций испарения расплавов системы теллурид алюминия— теллур сведены в табл. 2 и 3. Энтропия испарения  $Al_2Te_3$  равна 60.71 ± 5.30 Дж/(моль K), что, в соответствии с правилом Трутона, свидетельствует о наличии ассоциатов в паровой фазе и косвенно подтверждает конгруэнтный характер испарения теллурида.

Зависимость интегральной энтропии смешения от состава нелинейна, величина ее уменьшается от теллурида к теллуру. Изменение интегральной энтальпии испарения имеет незначительный максимум (119.62 ± 10.44 кДж/моль), находящийся в пределах ошибки эксперимента, для состава, близкого к стехиометрии эвтектики.

Интегральная энтропия испарения сплавов  $(\Delta S_{Al,Te,-Te}^{ucn})$  соответствует уравнению  $(0 \le x_{Te} \le 1)$ :

$$\Delta S_{Al_2Te_3-Te}^{\mu_{CT}} = -57.883x_{Te}^4 + 42.325x_{Te}^3 + 62.961x_{Ta}^2 - 13.873x_{Te} + 60.71, \ \exists m_{Ta}/(m_{OTE} K).$$

энтальпия ( $\Delta H_{Al_2Te_3-Te}^{ucn}$ ):  $\Delta H_{Al_2Te_3-Te}^{ucn} = -125.55x_{Te}^4 + 144.91x_{Te}^3 + 6.314x_{Te}^2 - 5.364x_{Te} + 98.65$ , кДж/моль.

На основании температурно-концентрационных зависимостей парциального давления насыщенного пара теллура и теллурида алюминия рассчитаны границы полей сосуществования жидкости и пара системы  $Al_2Te_3$ —Те с дополнением диаграммы состояния, изучавшейся авторами [7, 8, 11, 21] и представленной в окончательном к настоящему времени виде [22], фазовыми переходами жидкость—пар при атмосферном (101.325 кПа) и низком давлении 6.67 кПа (рис. 4), представленной фрагментом. При низком давлении границы поля (Ж + П) выделены пунктиром.

Очевидно, что процесс дистилляционного разделения теллура и теллурида алюминия в одну стадию не представляется возможным из-за малого размера полей (Ж + П) по температуре. Для

Таблица 2. Парциальные и интегральная энтропии испарения расплавов теллура и теллурида алюминия, Дж/(моль К)

Состав сп.	лава, ат. %	А Сисп	А Бисп А Бисп	
Al	Te	$\Delta S_{Al_2Te_3}$	$\Delta S_{Te}$	$\Delta S_{Al_2Te_3-Te}$
40	60	$60.71 \pm 5.30$	—	$60.71 \pm 5.30$
30	70	$56.09 \pm 4.90$	$78.41 \pm 6.84$	$61.67 \pm 5.38$
20	80	$45.41 \pm 3.96$	$96.90\pm8.46$	$71.16\pm6.21$
10	90	$44.12\pm3.85$	$99.00\pm8.64$	$85.28\pm7.44$
0	100	_	$94.24\pm8.22$	$94.24\pm8.22$





Состав сплава, ат. %		<b>а</b> <del>П</del> исп	а ттисп	<b>А ТТ</b> ИСП	
Al	Te	$\Delta H_{Al_2Te_3}$	$\Delta H_{Te}$	$\Delta \mathbf{n}_{Al_2Te_3-Te}$	
40	60	$98.65\pm8.61$	—	$98.65\pm8.61$	
30	70	$95.06\pm8.30$	$112.84\pm9.85$	$99.51\pm8.69$	
20	80	$84.62\pm7.39$	$131.16 \pm 11.45$	$107.89\pm9.42$	
10	90	$91.64\pm8.00$	$128.95\pm11.25$	$119.62 \pm 10.44$	
0	100	—	$118.96\pm10.38$	$118.96\pm10.38$	

Таблица 3. Парциальные и интегральная энтальпии испарения расплавов теллура и теллурида алюминия, кДж/моль

достижения конечного результата потребуется несколько циклов испарение—конденсация [13], причем понижение давления отрицательно влияет на возможность такого разделения.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании произведения величин суммарного, определенного методом точек кипения (изотермический вариант) при 700–1200°С (973– 1473 К) давления на долю теллура в паровой фазе, найденную статическим методом, рассчитано парциальное давление пара теллура над расплавами системы Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Te. Численным интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема, рассчитаны парциальное давление насыщенного пара теллурида алюминия над его расплавами с теллуром, парциальные и интегральные термодинамические функции испарения расплавов системы теллурид



Рис. 4. Фрагмент диаграммы состояния системы алюминий-теллур.

алюминия—теллур. Давление насыщенного пара расплавленного теллурида алюминия соответствует зависимости:  $\ln p_{Al_2Te_3}^{\circ}$  [Па] = 18.828 –  $-11865T^{-1}$ . Энтропия испарения  $Al_2Te_3$  (60.71  $\pm 3.37$  Дж/(моль K)) косвенно подтверждает конгруэнтный характер испарения теллурида алюминия вследствие наличия ассоциатов в паровой фазе.

На основании величин давления насыщенного пара компонентов определены термодинамические активности компонентов сплава и рассчитаны термодинамические функции образования расплавов системы Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te. Установлено, что образование сплавов сопровождается увеличением беспорядка в системе в интервале доэвтектических концентраций Те с максимумом 5.8 Дж/(моль К) при ~74 ат. % Те и незначительным упорядочением в заэвтектических сплавах (-1.3 Дж/(моль К)). Образование сплавов на основе теллурида алюминия идет с поглощением тепла с максимумом +4.22 кДж/моль при ~70 ат. % Те и экзотермично для расплавов на основе теллура: -6.35 кДж/моль при ~94 ат. % Те. Расположение границ полей парожидкостного равновесия свидетельствует о невозможности разделения системы Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Те на теллур и теллурил дистиллящией в вакууме в одну операцию. причем в вакууме коэффициент разделения компонентов уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Новоселова А.В., Пашинкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. М.: Наука, 1978. 112 с.
- 2. Капустинский А.Ф., Голутвин Ю.М. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1951. № 2. С. 192.
- Joël H.A., Schneider A. // Naturwissenschaften. 1967. Jg. 54. H. 22. S. 587.
- 4. *Gattow Dr.G.* // Angew. Chem. 1956. Jg. 68. № 16. S. 521.

- 5. *Ficalora P.J., Hastie J.W., Margrave J.L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 5. P. 1660.
- 6. *Said H., Castanet R., Kehiaian H.V.* //J. Less-Comm. Met. 1976. V. 46. № 2. P. 209.
- Said H., Chastel R., Bergman C., Castanet R. // Z. Metallkunde. 1981. Bd. 72. H. 5. S. 360.
- 8. Ferro D., Nappi B.M., Balducci G., Placente Vol. // Thermochim. Acta. 1980. V. 35. P. 35.
- Blot J., Rogez J., Castanet R. // J. Less-Comm. Met. 1986. V. 118. P. 67.
- Kniep R., Blees P. // Z. Naturforsch. 1988. Bd. 43b. S. 182.
- Prabhu N., Howe J.M. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. № 2. P. 202.
- 12. *Oh C.-S., Lee D.N.* // CALPHAD. 1993. V. 17. № 2. P. 175.
- 13. Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E. // Russ. J. Non-Ferrous Metals. 2011. № 1. P. 19.
- Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 8. P. 1526.

- Darken L.S., Gurry R.W. Physical Chemistry of Metals. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Company. INC, 1953. 570 p.
- 16. Rao Y.K. // Met. Trans. 1983. V. B14. № 1-4. P. 308.
- Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 240 с.
- Clark J.B., Richter P.W. // High Pressure Sci. and Technol. Proc. 7<sup>th</sup> Int. AIRAPT Conf., Le Creusot, 1979. V. 1. Oxford. 1980. P. 363–371.
- Yong Nian Dai, Bing Yang. Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals. Beijing: Metallurgical Ind. Press. 2000. V. 3. P. 516.
- Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. М.: Научный мир, 2010. 304 с.
- 21. *Despande N.U., Ray K.K., Mallik A.K.* // Trans. Indian Inst. Met. 1984. V. 37. № 6. P. 715.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_\_\_\_ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3:678.764.43

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И СТЕКЛОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2022 г. В. Ф. Урьяш<sup>а,\*</sup>, С. В. Чупрова<sup>а</sup>, Н. Ю. Кокурина<sup>а</sup>, А. В. Маркин<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ), 603022, Нижний Новгород, Россия

> \**e-mail: su2101@rambler.ru* Поступила в редакцию 11.07.2021 г. После доработки 07.08.2021 г. Принята к публикации 09.08.2021 г.

В вакуумном адиабатическом калориметре измерена теплоемкость в области 6 (80)—330 К четырех образцов сополимера бутилметакрилата (БМА) с метакриловой кислотой (МАК), содержавших от 7.6 до 37.3 мол. % кислоты. Рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия и функция Гиббса) указанных сополимеров. Построены и проанализированы изотермы термодинамических функций в изученной области температур и составов сополимера. Получено, что основной вклад в изменение функции Гиббса сополимеров вносит не энергия межмолекулярного взаимодействия (энтальпийный фактор), а упорядочение системы (энтропийный фактор). Показано, что для использования в качестве матрицы для трансдермального введения лекарственных веществ наиболее подходящим является сополимер БМА–МАК, содержащий 7.6 мол. % кислоты.

*Ключевые слова:* теплоемкость, термодинамические функции, бутилметакрилат, метакриловая кислота, сополимеры, состав

DOI: 10.31857/S0044453722020285

Одной из перспективных областей использования полимеров в медицине является конструирование макромолекулярных терапевтических систем и. в частности. трансдермальных (ТТС). способных обеспечить доставку лекарственных веществ (ЛВ) в определенной дозе к заданному органу-мишени в строго регламентированных временных интервалах [1–11]. Такие терапевтические системы нового поколения являются пролонгированными, не вызывают болевого шока, а ЛВ не подвергается разрушающему действию в желулочно-кишечном тракте. Необходимым условием, определяющим возможность применения полимерного материала в любой сфере медицины, является наличие v него таких свойств, как нетоксичность, стойкость по отношению к биологическим средам, а также способность выдерживать стерилизацию без существенного изменения свойств. Более того, он не должен обладать сенсибилизирующим, канцерогенным, мутагенным и тератогенным действием. Этим требованиям отвечают многие виды полимеров, в частности, акриловые сополимеры [4-6, 12, 13]. Однако требуется индивидуальный подбор материала в каждом конкретном случае. При этом, кроме наличия у материала перечисленных выше свойств,

важную роль играют физико-химические и, в частности, термодинамические характеристики, изучение которых позволяет оптимизировать состав сополимера таким образом, чтобы он как можно более полно отвечал предъявляемым требованиям и подходил для решения поставленной задачи [4, 14–16].

В связи с изложенным целью работы являлось изучение термодинамических характеристик (теплоемкости, энтальпии, энтропии и функции Гиббса) сополимеров бутилметакрилата (БМА) с метакриловой кислотой (МАК) в зависимости от температуры и состава, чтобы на основании полученных результатов выбрать состав полимерной системы, оптимально подходящей для использования в качестве матрицы для TTC.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сополимеров БМА–МАК, содержавших от 7.6 до 37.3 мол. % МАК, осуществляли суспензионной полимеризацией по запатентованной методике [4, 17]. Сополимеры, содержавшие более ~40 мол. % МАК, авторам не удалось получить указанным способом вследствие физической неустойчивости суспензии [4, 17]. Предложенная методика позволяет проводить синтез сополимеров БМА с МАК до глубокой степени конверсии мономеров (99.5–99.8%), свободных от остаточного мономера БМА и содержащих незначительное количество воды (менее 0.5 мас. %). Благодаря этому получаемый сополимер нетоксичен. Такие сополимеры могут быть использованы в медицине для создания связующего для ТТС. Синтез проводили, путем суспензионной полимеризации мономеров в водной среде при рН 3, в присутствии инициатора – перекиси бензоила, в две стадии: 2 ч при 343 К и 2.5 ч при 353 К в присутствии стабилизатора (0.3-0.6 мас. %) сополимера метакрилата натрия (84 мас. %) с метакриловой кислотой (16 мас. %), при концентрации инициатора 1.5 мас. %. После этого сополимер промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили. Состав сополимера определяли титрованием карбоксильных групп МАК, как рекомендуется в работе [18]. Молекулярная масса сополимеров изменялась от 88000 до 100000 в зависимости от содержания МАК. Рентгеноструктурный анализ показал, что статистические сополимеры БМА-МАК полностью аморфны. Молярную массу повторяющегося звена сополимеров (услов. моль) рассчитывали по уравнению :

$$M_{\rm conol} = X_1 M_1 + X_2 M_2, \tag{1}$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — мольные доли БМА и МАК, соответственно,  $M_1$  и  $M_2$  — молярные массы повторяющегося звена БМА и МАК соответственно.

Мономеры БМА и МАК очищали фракционированием при пониженном давлении. По данным хроматографического анализа содержание основного компонента в отобранных фракциях мономеров составляло 99.9. Показатели преломления  $n_D$  при 293 К для БМА и МАК равнялись соответственно 1.4240 и 1.4314, что совпадало с надежными литературными данными [19].

Измерение теплоемкости ( $C_p^{\circ}$ ) в области 80-330 К проводили в вакуумном адиабатическом калориметре конструкции Харьковского физикотехнического института низких температур АН Украины [4, 16, 20, 21]. Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Он не превышал 40% от теплоемкости калориметра с веществом в изученном интервале температур. Для проверки методики на отсутствие систематической ошибки была определена теплоемкость эталонной бензойной кислоты марки К-1 (Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург). Различие полученных результатов и данных [22] составило 0.3% при T == 80-330 К. Подъем температуры в опытах по измерению теплоемкости составлял 1-3 К, поэтому поправка на кривизну функции  $C_p^{\circ} = f(T)$  не вводилась. Отклонение экспериментальных данных от усредняющих кривых было в пределах 0.3%.

Для измерения  $C_p^{\circ}$  в области 6—80 К использовали вакуумный адиабатический калориметр БКТ-3.07 с дискретным нагревом и автоматизированной системой поддержания адиабатичности условий измерения [23, 24]. Калориметр сконструирован и изготовлен в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской обл.). Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления типа RIRT-2 ( $R_0 \approx 100$  Ом). Абсолютная погрешность измерений температуры  $\pm 5 \times 10^{-3}$  К. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости ампулы, заполненной гелием до давления 16 кПа. Для проверки надежности работы калориметрической установки была измерена теплоемкость эталонных образцов бензойной кислоты марки К-1 и меди марки "о.с.ч. 11-4". Отклонение полученных значений теплоемкости от паспортных данных и данных метрологических работ составляло 2% в интервале 6-20 К, не превышало 0.5% в интервале 40-80 К.

Была изучена теплоемкость четырех образцов сополимера БМА – МАК (табл. 1). Термодинамические функции веществ  $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$  и  $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$  рассчитывали интегрированием кривых  $C_{p}^{\circ} = f(T)$  и  $C_{p}^{\circ} = f(\ln T)$  соответственно, а функцию Гиббса  $G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)$  – по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Для расчета термодинамических функций образцов 1 и 2 (табл. 1) экстраполировали их кривые зависимости  $C_{p}^{\circ} = f(T)$  от 6 к  $T \rightarrow 0$  К, используя уравнение Дебая [4, 16, 25]:

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \qquad (2)$$

где n = 1 и  $\Theta_D$  – специально подобранные параметры (табл. 1).

Теплоемкость образцов 3 и 4 измеряли от 80 К (табл. 1), поэтому для расчета их термодинамических функций полученные зависимости  $C_p^\circ = f(T)$ указанных веществ экстраполировали от 80 к  $T \rightarrow$  $\rightarrow 0$  К по методу Келли–Паркса–Хаффмана [4, 16, 26]

$$C_p^\circ = C_{p,\vartheta}^\circ (A + BT), \tag{3}$$

где  $C_{p,9}^{\circ}$  – измеренная в области 6–80 К теплоемкость эталонного вещества, родственного изучаемому (образец 2); *T* – температура, K.

Коэффициенты A и B в уравнении (3) подбирались таким образом, чтобы решение его совпадало с экспериментально определенными значениями  $C_p^{\circ}$  вещества в интервале 80–100 К с погрешностью не хуже 0.3% (табл. 1).

Образец	1	2	3	4
Содержание МАК в сополимере БМА-МАК, мол. %	7.6	25.1	28.5	37.3
Молярная масса повторяющегося звена сополимера, г/(услов. моль)	137.90	128.12	126.21	121.25
Масса сополимера при измерении $C_p^\circ = f(T)$ в области 80–320 К, г	2.8044	3.3105	3.3137	2.4363
Масса сополимера при измерении $C_p^\circ = f(T)$ в области 6–80 К, г	0.4665	0.3750	_	—
Параметр $\Theta_D$ в (2), К	46.3	46.4	46.3	46.2
Коэффициент А в (3)	—	—	0.99222	0.96391
Коэффициент В в (3)	_	_	0.0003145	0.000454

**Таблица 1.** Молярная масса повторяющегося звена сополимеров БМА–МАК, массы образцов при измерении теплоемкости [4] и параметры  $\Theta_D$ , *A* и *B* 

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 1 и в табл. 2-5. На рис. 1 приведены также значения теплоемкости гомополимеров ПБМА (кривая 1) и ПМАК (кривая 6). Исследования  $C_p^{\circ}$  и термодинамических функций ПМАК проводились с 1967 г. [27–30]. В работах [28, 30] С<sub>p</sub><sup>o</sup> ПМАК была измерена в вакуумном адиабатическом калориметре с периодическим вводом энергии в области 60-300 К с погрешностью 0.3%, а в [29] – 298–463 К в адиабатическом калориметре с непрерывным вводом энергии (скорость нагрева ~1 К/мин) с погрешностью 0.5% [31]. Однако в этих статьях не указано содержание остаточной воды в изученных образцах ПМАК. Авторы [27] измеряли  $C_p^{\circ} = f(T)$  ПМАК (содержание остаточной воды 2.5 мас. %) в вакуумном адиабатическом калориметре в области 80-325 К. Содержание воды было рассчитано по термохимическим данным при определении энтальпии сгорания ПМАК. По полученным данным в [27] была рассчитана теплоемкость в области 80-325 К безводной ПМАК, исходя из предположения, что  $C_p^{\circ}$  аддитивно складывается из теплоемкости полимера и воды [32]. Эти данные приведены на рис. 1 (кривая 6). Для расчета термодинамических функций ПМАК ее  $C_p^\circ = f(T)$ экстраполировали от 80 к  $T \rightarrow 0$  К по уравнению (3). Эталоном служила  $C_p^{\circ}$  образца 2. Получили, что A = 0.548326, а B = -0.0000227.

На кривой  $C_p^{\circ} = f(T)$  ПМАК в интервале 295– 306 К проявился релаксационный переход эндотермического характера, который можно классифицировать как  $\gamma$ -переход ( $T_{\gamma} = 300.6$  К) [4, 27] (рис. 1, кривая 6). Этот переход происходит в стеклообразном полимере и связан с возникновением колебаний боковых групп в полимерной цепи [16]. В ПМАК методом ДТА было зарегистрировано еще два релаксационных перехода ( $\beta$  и  $\alpha$ ) [4, 27]. Последний переход относится к стеклованию ПМАК ( $T_c$ ), а  $\beta$ -переход связан с колебаниями участков макромолекул полимера меньших

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

чем сегмент [16]. Экстраполяция зависимости  $T_c$  ПМАК от содержания воды в образце на нулевое содержание H<sub>2</sub>O позволило определить  $T_c$  в безводной ПМАК 456 К [4, 27].

Первая работа по измерению теплоемкости ПБМА в вакуумном адиабатическом калориметре в области 93-433 К была опубликована в 1971 г. [33]. Затем исследования были продолжены Вундерлихом с сотр. [30] и Лебедевым с сотр. [34] в таком же калориметре. В последней работе измерения  $C_n^\circ = f(T)$  проводились в области 8–330 К с погрешностью ~1% вблизи 10 К, 0.5% - в интервале 10-30 К и 0.2% - в области 30-330 К. Имеются также данные, полученные методом ДСК в области 240-400 К [35]. На рис. 1 приведены значения  $C_p^{\circ}$  ПБМА из работы [30] (кривая 1), так как только в этой статье приведены численные значения  $C_p^{\circ}$  ПБМА в области 80-450 К. В литературе приведены следующие значения Т<sub>с</sub> ПБМА: 290 [30], 293 [34] и 312 К [35]. Значения T<sub>с</sub>, полученные в работах [30] и [34] совпадают в пределах погрешности ее определения. Близкое значение Т<sub>с</sub> ПБМА (295 К) было получено методом ДТА [4, 36]. Для расчета термодинамических функций ПБМА его  $C_p^\circ = f(T)$  экстраполировали от 80 к  $T \rightarrow 0$  К по уравнению (3). Эталоном служила  $C_p^{\circ}$ образца 1. Получили следующие значения коэффициентов: *A* = 1.34178, *B* = -0.002776.

Теплоемкость сополимера с содержанием МАК 7.6 мол. % (рис. 1, кривая 2; табл. 2) монотонно возрастает в интервале 6–290 К. Далее наблюдается аномалия эндотермического характера, связанная с расстеклованием сополимера ( $T_{c1} = 306$  К). В работах [4, 36] проведен ДТА ряда сополимеров БМА–МАК. У всех образцов сополимеров, содержавших от 7.6 до 37.3 мол. % МАК, проявилось два (<20 мол. % МАК) или три (>20 мол. % МАК) интервала расстеклования с температурами переходов  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  и  $T_{c3}$ . Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о многофазности статистических сополимеров БМА–МАК. Принято считать, что статистиче-



**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкости сополимеров БМА–МАК, содержащих МАК, мол. %: *1* – 0 [30]; *2* – 7.6; *3* – 25.1; *4* – 28.5; *5* – 37.3; *6* – 100 [27].

ские акриловые сополимеры имеют одну  $T_c$ . И это действительно имеет место для системы метилметакрилат (MMA)–MAK [29]. Однако для некоторых акриловых сополимеров наблюдается несколько  $T_c$ . Например, в работе [37] для сополимеров ММА–бутилакрилат и ММА–этилгексилакрилат обнаружены один или два температурных интервала расстеклования в зависимости от состава мономерной смеси. В работе [38] методом ДСК было зарегистрировано три  $T_c$  в гибридных алкидно-акриловых смолах на водной основе.

Можно предположить две причины, которые приводят к появлению нескольких T<sub>c</sub> в сополимерах БМА-МАК [4, 36]. Во-первых, это может быть связано с распределением МАК между водной фазой и каплями эмульсии БМА в процессе синтеза сополимера. Во-вторых – с конверсионной неоднородностью по составу, которая возникает при полимеризации до глубоких конверсий [18, 39]. Поэтому при условиях, описанных в [17], идет суспензионная полимеризация, в результате которой получается сополимер БМА-МАК, на поверхности гранул которого адсорбируются молекулы сополимера БМА-МАК, сильно обогащенного МАК, полученные растворной полимеризацией. Таким образом, все получаемые гранулы сополимера БМА-МАК имеют "оболочку" из сополимера, сильно обогащенного МАК, расстеклованию которого соответствует релаксационный переход  $T_{c3}$ . Морфологию ядро—оболочка показывают, например, ММА/алкидные частицы, образующиеся в результате гибридной миниэмульсионной полимеризации [40]. Оболочка обогащена полиакрилатом, а ядро — алкидом.

Как показал ДТА [4, 36], для образцов, содержавших более 20 мол. % МАК, наблюдается еще и третий температурный интервал расстеклования со средней температурой  $T_{c2}$ , который относится к расстеклованию фракции сополимера, полученной при глубоких конверсиях, и состав которой отличается от сополимера, получаемого до степени конверсии в 90%.

Экспериментальные значения теплоемкости сополимера, содержащего 25.1 мол. % МАК, представлены кривой *3* (рис. 1) и в табл. 3. Теплоемкость этого сополимера монотонно возрастает в интервале температур 6–300 К. Более резкий подъем при 303 К объясняется начинающимся расстеклованием, средняя температура которого по данным ДТА  $T_{c1} = 321$  К [4, 36]. Аналогичная картина наблюдается для образца сополимера БМА–МАК (28.5 мол. %), чья теплоемкость (рис. 1, кривая 4; табл. 4) монотонно возрастает в интервале 80–303 К. Далее также наблюдается более резкий подъем, относящийся к началу расстеклования. Как показал ДТА [4, 36], средняя **Таблица 2.** Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/К (услов. моль)) образца сополимера БМА-МАК (7.6 мол. %). *М* = 137.90 г/(услов. моль) **Таблица 3.** Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/К (услов. моль)) образца сополимера БМА-МАК (25.1 мол. %). *M* = 128.12 г/(услов. моль)

<i>Т</i> , К	$C_p^\circ$	<i>Т</i> , К	$C_p^\circ$	<i>Т</i> , К	$C_p^\circ$	<i>Т</i> , К	$C_p^\circ$	<i>Т</i> , К	$C_p^\circ$	<i>Т</i> , К	$C_p^\circ$
6.112	0.8240	46.69	38.15	185.6	144.8	7.738	1.270	51.66	38.49	186.9	130.0
6.881	1.051	49.11	40.72	189.7	147.7	8.240	1.443	54.07	40.98	191.7	132.8
7.568	1.339	51.53	42.95	194.2	150.3	8 872	1 793	56 48	42 73	196.3	135.3
8.179	1.657	53.95	45.15	198.6	153.4	0.370	2 100	58.80	12.75	200.8	138.0
8.762	2.027	56.36	47.83	201.9	155.3	9.379	2.100	50.09	44.07	200.8	138.0
9.322	2.404	58.78	49.94	206.3	158.5	9.924	2.567	61.30	46.61	205.3	140.8
9.860	2.844	61.19	51.97	210.5	160.9	10.45	2.862	63.71	48.63	209.5	143.6
10.40	3.234	63.61	54.58	214.7	163.7	10.98	3.233	66.12	50.54	217.0	147.3
10.93	3.599	66.03	56.72	218.8	166.6	11.49	3.573	68.53	52.73	221.8	150.8
11.46	4.044	68.44	58.91	222.9	169.0	12.01	3.943	70.94	54.67	226.4	154.5
11.99	4.447	70.85	61.14	226.9	171.9	12.52	4.384	73.35	56.54	230.8	157.4
12.50	4.955	73.27	63.55	230.8	174.4	13.02	4,714	75.76	58.60	235.0	159.4
13.00	5.365	75.68	65.56	234.7	177.7	13 /0	5 180	78.17	60.21	230.1	161.8
13.52	5.850	78.09	67.72	238.5	180.6	12.09	5 451	70.17	(1.15	239.1	164.9
14.03	6.232	/9.60	69.33	242.3	183.4	13.98	5.451	/9.48	01.15	242.9	104.8
14.49	0.008	83.88	76.52	240.0	185.9	14.48	5.899	83.24	63.20	246.8	167.2
15.40	7.497	02.25	70.33 80.07	255.9	192.5	14.98	6.292	87.03	66.94	251.0	169.7
15.75	2 315	92.33	83.00	257.7	194.7	15.80	7.007	90.89	69.63	254.7	172.3
16.25	8.313	90.38 100 5	86.96	265.8	201.3	16.56	7.519	95.15	72.51	259.4	174.8
17.27	9.348	104.9	89.91	269.7	202.9	17.60	8.495	99.79	75.52	264.1	178.9
17.78	9.885	109.2	93.39	273.7	206.2	18.66	9.448	104.2	78.76	268.6	181.4
18.29	10.43	113.5	96.32	277.2	207.6	19.72	10.53	108.5	82.48	273.0	183.6
18.80	10.94	117.8	98.91	281.7	210.7	21 17	11 55	112.6	85.03	277.2	186.8
19.32	11.47	124.7	104.1	286.1	213.6	22.17	12.14	125.6	02.59	277.2	190.6
19.83	12.02	128.8	107.1	290.3	218.4	25.54	13.14	123.0	95.58	201.3	109.0
20.33	12.60	132.9	109.7	294.5	224.3	25.55	14.87	130.1	96.22	285.8	193.5
21.57	13.73	136.9	112.4	298.4	229.2	27.79	17.05	134.4	99.16	290.1	196.5
23.76	15.59	141.0	115.8	302.3	234.2	30.51	19.39	138.6	101.9	295.2	199.8
26.01	17.63	145.1	117.9	305.9	243.2	32.44	20.85	143.0	104.6	299.5	203.7
28.27	19.74	149.1	120.5	307.2	246.5	34.82	23.15	147.7	107.6	303.6	207.7
30.33	21.59	153.1	123.4	311.2	256.6	37.22	25.37	152.2	110.5	308.1	213.3
32.21	23.65	157.1	125.9	314.9	261.6	39.62	27.70	156.6	112.9	312.2	217.5
34.60	26.27	161.9	129.6	318.8	266.7	42.03	29.63	160.9	115 5	315 5	221.4
37.01	28.55	168.9	134.1	322.5	269.9	14 44	22.00	171.0	121.0	320.9	221.1
39.42	31.06	173.1	137.3	326.1	274.4	44.44	32.13	1/1.9	121.9	320.8	220.3
41.85	33.14	177.3	139.8	330.5	277.1	46.85	34.00	177.0	124.4	325.6	235.5
44.27	35.59	181.5	142.7			49.25	36.55	182.0	127.2	330.7	241.9

Таблица 4. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/К (услов. моль)) образца сополимера БМА-МАК (28.5 мол. %); *M* = 126.21 г/(услов. моль)

Таблі	ица <b>5</b> . Эн	кспериме	нтальные	значения	теплоемко-
сти	(Дж/К	(услов.	моль))	образца	сополимера
БМА	-MAK (	37.3 мол.	%); $M = 1$	21.25 г/(ус.	лов. моль)

<i>Т</i> , К	$C_p^{\circ}$	<i>Т</i> , К	$C_p^{\circ}$	<i>Т</i> , К	$C_p^\circ$
79.77	59.54	171.1	117.3	260.4	169.6
83.70	61.42	175.3	119.9	264.6	172.7
88.02	64.75	179.4	122.1	268.9	175.3
92.71	67.78	183.6	124.8	273.2	178.8
97.26	71.30	187.7	126.5	277.6	181.6
101.3	74.20	191.9	129.3	278.3	182.4
105.2	77.11	196.0	131.9	282.3	184.8
109.0	79.07	200.2	134.2	286.1	187.4
112.8	82.14	204.3	136.1	289.8	190.4
116.6	84.44	208.5	138.5	293.4	192.7
120.6	87.58	214.1	141.5	296.9	194.4
126.9	90.97	218.8	144.0	300.4	196.9
131.2	93.65	223.5	146.7	303.7	199.6
135.5	96.72	228.1	149.0	305.2	201.9
139.6	99.13	232.6	151.9	309.8	205.8
143.7	101.5	237.1	155.6	314.3	211.2
147.7	104.4	241.6	158.8	318.7	216.9
151.7	106.7	246.0	161.4	323.1	222.6
155.7	109.1	250.4	163.9	327.3	228.8
163.3	112.4	256.2	167.2	330.8	234.2
167.2	114.9				

<i>Т</i> , К	$C_p^\circ$	Т, К	$C_p^{\circ}$	Т, К	$C_p^\circ$
79.74	57.21	178.2	116.8	258.8	163.1
83.91	59.48	182.4	118.6	267.4	168.5
88.23	62.03	186.4	121.1	271.7	171.5
92.64	64.65	190.5	123.6	275.6	174.2
97.10	67.52	194.6	125.5	279.6	176.4
101.3	70.62	198.6	127.3	283.4	179.9
105.4	73.37	202.8	129.9	287.6	181.4
109.6	76.79	206.9	132.4	291.5	182.6
113.7	79.38	196.9	126.8	295.4	187.5
120.5	83.16	201.6	129.0	299.1	192.4
124.7	85.79	205.7	131.1	289.9	181.8
129.8	88.29	209.8	133.9	294.3	186.1
132.9	89.88	213.8	136.2	298.1	191.0
137.0	92.41	217.7	138.3	303.6	196.4
141.0	95.18	221.6	140.2	308.1	199.2
145.0	97.88	225.4	141.8	300.7	193.8
149.0	99.89	229.8	144.5	305.3	197.7
153.4	103.6	232.8	146.8	309.9	199.8
158.0	106.4	237.3	148.9	314.3	201.2
162.2	108.7	241.6	151.9	318.7	204.8
166.2	110.1	245.9	154.7	322.9	207.8
170.2	111.8	250.2	157.8	327.2	212.5
174.3	114.6	254.5	160.8	331.4	218.1

температура его  $T_{c1} = 327$  К. На кривой теплоемсополимера с содержанием MAK кости 37.3 мол. % (рис. 1, кривая 5; табл. 5) наблюдается один физический переход со средней температурой  $T_{c1} = 299.5$  К и начало следующего, средняя температура которого по данным ДТА  $T_{c2} = 337$  К [4, 36].

Усредненные значения  $C_p^{\circ}$  и термодинамиче-ские функции изученных сополимеров БМА— МАК в зависимости от температуры приведены в табл. 6-10. Так как расстеклование не заканчивалось при 330 К (рис. 1, кривые 2-5), термодинамические функции в температурном интервале релаксационного перехода рассчитывали непосредственно по кривым  $C_p^\circ = f(T)$  изученных образцов. Анализ изотерм концентрационной зависимости  $C_p^{\circ}$  сополимеров БМА–МАК (рис. 2а,

табл. 10) показал, что при температурах, при которых они находятся в стеклообразном состоянии во всей области составов, эта зависимость изобарной теплоемкости сополимеров близка к линейной и уменьшается с увеличением содержания МАК в сополимере. Отклонения от аддитивной зависимости в данном случае не велики и сопоставимы с погрешностью определения  $C_p^{\circ}$ . Переход систем в высокоэластическое состояние сопровождается отрицательным отклонением от соответствующих линейных зависимостей (например, изотерма при T = 300 K, рис. 2а). Больший интерес представляют изотермы концентрационных зависимостей энтальпии (рис. 2б), энтропии (рис. 2в) и функции Гиббса нагревания (рис. 2г). Изотермы энтальпии аддитивны при всех температурах (табл. 10), поскольку стеклование является безэнтальпийным переходом [16,

<i>Т</i> , К	<i>С</i> <sup>°</sup> <sub><i>p</i></sub> , Дж/К (услов. моль)	<i>H</i> °( <i>T</i> ) − <i>H</i> °(0), кДж/(услов. моль)	<i>S</i> °( <i>T</i> ) – <i>S</i> °(0), Дж/К (услов. моль)	$-[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)],$ кДж/(услов. моль)
10	2.745	0.00940	1.363	0.00423
20	11.87	0.07960	5.709	0.03458
40	31.03	0.5053	19.82	0.2875
60	51.55	1.331	36.30	0.8470
80	69.26	2.540	53.58	1.746
100	86.48	4.105	70.96	2.991
120	101.0	5.983	88.05	4.583
140	114.6	8.139	104.6	6.505
160	128.2	10.57	120.8	8.758
180	141.4	13.26	136.7	11.35
200	154.4	16.22	152.3	14.24
220	167.3	19.44	167.6	17.43
240	181.6	22.92	182.7	20.93
260	196.7	26.71	197.9	24.74
273.15	206.1	29.36	207.8	27.40
280	209.1	30.78	213.0	28.86
298.15	229.6	34.73	226.6	32.83
300	232.8	35.16	228.1	33.27
320	268.5	40.18	244.3	38.00
330	276.6	42.92	252.7	40.47

**Таблица 6.** Усредненные значения теплоемкости и термодинамические функции сополимера БМА-МАК, содержавшего 7.6 мол. % МАК

**Таблица 7.** Усредненные значения теплоемкости и термодинамические функции сополимера БМА–МАК, содержащего 25.1 мол. % МАК

<i>Т</i> , К	С°, Дж/К (услов. моль)	<i>H</i> °( <i>T</i> ) − <i>H</i> °(0), кДж/(услов. моль)	<i>S</i> °( <i>T</i> ) – <i>S</i> °(0), Дж/К (услов. моль)	-[ <i>G</i> °( <i>T</i> ) - <i>G</i> °(0)], кДж/(услов. моль)
10	2.432	0.00800	1.100	0.00300
20	10.25	0.06990	4.944	0.02898
40	27.79	0.4475	17.46	0.2509
60	46.15	1.188	32.23	0.7458
80	61.32	2.272	47.71	1.545
100	76.21	3.649	63.02	2.653
120	89.98	5.312	78.14	4.065
140	102.8	7.241	92.98	5.776
160	115.3	9.421	107.5	7.779
180	126.0	11.84	121.7	10.07
200	137.7	14.47	135.6	12.65
220	150.0	17.35	149.3	15.50
240	162.9	20.48	162.9	18.62
260	175.7	23.86	176.4	22.00
273.15	184.2	26.23	185.3	24.38
280	188.7	27.51	189.9	25.66
298.15	203.2	31.06	202.2	29.23
300	204.9	31.43	203.5	29.62
320	227.3	35.74	217.4	33.83
330	241.5	38.08	224.6	36.04

<i>Т</i> , К	С <sup>°</sup> <sub>p</sub> , Дж/ К (услов. моль)	<i>H</i> °( <i>T</i> ) − <i>H</i> °(0), кДж/(услов. моль)	<i>S</i> °( <i>T</i> ) − <i>S</i> °(0), Дж/К (услов. моль)	$-[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)],$ кДж/(услов. моль)
10	2.405	0.00790	1.089	0.00299
20	10.11	0.06900	4.885	0.02870
40	27.22	0.4397	17.15	0.2463
60	44.92	1.162	31.56	0.7316
80	59.30	2.213	46.59	1.514
100	73.22	3.540	61.33	2.593
120	86.88	5.140	75.89	3.967
140	99.91	7.008	90.25	5.627
160	111.1	9.121	104.3	7.567
180	122.6	11.46	118.1	9.798
200	133.7	14.02	131.6	12.30
220	145.0	16.81	144.9	15.07
240	157.0	19.83	158.0	18.09
260	169.1	23.10	171.1	21.39
273.15	178.8	25.38	179.6	23.68
280	183.3	26,62	184,1	24.93
298.15	195.9	30.06	196.0	28.38
300	197.3	30.43	197.2	28.73
320	218.0	34.56	210.6	32.83
330	233.2	36.82	217.5	34.95

**Таблица 8.** Усредненные значения теплоемкости и термодинамические функции сополимера БМА–МАК, содержащего 28.5 мол. % МАК

**Таблица 9.** Усредненные значения теплоемкости и термодинамические функции сополимера БМА-МАК, содержащего 37.3 мол. % МАК

Т, К	С <sup>°</sup> <sub>p</sub> , Дж/ К (услов. моль)	<i>H</i> °( <i>T</i> ) − <i>H</i> °(0), кДж/(услов. моль)	<i>S</i> °( <i>T</i> ) − <i>S</i> °(0), Дж/К (услов. моль)	-[G°(T) - G°(0)], кДж/(услов. моль)
10	2.333	0.00800	1.165	0.00365
20	9.787	0.06720	4.843	0.02966
40	26.28	0.4254	16.70	0.2426
60	43.23	1.121	30.59	0.7144
80	56.88	2.131	45.03	1.471
100	70.00	3.403	59.16	2.513
120	82.65	4.931	73.05	3.835
140	94.98	6.708	86.73	5.434
160	107.0	8.728	100.2	7.304
180	117.6	10.97	113.4	9.442
200	128.5	13.43	126.3	11.83
220	139.4	16.11	139.1	14.49
240	151.0	19.01	151.7	17.40
260	164.0	22.16	164.3	20.56
273.15	172.6	24.37	172.6	22.78
280	177.0	25.57	176.9	23.96
298.15	190.9	28.88	188.4	27.29
300	193.2	29.24	189.6	27.64
320	205.2	33.23	202.5	31.57
330	216.4	35.34	208.9	33.60

*	I (		())))	, <b>1</b> , 1, <b>1</b> , <b>1</b> , <b>1</b> , <b>1</b> , <b>1</b> , <b>1</b> ,	
<i>Т</i> , К	$C_p^{\circ}$	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$	$T\left[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)\right]$	$-[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)]$	
ПБМА [30]					
100	92.03	4.720	8.390	3.670	
150	128.3	10.23	19.20	8.970	
200	164.5	17.54	33.98	16.44	
250	200.7	26.67	52.62	25.95	
300	263.4	38.01	75.48	37.47	
	Сопол	имер БМА–МАК (7.6 м	иол. %)	I	
100	86.48	4.105	7.096	2.991	
150	121.4	9.319	16.92	7.601	
200	154.4	16.22	30.46	14.24	
250	189.3	24.78	47.57	22.79	
300	232.8	35.16	68.43	33.27	
	Сополи	мер БМА–МАК (25.1	мол. %)	I	
100	76.21	3.649	6.302	2.653	
150	109.0	8.301	15.04	6.744	
200	137.7	14.47	27.12	12.65	
250	169.1	22.14	42.42	20.28	
300	204.9	31.43	61.05	29.62	
	Сополи	мер БМА–МАК (28.5	мол. %)	<u>I</u>	
100	73.22	3.540	6.133	2.593	
150	105.7	8.034	14.60	6.565	
200	133.7	14.02	26.32	12.30	
250	163.5	21.43	41.12	19.69	
300	197.3	30.43	59.16	28.73	
Сополимер БМА-МАК (37.3 мол. %)					
100	70.00	3.403	5.916	2.513	
150	101.0	7.687	14.02	6.336	
200	128.5	13.43	25.26	11.83	
250	157.6	20.55	39.50	18.95	
300	193.2	29.24	56.88	27.64	
ПМАК [27]					
100	41.50	2.014	3.549	1.535	
150	61.30	4.590	8.416	3.826	
200	79.20	8.116	15.25	7.134	
250	98.70	12.57	24.02	11.45	
300	116.9	17.96	34.71	16.75	

**Таблица 10.** Усредненные значения теплоемкости ( $C_p^{\circ}$ , Дж/К (услов. моль)) и термодинамические функции гомополимеров и сополимеров БМА–МАК ( $T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)]$ , [ $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ ], [ $G^{\circ}(T) - G^{\circ}(0)$ ], кДж/(услов. моль))

20, 41]. На изотермах энтропии сополимеров (рис. 2в, табл. 10) проявляются отрицательные отклонения от аддитивных прямых. Эти отклонения составляют от 3 до 9%, что существенно превышает погрешность расчета энтропии. При этом слагаемое  $T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)]$  вносит больший вклад в величины функций Гиббса нагревания в сравнении с энтальпийным членом в уравнении Гиббса–Гельмгольца при всех указанных температурах. Поэтому соответствующие изотермы функции Гиббса также имеют отрицательное отклонение от линейных зависимостей при температурах 100–300 К (рис. 2г, табл. 10). Другими словами, для всех изученных сополимеров БМА– МАК основной вклад в изменение функции Гиббса вносит не энергия межмолекулярного



**Рис. 2.** Изотермы теплоемкости (а), энтальпии (б), энтропии (в) и функции Гиббса (г) сополимеров БМА – МАК при: 100 (*I*), 150 (*2*), 200 (*3*), 250 (*4*), 300 K (*5*).

взаимодействия, а упорядочение системы. Этим изученные нами сополимеры отличаются от описанных в литературе сополимеров ММА–МАК [29], в которых для теплоемкости и энтальпии наблюдается отрицательное отклонение от аддитивности. Это указывает на то, что основной вклад в функцию Гиббса системы ММА–МАК вносит увеличение межмолекулярного взаимодействия с повышением содержания МАК.

Анализ термодинамических характеристик и данных ДТА [4, 36] сополимеров БМА–МАК, содержавших от 7.6 до 37.3 мол. % кислоты, показал, что для использования в качестве матрицы для трансдермального введения  $\beta$ -адреноблокаторов, нитроглицерина, хлорпропамида, ацетилсалициловой кислоты и других ЛВ наиболее подходящим является сополимер БМА–МАК (7.6 мол. %), в котором проявляется два температурных интервала расстеклования ( $T_{c1} = 306$  К и  $T_{c3} = 419$  K). Это подтвердили исследования, проведенные в ФНЦ Трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И. Шумакова Минздрава России, по диффузии ЛВ из ТТС в организм больного [6–8, 42].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Искусственные органы / Под ред. В.И. Шумакова. М.: Медицина, 1990. 272 с.
- Биосовместимость / Под ред. В.И. Севастьянова. М.: Изд-во ГУП "Информ. центр ВНИИгеосистем", 1999. 368 с.
- 3. Progress in Biomedical Polymers / Eds. C.G. Gebelein, R. L. Dunn. NY: Springer, 2013. 417 p.
- 4. Uryash V., Chuprova S., Kokurina N. Thermodynamics and Thermal Analysis of Plasticized Copolymers Butyl Methacrylate with Methacrylic Acid, a Binder for Transdermal Therapeutic Systems. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publ., 2021. 128 p.
- 5. Платэ Н.А., Васильев А.Е. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. А24. № 4. С. 675.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

- 6. Севастьянов В.И., Соломатина Л.А., Тихобаева А.А. и др. // Перспективные материалы. 2004. № 1. С. 46.
- 7. Севастьянов В.И., Саломатина Л.А., Яковлева Н.В. и др. // Мед. техника. 2000. № 2. С. 3.
- 8. Шумаков В.И., Саломатина Л.А., Яковлева Н.В. и *др.* // Вест. трансплантологии и искусственных органов. 1999. № 4. С. 33.
- 9. Штильман М.И. // Высокомолекуляр. соединения. 2010. Т. А52. № 9. С. 1551.
- 10. Васильев А.Е., Краснюк И.И., Равикумар С., Тохмачи В.Н. // Хим.-фарм. журн. 2001. Т. 35. № 11. С. 29.
- Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine / Eds. B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons. London; NY: Elsevier Acad. Press, 2004. 879 p.
- 12. Лавров Н.А., Крыжановская Т.С. // Пласт. массы. 1995. № 2. С. 42.
- 13. *Dittgen M., Durrani M., Lehmann K. //* S.T.P. pharma sci. 1997. V. 7. № 6. P. 403.
- Калоус В., Павличек З. Биофизическая химия. М: Мир, 1985. 446 с.
- Мревлишвили Г.М. Низкотемпературная калориметрия биологических макромолекул. Тбилиси: Мецниереба, 1984. 188 с.
- Урьяш В., Груздева А. Термодинамика биологически активных веществ. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Pub., 2017. 684 с.
- Князева Т.Е., Извозчикова В.А., Урьяш В.Ф. Способ синтеза сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой: Патент РФ № 2174522 // Б.И. 2001. № 28. С. 35.
- Князева Т.Е., Мясникова И.Б., Семчиков Ю.Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1998. Т. А40. № 8. С. 1360.
- 19. Липатов Ю.С., Нестерова А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. 543 с.
- Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С. Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд-во Нижегор. гос. ун-та, 1996. 297 с.
- Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Термодинамика органич. соедин.: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. гос. ун-та, 1976. Вып. 5. С. 89.
- 22. *Склянкин А.А., Стрелков П.Г.* // Журн. прикладн. механики и технич. физики. 1960. № 2. С. 100.
- Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техн. эксперим. 1985. № 6. С. 195.
  - ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

- 24. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. Уч. пособие для вузов. М.: ИЦ "Академия", 2003. 464 с.
- 26. Kelley K.K., Parks G.S., Huffman H.M. // J. Phys. Chem. 1929. V. 33. № 11. P. 1802.
- 27. Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Ларина В.Н., Чупрова С.В. // Высокомолекуляр. соединения. 2014. Т. А56. № 1. С. 37.
- 28. *Рабинович И.Б., Лебедев Б.В., Мелентьева Т.И. //* Там же. 1967. Т. А9. № 8. С. 1699.
- 29. Павлинов Л.И., Рабинович И.Б., Окладнов Н.А., Аржаков С.А. // Там же. 1967. Т. А9. № 3. С. 483.
- 30. *Gaur U., Lau Suk-fai, Wunderlich B.B., Wunderlich B. //* J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. № 4. P. 1065.
- 31. Попов М.М., Гальченко Г.Л. // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21. № 12. С. 2220.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 2. С. 310.
- Hoffmann R., Knappe W. // Koll.-Z. Z. Polym. 1971. V. 247. P. 763.
- 34. Лебедев Б.В., Кулагина Т.Г., Смирнова Н.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 581.
- 35. Берштейн В.А., Егоров В.М., Рыжов В.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. Б28. № 4. С. 268.
- Uryash V.F., Knyazeva T.E., Izvozchikova V.A., Kokurina N.Yu. Advances in Condensed Matter and Materials Research / Ed. F. Gerard. NY: Nova Sci. Pub. Inc., 2002. V. 3. P. 169–175.
- 37. *Овчинников Е.Ю., Горелов Ю.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. Б30. № 9. С. 677.
- 38. Yousefi A.A., Pishvaei M., Yousefi A. // Prog. Color Colorants Coat. 2011. V. 4. № 1. P. 15.
- 39. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров. Учебное пособие. Н. Новгород: Изд-во "Лань", 2012. 224 с.
- 40. *Tsavalas J.G., Luo Y., Hudda L., Schork F.J.* // Polym. React. Eng. 2003. V. 11. № 3. P. 277.
- Уэструм Э., Мак-Каллаф Дж. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Д. Фокса, М.М. Лэйбса, А. Вайсбергера. М.: Мир, 1967. С. 9–160.
- 42. Тихобаева А.А., Саломатина Л.А., Севастьянов В.И. // Вестн. трансплантологии и искусственных органов. 2003. № 4. С. 50.

# — ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА – И КАТАЛИЗ –

УДК 541.128

# КИНЕТИКА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ВОДОРОДОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2022 г. П. А. Чернавский<sup>*a,b,\**</sup>, Г. В. Панкина<sup>*a,c*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992, Россия <sup>b</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН, Москва, Россия <sup>c</sup> Институт нефтехимического синтеза им. Н.С. Топчиева, РАН, Москва, Россия \*e-mail: chern5@inbox.ru Поступила в редакцию 01.07.2021 г. После доработки 12.08.2021 г. Принята к публикации 13.08.2021 г.

Показано, что в процессе изотермического восстановления гематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) водородом при объёмной скорости потока 6 ×  $10^4$  ч<sup>-1</sup> в диапазоне температур 300–500°С, наблюдается образование вюстита при температуре ниже термодинамической границы существования фазы (FeO). Обнаружено, что внешнее магнитное поле влияет на скорость процесса восстановления гематита: увеличение напряженности поля от 50 Э до 5 кЭ приводит к заметному росту скорости реакции. Предположено, что магнитное поле может спровоцировать спиновую конверсию, в частности синглет—триплетные переходы.

*Ключевые слова:* изотермическая кинетика, восстановление оксидов железа, влияние внешнего магнитного поля

DOI: 10.31857/S0044453722020066

Интерес к механизму реакции восстановления оксидов железа водородом не ослабевает в течение многих десятилетий, однако в последнее время этот интерес подкреплен насущной необходимостью решения экологических проблем. Проблема состоит в том, что металлургические комбинаты, использующие углерод в качестве источника тепла, в частности, металлургический кокс, сталкиваются с серьезными трудностями, связанными со значительными выбросами СО<sub>2</sub>. Киотский протокол и Копенгагенское соглашение ограничивают выброс парниковых газов. Металлургический комбинат производит в среднем 2 тонны СО<sub>2</sub> на тонну металла. Таким образом, сокращение выбросов СО<sub>2</sub> в сталелитейной промышленности может иметь значительное влияние на контроль эмиссии антропогенного СО<sub>2</sub> [1].

Задача сокращения выбросов  $CO_2$  обусловливает интерес к использованию  $H_2$  или смеси  $H_2$  + + CO в качестве восстановителей. Недавние исследования были сосредоточены на кинетике восстановления гематита в  $H_2$  + CO или  $H_2$ , и сообщалось, что восстанавливаемость оксида железа выше при использовании чистого  $H_2$ , чем смеси с CO, а степень восстановления увеличивается с ростом концентрации  $H_2$  в смеси  $H_2$  + CO [2]. Водород существенно улучшает кинетику восстановительных реакций даже в небольших количествах. Восстановление водородом — процесс значительно менее эндотермический, нежели прямое восстановление углеродом, что улучшает тепловой баланс доменной печи [3].

Кинетике восстановления гематита посвящено значительное количество работ. Однако из-за различий в природе образцов, используемых в экспериментах, а также в условиях и методиках кинетических экспериментов, результаты зачастую противоречивы. При изотермическом восстановлении практически невозможно выделить отдельные стадии процесса с использованием традиционных методов исследования, таких как гравиметрия или анализ состава отходящих газов. По этой причине основная масса экспериментальных результатов, за редким исключением, получена в неизотермических условиях. В изотермических экспериментах Пено с сотр. [4] было показано, что для частиц гематита размером 1-2 мкм в диапазоне температур 220–680°С, имеет место следующая последовательность реакций восстановления:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_3O_4 + Fe_{1-x}O + Fe \rightarrow Fe.$$

Было показано, что последовательность реакций в приведенной схеме зависит от температурного интервала, в котором проводился эксперимент. Эффективная энергия активации перехода гематит-магнетит составила 76 кДж/моль. При T < $< 420^{\circ}$ C Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> восстанавливается непосредственно до металлического железа. В интервале 450°C  $< T < 570^{\circ}$ C в реакционной смеси присутствует одновременно магнетит, вюстит и железо, а при  $T > 570^{\circ}$ C магнетит полностью превращается в вюстит. При переходе к температурному интервалу  $T > 570^{\circ}$ C эффективная энергия активации уменьшается.

Авторами [5] также отмечено, что механизм восстановления гематита зависит от температурного интервала, в котором проводится эксперимент. В частности, показано, что при линейной скорости потока более 0.3 м/с отсутствует внешнедиффузионное торможение, а при размере частиц менее 0.1 мм отсутствует внутридиффузионное торможение. Промежуточный продукт вюстит FeO обычно образуется при температуре выше 570°С, что соответствует области термодинамической устойчивости вюстита. Однако, вюстит может существовать в метастабильном состоянии при температурах 400-570°С и быть промежуточным продуктом при восстановлении гематита водородом при температуре ниже 570°С в необратимых термодинамических условиях [6, 7].

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики восстановления гематита в изотермических условиях с использованием магнитометрического метода *in situ* [8]. Рассмотрено также влияние внешнего магнитного поля на кинетические параметры реакции восстановления оксидов железа в водороде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали гематит (Sigma-Aldrich) 96%, с размером частиц <5 мкм. Образец гематита массой 10 мг помещали в микрореактор, который одновременно служил измерительной ячейкой вибрационного магнитометра [9]. Порошок магнетита фиксировали неподвижно между двумя газопроницаемыми мембранами из пористого кварца. В потоке Ar (скорость потока аргона 30 мл/мин) исследуемый образец нагревали до 500°С и выдерживали при этой температуре 30 мин для удаления адсорбированной воды. Затем охлаждали до заданной температуры и заменяли поток Ar на H<sub>2</sub> (скорость потока водорода 30 мл/мин). Объемная скорость потоков составляла 6  $\times$  10<sup>4</sup> ч<sup>-1</sup>, что позволило исключить эффект внешнедиффузионного торможения. Намагниченность измеряли с частотой 1 Гц при двух значениях напряженности магнитного поля: 50Э и 5кЭ. Таким образом получали кинетические зависимости намагниченности от времени при заданной температуре.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены зависимости намагниченности от времени при экспозиции гематита в токе  $H_2$  при T = 400°C в магнитных полях 50 Э и 5 кЭ.

Из рис. 1 следует, что рост намагниченности в начальный момент реакции обусловлен восстановлением антиферромагнитного  $Fe_2O_3$  до ферримагнитного  $Fe_3O_4$ . Последующее падение намагниченности вызвано образованием неферромагнитного оксида железа, предположительно нестехиометрического оксида FeO (вюстита). Дальнейший рост намагниченности вызван как восстановлением FeO до Fe, так и реакцией диспропорционирования вюстита по уравнению:  $4FeO = Fe_3O_4 + Fe$ .

Следует особо отметить, что замена потока водорода на Ar позволяет остановить процесс восстановления, а последующее быстрое охлаждение реакционной зоны в момент достижения максимума намагниченности позволяет измерить намагниченность насыщения охлажденного до комнатной температуры образца. Намагниченность насышения находили экстраполяцией зависимости намагниченности от величины обратного магнитного поля (1/H) к бесконечному  $(\infty)$ полю. Принимая значение намагниченности чистого магнетита при комнатной температуре равным  $J_0 = 90$  эл. магн. ед./г, можно определить массу магнетита, образовавшегося в момент достижения максимума намагниченности на рис. 1. Расчет показал, что точка максимума намагниченности соответствует 100%-ному превращению гематита в магнетит.

Таким образом, отрезок кинетической кривой на интервале от нулевой намагниченности до максимума можно рассматривать при заданной температуре как зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) гематита в магнетит от времени, принимая максимум намагниченности соответствующим степени превращения, равной единице. Полученные зависимости степень превращения время ( $\alpha - t$ ) обрабатывали изоконверсионным методом Фридмана [10]. Первичные экспериментальные данные сглаживали полиномом пятой степени для устранения высокочастотных шумов. Затем численным дифференцированием получали производные  $d\alpha/dt$  и строили зависимости  $d\alpha/dt$  от  $\alpha$  для ряда температур. Таким образом, для каждого значения α получали аррениусовские зависимости эффективной энергии активации Е\* от степени превращения.

На рис. 2 приведены зависимости  $E^*$  от  $\alpha$ , полученные в магнитном поле 50 Э и 5 кЭ. Наблю-



**Рис. 1.** Зависимости намагниченности (*J*) от времени при восстановлении  $Fe_2O_3$  в  $H_2$  при  $T = 400^{\circ}C$  в магнитном поле 50  $\Im$  (а) и 5 к $\Im$  (б).

дается заметное снижение энергии активации в магнитном поле 5 кЭ. Вне зависимости от величины поля с ростом степени превращения происходит рост энергии активации на ~20 кДж/моль. Строго рассмотреть кинетические закономерности на момент уменьшения намагниченности после достижения максимума не представляется возможным. Однако следует отметить, что падение намагниченности возможно только в случае появления в системе антиферромагнитной фазы, как отмечалось выше, фазы FeO. В точке минимума намагниченности на кинетической кривой реакционная смесь состоит из магнетита и фазы FeO.

На рис. За приведены зависимости намагниченности от времени в процессе восстановления гематита при 485°С в магнитных полях 50 Э и 5 кЭ. На рис. Зб приведены зависимости скорости падения намагниченности от максимума до минимума в магнитных полях 50 Э и 5 кЭ. Из приведенных на рис. 3 данных следует, что в магнитном поле 5 кЭ скорость падения намагниченности при образовании FeO на порядок выше, чем в поле 50 Э, т.е. в поле 5 кЭ наблюдается ускорение образования фазы FeO. Быстрое охлаждение реакционной смеси до комнатной температуры в момент достижения минимума намагниченности с одновременной заменой потока  $H_2$  на Ar позволяет остановить процесс восстановления и измерить намагниченность насыщения образовавшейся реакционной смеси, состоящей из Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO.

Измерения показали, что в поле 50 Э реакционная смесь содержит 29% вюстита и 71% магнетита, а в поле 5 к $\Im$  – 50% вюстита и столько же магнетита. Следовательно, в поле 5 к $\Im$  наблюдается ускорение перехода магнетита в вюстит.



**Рис. 2.** Зависимости кажущейся энергии активации  $E^*$  от степени превращения, в магнитном поле 50  $\ni$  (а) и 5 к $\ni$  (б).



**Рис. 3.** Зависимости намагниченности (*J*) от времени в процессе восстановления гематита при  $485^{\circ}$ C в магнитных полях 50  $\Im$  и 5 к $\Im$  (а) и скорости (*v*) падения намагниченности от максимума до минимума (б).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

Дальнейшее восстановление вюстита и диспропорционирование вюстита по реакции: 4FeO =  $Fe_3O_4 + Fe$  в поле 5 кЭ также протекает с большей скоростью, как это следует из данных представленных на рис. 3а.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на всех этапах процесса восстановления  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$ наблюдается влияние внешнего магнитного поля, проявляющееся в ускорении указанных реакций. Влияние внешнего магнитного (ВВМ) поля на химические процессы рассматривалось в большом количестве работ [11, 12]. Однако подавляюшее количество публикаций посвяшено ВВМ в органических реакциях и относится к области спиновой химии [13]. Что касается химии твердого тела, то примеров ВВМ сравнительно мало. Известно, что магнитное поле в некоторых случаях влияет на адсорбционные процессы [14–16]. Так, в работе [17] показано влияние магнитного поля на адсорбцию NO на поверхности Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем эффект связан с дефектами поверхности гематита. В настоящее время отсутствует болееменее строгое объяснение эффекта ВВМ в топохимических реакциях.

Поскольку приведенные выше кинетические кривые имеют сигмоидный характер, мы предполагаем, что реакции восстановления протекают через образование зародышей новой фазы. Образованию новой фазы предшествует хемосорбция водорода на вакантных центрах O<sup>2–</sup> на поверхности оксидов железа с образованием активированного комплекса. Активированный комплекс представляет собой многоспиновую систему, а магнитное поле, в свою очередь, может спровоцировать спиновую конверсию, в частности синглет-триплетные переходы. Мы предполагаем, что магнит-

ное поле таким образом приводит к ускорению реакции восстановления оксида железа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wan Ho Kim, Dong Joon Min // Science China Technological Sciences. 2011. V. 54. P. 1655.
- Wan-Ho Kim, Seungmoon Lee, Sung-Man Kim, Dong-Joon Min // J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 4194.
- 3. Bilik J., Pustejovska P., Brozova S., Jursova S. // Scientia Iranica B. 2013. V. 20. P. 337.
- Pineau A., Kanari N., Gaballah I. // Thermochim. Acta. 2006. V. 447. P. 89.
- Hou Baolin, Zhang Haiying, Li Hongzhong, Zhu Qingshan // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2012. V. 20. P. 10.
- Chernavskii P.A., Kiselev V.V., Baranova L.I. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 1991. V. 65. P. 1675.
- Chernavskii P.A., Kiselev V.V., Lunin V.V. // Ibid. 1992.
   V. 66. P. 2712.
- 8. *Chernavskii P.A., Pankina G.V., Lunin V.V.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. P. 579.
- 9. Chernavskii P.A., Lunin B.S., Zakharyan R.A. et al. // Instrum. Exp. Tech. 2014. V. 57. P. 78.
- 10. Friedman H. // J. Polymer Sci. C. 1963. V. 6. P. 183.
- Christopher T. Rodgers // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. P. 19.
- Ulrich E. Steiner, Thomas Ulrich // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51.
- Buchachenko A.L. // J. Phys. Chem. 2001. V. A105. P. 9995.
- 14. *Gui-huan Yao, Fang Wang, Xiao-bo Wang, Ke-ting Gui //* Energy. 2010. V. 35. P. 2295.
- 15. Hirokazu Sasaki, Hisao Ohnishi, and Masamichi Ippommatsu // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4281.
- Delbecq F., Sautet P. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 91.
- Sumio Ozeki, Hiroyuki Ucbiyama, and Katsumi Kaneko // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 7805.
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 96, № 2, с. 189–204

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_\_\_\_ И КАТАЛИЗ

УДК 541.12+536.77

# КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

## © 2022 г. Ю. К. Товбин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

\**e-mail: tovbinyk@mail.ru* Поступила в редакцию 12.08.2021 г. После доработки 12.08.2021 г. Принята к публикации 14.08.2021 г.

Разработана процедура построения кинетических уравнений физико-химических процессов в плотных фазах на основе лискретно-континуального описания пространственного распределения компонентов в модели решеточного газа, учитывающая многочастичные эффекты. Появление многочастичных эффектов связано с одновременным влиянием всех окружающих соседей на скорость элементарной стадии, в которой участвует рассматриваемая частица. К ним относятся многочастичные потенциалы взаимолействия, включая квантово-химические расчеты энергий, влияние конфигураций соседних молекул на внутреннее движение центральной частицы, а также эффекты непрямых корреляций взаимодействующих частиц, присутствующие для любого парного потенциала взаимодействия при допущении о независимости внутренних движений частицы от локальной конфигурации соседей. Многочастичные эффекты выводят модели за рамки использования квазихимического приближения, отражающего прямые корреляции взаимодействующих частиц через парные функции распределения, и требуют при описании кинетики использования корреляционных функций для большего числа частиц. Скорости элементарных одноузельных и двухузельных стадий рассчитываются в рамках теории абсолютных скоростей реакций неидеальных реакционных систем. Обсуждаются способы приближенного расчета скоростей элементарных стадий моно- и бимолекулярных процессов, а также возможности обобщения построенных уравнений.

*Ключевые слова:* кинетические уравнения, процессы в плотных фазах, многочастичные эффекты, модель решеточного газа, неидеальные реакционные системы **DOI:** 10.31857/S0044453722020273

1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка новой ассоциативной модели жидкого состояния [1] выявила ряд вопросов в статистической теории конденсированного состояния, на которые раньше не обращали достаточного внимания. Было получено [1], что межмолекулярные парные потенциалы взаимодействия компонентов под влиянием ангармонизма колебаний в связанных ассоциатах перенормируются в многочастичные потенциалы. Это приводит к появлению эффективных многочастичных потеншиалов, зависящих от температуры и от концентраций компонентов. Сам факт появления эффективных потенциалов, зависящих от температуры и плотности давно известен из теории расплавов металлов [2] и теории жилкости [3]. Тогла речь шла об эффективных парных потенциалах, получаемых в ходе усреднения по пространственному распределению взаимодействующих частиц без учета эффектов их колебаний. Сейчас явный

учет колебаний приводит к эффективным многочастичным потенциалам. Влияние межмолекулярного взаимодействия на частоты межчастичных колебаний меняет среднее расстояние между соседними частицами, глубину потенциальной ямы и ее кривизну в окрестности минимума. Изменение энергетики меняет скорости элементарных реакций в жидких фазах и их концентрационные зависимости.

Ассоциативная модель флюида сформулирована на основе дискретно-континуального описания пространственного распределения компонентов в модели решеточного газа (МРГ) [4–6]. Данная теория отвечает наиболее разработанному подходу к многочисленным физико-химическим процессам в конденсированных фазах, которые реализуются в трех агрегатных состояниях, включая объемные однородные системы [7–15] и многочисленные неоднородные системы [13–24]. Для них помимо ситуаций с пространственным разделением фаз (формирование гетерогенных систем) возможны системы, в которых имеются разные пространственные матрицы, образованные одними компонентами и между которыми могут располагаться другие компоненты. К таким системам относятся твердые пористые и непористые адсорбенты (мембраны), поглощающие молекулы пара или жидкости; твердые абсорбенты, поглощающие атомы, ионы и молекулы из других фаз, в свои междоузельные позиции; растворение разных смесей в сложных дисперсионных фазах, и т.д.

Современная кинетическая теория в конденсированных фазах построена на использовании теории абсолютных скоростей реакций неидеальных систем [6, 25]. Строго говоря, многочастичные эффекты автоматически появляются в кинетике изза одновременного влияния всех окружающих соседних молекул на скорость элементарной стадии, в которой участвует рассматриваемая центральная частица. Центральными являются одна частица, когда стадия реализуется на одном узле (мономолекулярные стадии), или две частицы, когда стадия реализуется на двух соседних узлах (бимолекулярные стадии).

Из-за одновременности влияния всех соседей "центральных" реагентов скорость элементарной стадии зависит от состояния всей многочастичной конфигурации, образованной центральной частицей и ее соседями, взаимодействия с которыми формируют реакционный кластер и его локальную энергию активации стадии. Величина скорости зависит от используемого приближения учета межчастичного взаимодействия. Наибольшего распространения получила теория [6, 19] с использованием, так называемого квазихимического приближения (КХП), учитывающим прямые корреляции между взаимодействующими частицами. Это приближение обеспечивает самосогласованное описание равновесия и кинетики при учете парного потенциала взаимодействия между компонентами и при условии независимости внутренних движений молекул в ячейках МРГ от конфигураций соседей.

Целью работы является расширение указанной теории на случай учета многочастичных эффектов в случае дискретного описания пространственного распределения компонентов в МРГ. Следует отметить, что помимо указанной выше ассоциативной модели флюида, многочастичные эффекты появляются также при использовании разных видов многочастичных потенциалов взаимодействия, включая расчет энергетики системы с помощью квантово-химических методов (с оптимизацией геометрии комплексов [26, 27]), а также в хорошо известных методах теории жидкого состояния (интегральные уравнения), описывающих непрямые корреляции. Интегральные уравнения составляют основу современной теории жидкого состояния, описываемого с помощью корреляционных функций (КФ), с широким спектром потенциалов взаимодействий [3, 4, 28, 29]. Эти же КФ также применяются в дискретных трактовках МРГ [30–32]. Общим во всех перечисленных ситуациях является необходимость более детального рассмотрения вкладов различных молекулярных конфигураций, чем просто учет попарных вкладов взаимодействующих частиц.

Процедура построения кинетических уравнений для указанных моно- и бимолекулярных элементарных стадий в конденсированных фазах разработана в работах [6, 25, 33-37]. В данной работе рассматривается выход за парное описание эффектов корреляции, что приводит к изменению структуры кинетических уравнений и изменению способов приближенного расчета скоростей элементарных стадий. Многочастичные эффекты выводят модели за рамки использования квазихимического приближения с помощью парных КФ, и требуют при описании кинетики использования КФ для большего числа частиц (ниже наравне с термином КФ будем использовать термин "коррелятор"). Вместе с тем следует отметить, что исходная логика использования КФ для описания полного множества локальных конфигураций частиц полностью сохраняется [6, 19, 33–371. Изменение параметров МРГ при учете многочастичных эффектов сохраняет то же множество конфигураций, поэтому техника построения связей между КФ остается без изменения.

Ниже формулируется рассматриваемая модель, описывающая взаимодействия с ближайшими соседями в кластерном подходе (КП) [6, 19, 33, 37–39]. В основе КП находится введение корреляторов первого и второго типов: первый тип корреляторов имеет простую связь с локальной энергией системы, а через корреляторы второго типа выражаются все термодинамические функции. В кинетике кинетические уравнения строятся для корреляторов второго типа, а скорости элементарных стадий выражаются через корреляторы первого типа. В разделе 3 построена структура кинетических уравнений при учете многочастичных параметров МРГ. Специфика построения новых кинетических уравнений обсуждается в разделе 4. Общие выражения скоростей элементарных стадий моно- и бимолекулярных стадий рассмотрены в разделах 5 и 6, соответственно, также как и доказательство самосогласованности построенных выражений для прямых и обратных направлений одно- и двухузельных стадий с равновесным описанием реакционных систем. В разделе 7 обсуждаются способы аппроксимации выражений для скоростей элементарных стадий в условии локального равновесия, а также взаимосвязь расчета построенных скоростей элементарных стадий и термодинамических функций системы при выходе за КХП.

#### 2. МОДЕЛЬ И КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ

В МРГ объем системы *V* разбивается на ячейки размером порядка размера молекулы  $v_0$ . Каждая ячейка нумеруется индексом  $f, 1 \le f \le M, M = V/v_0$ число ячеек системы. Состояние занятости каждого узла характеризуется величиной  $\gamma_f^i$ , которая  $\gamma_f^i = 1$ , если узел *f* занят молекулой сорта *i*, и  $\gamma_f^i =$ = 0, если узел содержит молекулу другого сорта,  $1 \le i \le s, s -$  число компонентов системы. Величины  $\gamma_f^i$  подчиняются условиям: 1)  $\sum_{i=1}^{s} \gamma_f^i = 1$ , и 2)  $\gamma_f^i \gamma_f^i = \Delta_{ij} \gamma_f^i$ , где  $\Delta_{ij}$  есть символ Кронекера. Эти два условия означают, что каждая ячейка (или узел) занят молекулой только одного сорта.

Пусть решеточная структура имеет z ближайших соседей, и ограничимся для простоты рассмотрением взаимодействия между молекулами на расстоянии ближайших соседей. Нашей задачей является учет многочастичных параметров МРГ, среди которых также предполагается наличие многочастичных потенциалов взаимодействия и влияние разных конфигураций соседних молекул на внутренние движения молекул.

Полная энергия системы (гамильтониан) H записывается [6] в виде суммы по всем узлам системы  $H = \sum_{f,i} h_f^i(K_1)$ , где  $h_f^i(K_1)$  – кластерный гамильтониан для кластера  $K_1$ , состоящего из одного центрального узла f и его z ближайших соседей  $g_1...g_z$ , со слагаемыми двух видов вкладов от внутреннего движения молекулы i в ячейке f ( $v_f^i(K_1) = v_{fg_1...g_z}^{ij_1...j_z}$ ) и ее взаимодействия с соседями ( $\varepsilon_{fg_k}^{ij_k}(K_1) = \varepsilon_{fg_k}^{ij_k(j_1...j_z)}$ ), как

$$h_{f}^{i}(K_{1}) = \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_{k}=1}^{s} [v_{f}^{i}(K_{1}) - \varepsilon_{fg_{k}}^{ij_{k}}(K_{1})]\gamma_{f}^{i}\Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_{1}) = \\ = \left[v_{f}^{i}(K_{1}) - \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \varepsilon_{fg_{k}}^{ij_{k}}(K_{1})\right]\gamma_{f}^{i}\Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_{1}),$$
(1)

где символ  $\varepsilon_{f_{k}}^{i_k}(K_1)$  для параметра многочастичного взаимодействия сохраняет смысл связи между центральной частицей *i* в ячейке *f* и *j<sub>k</sub>* в ячейке *g<sub>k</sub>*,  $1 \le k \le z$ , но величина энергии парной связи модифицируется под влиянием остальных соседей от  $g_{k=1}$  до  $g_{k=z}$ , исключая текущий узел *g<sub>k</sub>*. Сумма в (1) берется по всем соседям  $g_1...g_z$ , содержащим частицы  $j_1...j_z$ , соответственно, здесь введена сокращенная запись  $\Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_1) = \gamma_{g_1}^{j_1}...\gamma_{g_z}^{j_z}$ . То есть на кластере с фиксированной центральной молекулой *i* на всех соседних узлах  $g_1...g_z$  меняются их состояния занятости соседних частиц  $j_1...j_z$ . Общее число конфигураций кластера  $K_1$  равно  $s^{1+z}$ .

Для описания равновесия используем большой канонический ансамбль. Химический потенциал  $\mu_i$  молекулы *i* входит в величину  $v_f^i(K_1)$ :  $v_f^i(K_1) = -(\beta^{-1} \ln Q_f^i(K_1) + \mu_i + E_f^i(K_1))$ , где  $E_f^i(K_1) -$ потенциал решеточной системы в узле *f*,  $Q_f^i(K_1) -$ статсумма молекулы *i* в плотной фазе. С учетом величины для химпотенциала в газовой фазе  $\mu_i = \mu_i^0 + \beta^{-1} \ln[\beta P_i/Q_i^0]$ , где  $\mu_i^0 -$  точка отсчета для химпотенциала:  $\mu_i^0 = 0$  для свободной частицы в газовой фазе, или  $\mu_i^0 = \varepsilon_i$  для ад- и абсорбированного состояния,  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , здесь  $P_i$  – парциальное давление молекулы *i*, величина  $v_f^i(K_1)$  отражает отношение статсумм молекулы *i* в ячейке *f* решеточной системы и в газовой фазе:

$$\nu_{f}^{i}(K_{1}) = -kT \ln[Q_{f}^{i}(K_{1})\beta P_{i} \exp[\beta E_{f}^{i}(K_{1})]/Q_{i}^{0}] = = -\beta^{-1} \ln[a_{f}^{i}(K_{1})P_{i}],$$
(2)

где  $a_f^i(K_1) = Q_f^i(K_1)\beta \exp[\beta E_f^i(K_1)]/Q_i^0$  – локальная константа удерживания (для задач адсорбции и абсорбции это константа Генри при дополнительной ненулевой величине потенциала  $E_f^i(K_1)$  ад- или абсорбента) частицы *i* в ячейке *f*;  $Q_i^0 = Q_i^0 \prod_{i \text{ tran}} Q_i^0 \prod_{i \text{ vib}} - \text{статсумма частицы в газе; аналогичная запись внутренних движений представлена для движений компонента$ *i* $в плотной фазе <math>Q_f^i(K_1) = Q_f^i(K_1)_{\text{tran}} Q_f^i(K_1)_{\text{rot}} Q_i^f(K_1)_{\text{vib}}$ .

В кластерном подходе (КП), используемом для вывода уравнений на равновесное распределение компонентов, оперируют двумя типами корреляторов [6, 38], чтобы избежать нахождения статвесов отдельных конфигураций в статсумме системы Q. Корреляторы первого типа выделяют локальные энергетические характеристики конфигураций, а корреляторы второго типа необходимы для расчета термодинамических характеристик системы. Так, первый коррелятор второго типа связан с локальными парциальными заполнениями  $\theta_i$  узлов системы и/или химпотенциалом (изотермой) μ<sub>i</sub>. Вторые корреляторы представляют собой вероятности  $\theta_{ii}$  нахождения частиц сорта *i* и і на соседних узлах решетки, через которые можно найти теплоты сорбции или смешения, теплоемкости, коэффициенты активности и т. д. Введение корреляторов двух типов позволяет свести всю процедуру построения систем уравнений для корреляторов второго типа только к работе с вероятностными соотношениями между ними (вместо построения статвесов конфигураций).

Корреляторы первого типа определяются через кластерные гамильтонианы (1) как

$$\theta_{jg_1\dots g_z}^{ij_1\dots j_z} = \left\langle \gamma_f^i \Gamma_{\{g\}}^{\{j\}} \right\rangle = \left\langle \gamma_f^j \gamma_{g_1}^{j_1}\dots \gamma_{g_z}^{j_z} \right\rangle =$$
$$= \frac{\operatorname{const}(j_1\dots j_z)}{Q} \exp \beta \left[ -v_f^i(K_1) + \sum_{k=1}^z \sum_{j_k=1}^s \varepsilon_{jg_k}^{ij_k}(K_1) \right].$$
(3)

В экспоненте (3) находится локальная внутренняя энергия кластера для конкретной конфигурации  $ij_1...j_z$  кластера  $K_1$ . Отношение корреляторов первого типа с разными центральными узлами позволяет исключить неизвестную константу const $(j_1...j_z)$  и статсумму системы Q, что дает

$$\theta_{fg_{1}...g_{z}}^{Aj_{1}...j_{z}} / \theta_{fg_{1}...g_{z}}^{Bj_{1}...j_{z}} = \exp\beta \left[ \nu_{f}^{B}(K_{1}) - \nu_{f}^{A}(K_{1}) + \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \left( \varepsilon_{fg_{k}}^{Aj_{k}}(K_{1}) - \varepsilon_{fg_{k}}^{Bj_{k}}(K_{1}) \right) \right] = M_{f\{g_{1}...g_{z}\}}^{AB\{j_{1}...j_{z}\}}.$$
(4)

Формула (4) определяет попарную связь между корреляторами первого типа с одинаковыми состояниями всех соседей  $j_1...j_z$  через локальные энергии кластера с разными состояниями занятости центрального узла A и B.

Корреляторы второго типа получаются из корреляторов первого типа путем проведения усреднений по состояниям занятости части ближайших узлов. Они определяются как

$$\theta_{fg_1\dots g_n}^{j_1\dots j_n} = \left\langle \gamma_f^j \gamma_{g_1}^{j_1}\dots \gamma_{g_n}^{j_n} \right\rangle, \quad 0 \le n \le z.$$
 (5)

Связь между корреляторами первого и второго типа запишется как

$$\theta_{fg_1\dots g_n}^{ij_1\dots j_n} = \left\langle \gamma_f^j \gamma_{g_1}^{j_1}\dots \gamma_{g_n}^{j_n} \right\rangle = \sum_{j_{n+1}}\dots \sum_{j_z} \theta_{fg_1\dots g_z}^{ij_1\dots j_z}, \tag{6}$$

справа суммирование проводится по состояниям занятости  $j_{n+1}...j_z$  узлов, отсутствующих в нижних индексах коррелятора слева.

Для построения уравнений на равновесное распределение компонентов нужно выразить между собой корреляторы второго типа. построенные для разных центральных частиц [6, 38]. Необходимость перехода к связям между корреляторами второго типа с разными центральными узвсегда лами обусловлена тем, что все аппроксимации строятся через корреляторы второго типа. Для этого подставив в правую часть (6) выражение (4) для центрального компонента i = A, выраженного через центральный компонент В, получим связь

$$\theta_{fg_{1}\dots g_{n}}^{Aj_{1}\dots j_{n}} = \sum_{j_{n+1}} \dots \sum_{j_{z}} \theta_{fg_{1}\dots g_{z}}^{Bj_{1}\dots j_{z}} M_{f\{g_{1}\dots g_{z}\}}^{AB\{j_{1}\dots j_{z}\}},$$
(7)

в которой корреляторы второго типа с центром А выражены через корреляторы первого типа с центром В. Дальнейший вывод уравнений на равновесное распределение компонентов связан с заменой коррелятора первого типа  $\theta_{fg_1...g_z}^{Bj_1...j_z}$  в (7) на корреляторы второго типа с той же центральной частицей В ( $\theta_{fg_1...g_z}^{Bj_1...j_z} = \theta_{fg_1...g_z}^{Bj_1...j_z}$  ({ $\theta_{fg_1...g_n}^{Bj_1...j_n}$ })). После нахождения связи  $\theta_{fg_1...g_z}^{Bj_1...j_z} = \theta_{fg_1...g_z}^{Bj_1...j_n}$ ), такие связи поставляются в правую часть системы уравнений (7), что приводит к искомому выражению для корреляторов второго типа с разными центральными компонентами: слева имеется коррелятор второго типа с центром A, а справа – коррелятор второго типа с центром B.

Для нахождения связи  $\theta_{jg_1...j_z}^{B_j...j_z} = \theta_{jg_1...g_n}^{B_j...j_z} (\{\theta_{jg_1...g_n}^{B_j...j_n}\})$ необходимо перейти от координатного описания распределения соседей в разных конфигурациях (5) и (6) к их энергетическим вкладам от частиц разного сорта. Если использовать описание конфигураций соседей  $j_1...j_z$  через числа связей  $n_{ij}$ между центром *i* с соседом сорта *j*, то группируя корреляторы первого типа с фиксированными числами  $n_{ij}$  (в этом случае корреляторам второго типа отвечают конфигурации с числом соседей сорта *j* не менее чем  $n_{ij}$ ) [6, 38], формула (6) для конкретных конфигураций перепишется как

$$\theta_{n_{1}...n_{s-1}}^{B} = \sum_{k_{1}=0}^{\tilde{z}} \dots \sum_{k_{s-1}=0}^{\tilde{z}-\tilde{k}} b_{\sigma(\{n+k\})}^{\sigma(\{n\})} \theta_{[n_{1}+k_{1},...n_{s-1}+k_{s-1}]}^{B}, \qquad (8)$$

где верхние пределы сумм определены как  $\tilde{z} = z - n_1 - ... - n_{s-1}$ ,  $\tilde{k} = k_1 + ... + k_{s-1}$ . Здесь числа  $b_{\sigma(\{n+k\})}^{\sigma(\{n\})}$  переходов от корреляторов первого типа, чтобы получить коррелятор второго типа размерностью *n*. Символ  $\sigma(\{n\})$  означает способ расположения числа частиц  $\{n\} = n_1, ..., n_{s-1}$  (фигурные скобки означают полное множество сортов), аналогично для символа  $\sigma(\{n + k\})$ , относящегося к соседним частицы В. Символ  $\sigma(\{n\})$  в многокомпонентной системе имеет векторный характер.

Обращение системы уравнений (8) дает выражения для корреляторов первого типа через корреляторы второго типа

$$\theta^{B}_{[n_{1}...n_{s-1}]} = \sum_{k_{1}=0}^{\tilde{z}} \dots \sum_{k_{s-1}=0}^{\tilde{z}-\tilde{k}} (-1)^{k_{1}+...+k_{s-1}} \times \\ \times \sum_{\sigma(\{n_{1}+k_{1}\})} b^{\sigma(\{n\})}_{\sigma(\{n+k\})} \theta^{B}_{n_{1}+k_{1},...n_{s-1}+k_{s-1}}.$$
(9)

Построенную связь (9) подставляют в правую часть системы уравнений (7), что приводит к искомому выражению для корреляторов второго типа с разными центральными компонентами, описывающему равновесное распределение компонентов. Данная система уравнений отражает случай многочастичных эффектов, учитывающая все конфигурации соседей, поэтому имеет громоздкий вид.

В качестве простейшего примера проиллюстрируем использование символов  $\sigma$  в бинарной системе (частицы A и B), когда расположение соседей однозначно связано с неприводимыми конфигурациями соседей [6, 25]. Если опустить нижний индекс номеров узлов, и вместо него через *n* обозначить число компонентов A среди *z* соседей вокруг центральной частицы *i* = A, B, то вместо выражения (6) и (8), будем иметь

$$\theta_{n,\sigma}^{i} = \sum_{k=0}^{z-n} \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} \theta_{[n+k,\sigma]}^{i}, \qquad \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} = C_{z-n}^{k},$$
(10)

где сумма по  $\sigma(n + k)$  берется всем возможным конфигурациям при данном числе частиц А (n + k), которые реализуются при последовательном их добавлении к конфигурации  $\sigma(n)$ ,  $\sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} = C_{z-n}^k$ ,  $C_m^k = m! / [k!(m-k!)] - число$ сочетаний. В выражениях (10) находятся корреляторы с квадратными скобками в нижних индексах, относящиеся к корреляторам первого типа с фиксированным числом частиц А и конкретным их расположением.

Используя кластерный подход [6, 39], получим при учете многочастичных параметров МРГ для бинарной смеси следующее выражение на равновесное распределение компонентов (раньше был

учет только  $E_i(n\sigma) = \sum_{k=1}^{z} \varepsilon_{fg_k\{g_1\dots,g_z\}}^{ij_k\{j_1\dots,j_z\}}$ ):  $\theta_{n,\sigma}^A = \sum_{k=0}^{z-n} \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} M_{n+k,\sigma}^{BA} \theta_{[n+k,\sigma]}^{B},$ (11)

$$M_{n,\sigma}^{BA} = \exp\beta \left[ v_B(n\sigma) - v_A(n\sigma) + E_A(n\sigma) - E_B(n\sigma) \right],$$

где, например в КХП,  $\theta_{[n]}^{A} = \theta_{A}(t_{AA})^{k}(t_{AB})^{z-k}$ , где  $t_{AA} = \theta_{AA}/\theta_{A}$  – условная вероятность нахождения частицы А рядом с другой частицей А,  $\theta_{A}$  – концентрация компонента А,  $\theta_{AA}$  – вероятность нахождения двух частиц А на соседних узлах.

В общем случае все многочастичные эффекты требуют использования численных методов расчета, для которых построение коэффициентов  $b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)}$  представляет несложную процедуру.

Между собой корреляторы второго типа раз-

ной размерности связаны условиями нормировок, которые выполняются для любых характерных масштабов времени т

$$\theta_{f_1\dots f_m}^{i_1\dots i_m}(\tau) = \sum_{i_{m+1}=1}^s \theta_{f_1\dots f_m f_{m+1}}^{i_1\dots i_{m}i_{m+1}}(\tau), \qquad \sum_{i=1}^s \theta_f^i(\tau) = 1.$$
(12)

Корреляторы (12) характеризуют вероятность реализации кластера состоящего из m частиц, в котором в момент времени  $\tau$  частица сорта  $i_n$  на-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

ходится в узле с номером  $f_n$ ;  $1 \le n \le m$ ; m – размерность коррелятора.

### 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ КОРРЕЛЯТОРОВ

Эволюция системы описывается через кинетические уравнения на корреляторы второго типа разной размерности. Подход для построения кинетических уравнений в МРГ разработан в работах [6, 37, 40]. Пусть рассматриваемый процесс состоит из множества стадий и через  $\alpha$  обозначим номер стадии элементарного процесса.

Обозначим через  $\{I\} = \{\gamma_{f_n}^{i_n}\} = \gamma_{f_1}^{i_1} \dots \gamma_{f_M}^{i_M}$  полную совокупность (или полный список) значений величин  $\gamma_{f}^{i}$  всех узлов решетки M,  $1 \le i_n \le s$ , которые однозначно определяют полную конфигурацию расположений частиц на решетке в момент  $\tau$ . Кинетические уравнения на корреляторы системы при переходе из начального состояния  $\{I\}$  в конечное состояние  $\{II\}$  записываются в виде

$$\frac{d}{d\tau} \Theta^{i_{1}\dots i_{m}}_{f_{1}\dots f_{m}}(\tau) = \sum_{\alpha,\{II\}} \left[ \prod_{n=1}^{m} \gamma^{i_{n}^{*}}_{f_{n}} W_{\alpha}(\{II\} \rightarrow \{I\}) - \prod_{n=1}^{m} \gamma^{i_{n}}_{f_{n}} W_{\alpha}(\{I\} \rightarrow \{II\}) \right],$$

$$(13)$$

где сорта частиц  $i_n^*$  в первом слагаемом правой части отвечают состояниям занятости узлов решетки в конечном состоянии {*II*}. Здесь где  $W_{\alpha}(\{I\} \rightarrow \{II\})$  – вероятность реализации элементарного процесса  $\alpha$ , в результате которого к моменту времени  $\tau$  система из начального состояния {*I*} переходит в конечное состояние {*II*}. В формуле (13) сумма берется по разным типам прямых процессов (по индексу  $\alpha$ ) и по всем обратным процессам {*II*}, в которых меняется состояние занятости каждого из узлов системы.

Вероятности переходов  $W_{\alpha}(\{I\} \rightarrow \{II\})$  в уравнении (13) подчиняются условию детального равновесия  $W_{\alpha}({I} \rightarrow {II}) \exp(-\beta H({I})) = W_{\alpha}({II} \rightarrow {II})$  $\rightarrow$  {*I*})exp( $-\beta H(\{II\})$ ), где  $H(\{I\})$  – полная энергия решеточной системы в состоянии {I}. Традиционно уравнение (13) и вероятности переходов  $W_{\alpha}$  записываются в марковском приближении, для которого считают, что процессы релаксации внутренних степеней свободы всех частиц протекают быстрее, чем процессы изменения состояний занятости разных узлов решеточной системы. В случае ассоциативной модели флюида данное условие модифицируется в том отношении, что внутренние состояния молекул, имеющих разное число соседей дискриминируются в зависимости от числа соседей и способа их расположения (определяющего их многочастичный характер),

поэтому внутренние степени свободы  $Q_f^i(K_1)$  молекулы сорта *i* в (13) зависят от конфигураций соседей.

Уравнения (13) являются исходными для получения кинетических уравнений процессов, протекающих в конденсированных фазах. Кинетическое уравнение для локальной концентрации молекул  $\theta_f^i = \langle \gamma_f^i \rangle$  — корреляторы (12) первого порядка, m = 1, имеет в своей правой части слагаемые  $U_f^i(\alpha)$  для скорости элементарных одноузельных процессов  $i \leftrightarrow b$  (здесь  $h \in z_f$ ), и  $U_{fg}^{ij}(\alpha)$  для скорости элементарных процессов  $i + j_{\alpha} \leftrightarrow b + d_{\alpha}$  ( $h \in z$ ) на ближайших узлах f и g [6, 29, 32]:

$$\frac{d}{dt}\theta_{f}^{i} = I_{f}^{i} = \sum_{\alpha} [U_{f}^{b}(\alpha) - U_{f}^{i}(\alpha)] + \sum_{h} \sum_{j} \sum_{\alpha} [U_{fh}^{bd}(\alpha) - U_{fh}^{ij}(\alpha)].$$
(14)

Эти слагаемые содержат КФ более высокого порядка, чем первый, и уравнение (14) не может быть замкнуто без потери эффектов корреляции.

Следующее уравнение системы на парные корреляторы ( $\theta_{fg}^{ij}$ ) =  $\langle \gamma_f^i \gamma_g^j \rangle$ ) запишется как

$$\frac{d}{dt} \Theta_{fg}^{ij} = I_{fg}^{ij} = \sum_{\alpha} [U_{fg}^{bd}(\alpha) - U_{fg}^{ij}(\alpha)] + P_{fg}^{ij} + P_{gf}^{ji},$$

$$P_{fg}^{ij} = \sum_{\alpha} [U_{fg}^{(b)j}(\alpha) - U_{fg}^{(i)j}(\alpha)] +$$

$$+ \sum_{h} \sum_{m} \sum_{\alpha} [U_{hfg}^{(cb)j}(\alpha) - U_{hfg}^{(mi)j}(\alpha)],$$
(15)

где второе слагаемое в  $P_{fg}^{ij}$  описывает стадию  $i + m \leftrightarrow \leftrightarrow b + c$  на соседних узлах f и h. В уравнениях (15) присутствуют слагаемые  $U_{fg}^{(i)j}(\alpha)$  и  $U_{hfg}^{(mi)j}(\alpha)$ , относящиеся к одно-  $(i \leftrightarrow b)$  и двухузельным  $(i + m \leftrightarrow \leftrightarrow b + c)$  реакциям частицы i в присутствии соседних частиц j. При этом сама частица j не участвует в элементарном процессе  $\alpha$ , но меняет величину активационного барьера для реагирующей частицы i, как в случае одноузельной стадии, так и для реагирующих частиц i и m в случае двухузельной стадии.

В качестве примера приведем явный вид кинетических уравнений для первых двух корреляторов бинарной системы, в которой имеется первая стадия недиссоциативной адсорбции – десорбции ( $\alpha = 1$ ), и перескоки частицы А в соседние свободные узлы – вакансии V ( $\alpha = 2$ )

$$\frac{d}{dt} \theta_{f}^{A} = I_{f}^{A} = [U_{f}^{V}(1) - U_{f}^{A}(1)] + \sum_{h \in z_{f}} [U_{fh}^{VA}(2) - U_{fh}^{AV}(2)].$$
(16)

Первая скобка относится к одноузельной стадии адсорбции—десорбции на центральном узле f(слагаемое  $U_f^A(1)$  описывает стадию десорбции), вторая скобка (символ (2) относится к перескокам,  $j = A, V; h \in z_f$ ) описывает стадию перескока частицы A из центрального узла f в узел  $h(U_{fh}^{AV}(2))$  и обратно. Величина  $\theta_f^V$  находится из условия нормировки (12).

Уравнение системы для парной КФ выписывается как

$$\frac{d}{dt} \theta_{fg}^{AA} = I_{fg}^{AA} = [U_{fg}^{(V)A}(1) - U_{fg}^{(A)A}(1)] + [U_{fg}^{A(V)}(1) - U_{fg}^{A(A)}(1)] + P_{fg}^{AA} + P_{gf}^{AA}.$$
(17)

Реагирующая частица А или V указана в верхнем индексе в скобках. Первые две скобки относятся к одноузельной стадии адсорбции—десорбции на центральных узлах *f* и *g*. Присутствие второй частицы пары (верхний индекс без скобки) влияет на ход процесса, но состояние занятости данного узла с этой частицы не меняется. Третье слагаемое  $P_{fg}^{AA}$  относится к перескокам частицы А из узла *f* в соседние свободные узлы *h*,  $h \in z_f^*$ , символ  $z_f^*$  означает отсутствие узла *g* с соседней частицей А среди ближайших соседей узла *f*.  $P_{fg}^{AA} = \sum_{h \in z_f^*} [U_{hfg}^{(AV)A}(2) - U_{hfg}^{(VA)A}(2)]$ . Четвертое слагаемое имеет аналогичный вид – обмен про-исходит частицы А на узле *g* со своими соседями *h*,  $h \in z_f^*$  вокруг узла *g* за исключением узла *f*:  $P_{gf}^{AA} = \sum_{h \in z_g^*} [U_{fgh}^{A(VA)}(2) - U_{fgh}^{A(AV)}(2)]$ .

Для парной КФ имеются нормировочные соотношения по состояниям занятости, как для первого узла f, так и второго узла g:  $\theta_{fg}^{AA} + \theta_{fg}^{AV} = \theta_{f}^{A}, \theta_{fg}^{VA} + \theta_{fg}^{VV} = \theta_{f}^{V} = 1 - \theta_{f}^{A}$ . Отметим, что для описания эволюции парных КФ знание одной парной функции  $\theta_{fg}^{AA}$  недостаточно, если  $\theta_{fg}^{AV} \neq \theta_{fg}^{VA}$  (например, есть градиент плотности вдоль линии/оси, проходящей через fg). В этом случае требуется второе уравнение на парные КФ, например, в виде

$$\frac{d}{dt}\theta_{fg}^{AV} = I_{fg}^{AV} = [U_{fg}^{(V)V}(1) - U_{fg}^{(A)V}(1)] + [U_{fg}^{A(A)}(1) - U_{fg}^{A(V)}(1)] + [U_{fg}^{VA}(2) - U_{fg}^{AV}(2)] + (18) + P_{fg}^{AV} + P_{gf}^{VA}.$$

Первые два слагаемых имеют тот же смысл, что и в выражении для (17) — это элементарные стадии на узлах f и g; в них фиксировано состояние частицы A в узле f и вакансии V в узле g. Третье слагаемое описывает обмен частицами на

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

4. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ВЫСШИХ КОРРЕЛЯТОРОВ В КХП парные корреляторы описывают только прямые коррелянии взаимолействующих частиц. Для учета непрямых корреляций, как и для многочастичных эффектов необходим переход к следующим уравнениям системы уравнений (13)

центральной паре узлов fg (в верхних индексах нет скобок, так как обе частицы участвуют в стадии). Последние два слагаемых имеют структуру

 $P_{fg}^{AV} = \sum_{h=-*} [U_{hfg}^{(AV)V}(2) - U_{hfg}^{(VA)V}(2)]$ 

и  $P_{gf}^{VA} = \sum_{h \in \mathbb{Z}^{*}_{+}} [U_{fgh}^{A(AV)}(2) - U_{fgh}^{A(VA)}(2)].$ 

выражений  $P_{fg}^{AA}$  и  $P_{gf}^{AA}$ :

с большими по размерности корреляторами. В уравнениях (14) и (15) размерность корреляторов справа больше, чем у корреляторов слева [6, 25, 37, 40]. Эта размерность равна числу всех соседних молекул, одновременно влияющих на скорость данной стадии. Минимальным размером коррелятора в (14) является размерность реакционного кластера  $K_1 = 1 + z$  для одноузельных стадий (для двухузельных стадий размер реакционного кластера порядка  $K_2 = 2z$ ). Напомним, что в кинетической цепочке Боголюбова [41] размерность корреляторов в правой части кинетических уравнений последовательно увеличивается на единицу. Этим структура кинетических уравнения МРГ отличается от традиционного вида кинетических уравнений цепочек Боголюбова [41-44], и соответственно в кинетической теории возникает проблема самосогласованного расчета корреляторов высокой размерности вплоть до размера K<sub>1</sub>. Особенности процедуры построения кинетических уравнений для высших корреляторов обсудим на примере тройного коррелятора в бинарной системе.

Тройной коррелятор  $\theta_{fgh}^{AAA}$  является первым коррелятором, описывающим непрямые корреляции. Пусть, как и выше, кинетическое уравнение на его эволюцию также формируется за счет двух типов стадий: адсорбции–десорбции ( $\alpha = 1$ ) и перескоков в соседние узлы ( $\alpha = 2$ ).

$$\frac{d}{dt}\theta_{fgh}^{AAA} = I_{fgh}^{AAA} = I_{fgh}^{AAA}(1) + I_{fgh}^{AAA}(2),$$
(19)

где первое слагаемое  $I_{fgh}^{AAA}(1)$  отражает вклады одноузельных процессов адсорбции и десорбции на узлах fgh (три скобки описывают участие частиц A на разных узлах *fgh*, входящих в данный тройной коррелятор):

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 Nº 2 2022

$$I_{fgh}^{AAA}(1) = [U_{fgh}^{(V)AA}(1) - U_{fgh}^{(A)AA}(1)] + [U_{fgh}^{A(V)A}(1) - U_{fgh}^{A(A)A}(1)] + [U_{fgh}^{AA(V)}(1) - U_{fgh}^{AA(A)}(1)]$$
(20)

Второе слагаемое  $I_{fgh}^{AAA}(2)$  в (19) описывает перескоки. На трех центральных узлах находятся только частицы А, поэтому между ними не возможен прямой обмен как в выражении (18). Вторые слагаемые в (19) имеют следующую структуру  $I_{fgh}^{AAA}(2) = P_{fgh}^{AAA} + P_{gfh}^{AAA} + P_{hfg}^{AAA}$ , как и выше, первый индекс верхний индекс относится к частице A, которая обменивается со своими соседями;  $P_{fgh}^{AAA} = \sum_{\xi} [U_{\xi fgh}^{(AV)AA} - U_{\xi fgh}^{(VA)AA}],$  скобки в верхнем индексе указывают на каких узлах *f* спроисходят перескоки. Другие частицы А на узлах gh влияют своим потенциалом на скорость элементарной сталии перескока между узлами  $f \xi$ , но они остаются в своих узлах. Аналогично  $P_{gfh}^{AAA} = \sum_{\xi} [U_{\xi ghf}^{(AV)AA} - U_{\xi ghf}^{(VA)AA}]$  и  $P_{hfg}^{AAA} = \sum_{\xi} [U_{\xi hfg}^{(AV)AA} - U_{\xi hfg}^{(VA)AA}].$ 

Тройной коррелятор имеет четыре условия нормировок (12)  $\sum_{k=A,V} \theta_{\xi_{f},f_{2}}^{kij}(\tau) = \theta_{f_{1}f_{2}}^{ij}(\tau)$ , которые связывают их с четырьмя парными КФ  $\theta_{f,f_2}^{ij}$ , ij = AA, AV, VA, VV.

Это означает, что помимо уравнения на тройной коррелятор (19) должны быть другие кинетические уравнения, содержащие одну и две вакансии в верхних индексах.

$$\frac{d}{dt} \Theta_{fgh}^{AAV} = I_{fgh}^{AAV} = I_{fgh}^{AAV}(1) + I_{fgh}^{AAV}(2)$$

$$\varkappa \quad \frac{d}{dt} \Theta_{fgh}^{AVV} = I_{fgh}^{AVV} = I_{fgh}^{AVV}(1) + I_{fgh}^{AVV}(2).$$
(21)

Структура таких слагаемых выписывается аналогично, как при переходе от (17) к (18) – в дополнение к перескокам с соседними узлами ξ появляются слагаемые с прямыми перескоками между "центральными" узлами для каждого из трех видов корреляторов на узлах fgh. Например, для  $\dot{\theta}_{fgh}^{AAV}$  слагаемые  $I_{fgh}^{AAV}(1)$  и  $I_{fgh}^{AAV}(2)$  запишутся как

$$I_{fgh}^{AAV}(1) = [U_{fgh}^{(V)AA}(1) - U_{fgh}^{(A)AA}(1)] + [U_{fgh}^{A(V)A}(1) - U_{fgh}^{A(A)A}(1)] + [U_{fgh}^{AA(A)}(1) - U_{fgh}^{AA(V)}(1)],$$
(22)

здесь одноузельные стадии реализуются на трех узлах коррелятора fgh. Для вкладов от слагаемых с перескоками имеет значение характер взаимного расположения узлов fgh. Например, на квадратной решетке (z = 4, d = 2) соседние три узла могут быть либо на одной линии, либо они образуют угол, поэтому узлы f и h не могут быть ближайшими. Так, для z = 4 имеем один перескок между узлами g и h:

$$I_{fgh}^{AAV}(2) = [U_{fgh}^{A(VA)}(2) - U_{fgh}^{A(AV)}(2)] + P_{fgh}^{AAV} + P_{gfh}^{AAV} + P_{hfg}^{AAV},$$
(23)

тогда как для плоской гексагональной решетки (z = 6, d = 2) три узла могут быть ближайшими и это приводит к появлению в  $I_{jgh}^{AAV}(2)$  второго слагаемого:

$$I_{fgh}^{AAV}(2) = \left[ U_{fgh}^{A(VA)}(2) - U_{fgh}^{A(AV)}(2) \right] + \left[ U_{gfh}^{A(VA)}(2) - U_{gfh}^{A(AV)}(2) \right] + P_{fgh}^{AAV} + P_{gfh}^{AAV} + P_{hfg}^{AAV}.$$
(24)

В обоих случаях выражениях три последних слагаемых описывают обмен частиц A с соседними вакансиями (они обеспечивают расширение размерности корреляторов наравне с влиянием потенциала латерального взаимодействия). Например,

$$P_{fgh}^{AAV} = \sum_{\xi} [U_{\xi fgh}^{(AV)AV} - U_{\xi fgh}^{(VA)AV}],$$
  
 $P_{hfg}^{AAV} = \sum_{\xi} [U_{\xi hfg}^{(AV)AV} - U_{\xi hfg}^{(VA)AV}],$  и т.д

Точно такая же процедура сохраняется при последовательном увеличении размеров корреляторов размера *n* на узлах ( $f_1f_2...f_n$ ). Ниже выписана структура кинетических уравнений в общем виде, как для одних частиц A, так и при наличии среди них вакансий (состояния занятости корреляторов размера *n* на узлах  $f_1f_2...f_n$  обозначим как  $i_1i_2...i_n$ )

$$\frac{d}{dt}\theta_{f_{1}f_{2}\dots f_{n}}^{i_{l_{2}\dots i_{n}}} = I_{f_{1}f_{2}\dots f_{n}}^{i_{l_{2}\dots i_{n}}} = I_{f_{1}f_{2}\dots f_{n}}^{i_{l_{2}\dots i_{n}}}(1) + I_{f_{1}f_{2}\dots f_{n}}^{i_{l_{2}\dots i_{n}}}(2),$$

$$I_{f_{1}f_{2}\dots f_{n}}^{i_{l_{2}\dots i_{n}}}(2) = U_{f_{1}f_{2}\dots f_{n}}^{i_{l_{2}\dots i_{n}}}(2) + P_{f_{1}f_{2}\dots f_{n}}^{i_{l_{2}\dots i_{n}}}.$$
(25)

Выписанная структура системы кинетических уравнений (25) для своего замыкания предполагает дополнительное использование n(s - 1) нормировок (12) на корреляторы размера n с разным числом вакансий в верхних индексах. Система включает в себя увеличивающее с ростом n числа вкладов одноузельных стадий  $I_{f_1f_2...f_n}^{i_{l_2...l_n}}$ (1) и перескоков частиц в свободные узлы  $I_{f_1f_2...f_n}^{i_{l_2...l_n}}$ (2), причем эти перескоки осуществляются, как на узлах данного коррелятора размера n (слагаемое  $U_{f_1f_2...f_n}^{i_{l_2...l_n}}$ (2)), так и на узлах коррелятора размера (n + 1) (слагаемое  $P_{f_1f_2...f_n}^{i_{l_2...l_n}}$ ).

Данную систему уравнений для адсорбции недиссоциирующейся молекулы легко переписать на случай диссоциативной адсорбции—десорбции, когда элементарная стадия реализуется на двух соседних узлах. В этом случае отсутствуют все слагаемые от стадии  $\alpha = 1$  на одном узле, и вместо них появляются слагаемые от стадии  $\alpha = 1$ на двух узлах. Изложенный принцип построения кинетических уравнений сохраняется для многокомпонентных смесей и при увеличении числа элементарных стадий α, но система становится значительно более громоздкой.

Для замыкания уравнений на корреляторы необходим явный вид выражений для скоростей элементарных одно- и двухузельных стадий, реализующихся на реакционных кластерах размером  $K_1 = 1 + z$  и  $K_2 = 2z$ . Все скорости элементарных стадий в плотных фазах  $U_f^i(\alpha)$  и  $U_{fg}^{ij}(\alpha)$  рассчитываются в рамках теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем [6, 25, 33–36].

#### 5. ОДНОУЗЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ СТАДИЙ

В переходном состоянии активированный комплекс (АК) взаимодействует с соседними частицами, причем многочастичный параметр взаимодействия АК с соседями ( $\varepsilon_{fg_k}^{*ij_k}(K_1) = \varepsilon_{fg_k}^{*ij_k\{j_1...,j_c\}}$ ), образующегося из частицы А с соседними частицами  $j_1, ..., j_z$ , находящимися в узлах  $g_1, ..., g_z$  отличается от параметра взаимодействия  $\varepsilon_{fg_k}^{Aj_k}(K_1)$  между исходным реагентом *i*, из которого образуется АК, и соседней частицей *j*. В отсутствие АК одноузельной реакции А  $\rightarrow$  В полная энергия системы описывается выражением (1). Образование АК меняет локальную величину энергии кластерного гамильтониана

$$\delta h_{f}^{A}(K_{1}) = \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_{k}=1}^{s} [\nu_{f}^{A*}(K_{1}) - \nu_{f}^{A}(K_{1}) - \delta \varepsilon_{fg_{k}}^{Aj_{k}}(K_{1})]\gamma_{f}^{A}\Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_{1}), \qquad (26)$$
  
где  $\delta \varepsilon_{fg_{k}}^{Aj_{k}}(K_{1}) = \varepsilon_{fg_{k}}^{*Aj_{k}}(K_{1}) - \varepsilon_{fg_{k}}^{Aj_{k}}(K_{1}).$ 

Вероятность возникновения АК реакции  $A \rightarrow B$ в узле *f* реакционного кластера  $K_1$  представляет собой вероятность сложного события: нахождения в узле частицы A и изменения энергии системы на величину  $\delta h_f^A(K_1)$  и выражается как

$$W(\{\gamma_f^A\} \to \{\gamma_f^B\}) = \gamma_f^A U_f^A(K_1),$$
  

$$U_f^A(K_1) = \exp[-\beta \delta h_f^A(K_1)].$$
(27)

Экспоненциальная зависимость в (27) связана с предположением о том, что АК имеет химический потенциал  $\mu_A^*$  и находится в равновесии с реакционной подсистемой, состоящей из исходного реагента А и фиксированного расположения всех соседних частиц вокруг А, взаимодействие с которыми определяет величину активационного барьера. То есть речь идет о локальном равновесии (реагент – АК), хотя само распределение частиц по узлам решетки может как угодно сильно отличаться от равновесного распределения. Химический потенциал, как пояснено выше (см. текст между формулами (1) и (2)), связан с внутренними движениями АК в  $v_f^{A*}(K_1)$  через статсумму АК  $Q_f^{*A}(K_1)$ . Выделяя из статсуммы АК поступательную степень свободы по координате реакции и выражая скорость движения по ней через характеристики активационного барьера

 $U_f^A = \kappa \omega \theta_f^{*A}(K_1)/\delta$ , где все величины имеют свой обычный смысл [6, 33, 45–47]: к– трансмиссионный коэффициент,  $\omega$  – средняя скорость движения АК вдоль вершины активационного барьера

длиной  $\delta$ ,  $\theta_f^{*A}(K_1)$  — концентрация АК рассматриваемой стадии, получим выражение для скорости элементарного процесса, приходящейся на один узел системы, через корреляторы первого типа (3)

. . .

$$U_{f}^{A} = \left\langle \gamma_{f}^{A} U_{f}^{A}(K_{1}) \right\rangle =$$

$$= \sum_{(gj)_{1}...(gj)_{z}} K_{fg_{1}...g_{z}}^{Aj_{1}...j_{z}} \Theta_{fg_{1}...g_{z}}^{Aj_{1}...j_{z}} \exp[\beta \delta \varepsilon_{fg_{k}}^{Aj_{k}}(K_{1})], \qquad (28)$$

где символ индекса k у соседнего узла  $g_k$  связан с той же самой перегруппировкой корреляторов в сумму по разным состояниям занятости всех соседей, как в выражениях (8) и (9). В (28) введена константна скорости элементарных стадий при фиксированном распределении соседей  $K_1$ , определяющих локальную энергию активации через энергии АК и исходных реагентов (h – постоянная Планка)

$$K_{fg_1...g_z}^{Aj_1...j_z} = \frac{\kappa Q_f^{*A}(K_1)}{Q_f^A(K_1)h\beta} \exp[\beta(\mu_f^{*A} - \mu_f^A)].$$
(29)

В правой части (29) введена разность химпотенциалов АК и исходного реагента, чтобы отразить в рамках МРГ присутствие частицы из газовой фазы, которая не входит в компоненты МРГ. Если АК образуется их компонентов решеточной системы, то  $\mu_f^{*A} = \mu_f^A$  и выражение (294) имеет свой обычный смысл:  $K_{jg_1...g_z}^{Aj_1...j_z} =$  $= \kappa Q_f^{*A}(K_1)/Q_f^A(K_1)h\beta$ . Если в образовании АК участвует молекула газа, например, для стадии адсорбции участвует вакансия V и молекула газа А, то  $\mu_f^{*V} = \mu_f^V + \mu_A$ , где  $\mu_A$  – химпотенциал молекул А в газовой фазе, тогда  $\mu_f^{*V} - \mu_f^V = \mu_A$ , и в формуле (29) появляется ее парциальное давление [6, 19, 25]:  $K_{jg_1...g_z}^{Aj_1...j_z} = \kappa Q_f^{*A}(K_1)P_A/Q_Ah\beta$ .

Многочастичная природа статсумм  $Q_f^{*A}(K_1)$  и  $Q_f^A(K_1)$  в (29) не позволяет преобразовать выражение (28) к традиционной константе скорости элементарной стадии в виде  $U_f^A = K_f^A V_f^A$ , где  $K_f^A$  –

константа скорости одноузельной стадии в идеальной системе, и  $V_f^A$  — концентрационная составляющая скорости, которая учитывает изменение энергии активации за счет неидеальности реакционной системы (как это имеет место в случае парного потенциала [6, 25, 33]). Хотя в отсутствие взаимодействий  $V_f^A = \theta_f^A$ . Однако, в случае слабой зависимости отношения статсумм в (29) от локальных конфигураций в реакционном кластере (как это может иметь место в случае учета непрямых корреляций при парном потенциале взаимодействия), то структура (29) позволяет перейти в (28) к виду  $U_f^A = K_f^A V_f^A$ .

Для бинарной системы выражения (28) и (29), используя для фиксации конфигураций обозначение (n,  $\sigma$ ), скорости стадии, как и выше, запишутся через корреляторы первого типа как

$$U_{f}^{A} = \sum_{n=0}^{\zeta} \sum_{\sigma(n)} b_{\sigma(n)}^{\sigma(0)} K_{f}^{A}(n,\sigma) \theta_{f}^{A}([n,\sigma]) \exp[\beta \delta \varepsilon_{fg}^{ij}([n,\sigma])],$$

$$K_{f}^{A}(n,\sigma) = \frac{\kappa Q_{f}^{*A}(n,\sigma)}{Q_{f}^{A}(n,\sigma)h\beta} \exp[\beta(\mu_{f}^{*A} - \mu_{f}^{A})].$$
(30)

Величины параметров взаимодействий на однородной решетке не зависят от номеров узлов, и их можно характеризовать числом частиц A, находящихся в координационной сфере, и их конфигурацией  $\sigma(n)$ .

В правых частях кинетических уравнений для всех корреляторов n > 1 в дополнение к слагаемым  $U_{f}^{i}(\alpha)$  появляются слагаемые одноузельных стадий типа  $U_{fg}^{(i)j}(\alpha)(15)$  для n=2 или  $I_{f_{1}f_{2}...f_{n}}^{i_{1}j_{2}...j_{n}}(1)$  для любого  $n \ge 2$  (25). Смысл таких слагаемых состоит в том, что в них соседняя частица *і* на узле *g* находится в ближайшем окружении реагирующей частицы *i*, и ее присутствие меняет высоту активационного барьера для реакции частицы і. Сама частица не вступает в реакцию и состояние занятости узла *g* не меняется. Слагаемые  $U_{fg}^{(i)j}(\alpha)$  присутствуют в выражении  $I_{f_1f_2...f_n}^{i_1i_2...i_n}(1)$  для одноузельных стадий, которые могут быть реализованы на всех *п* узлах коррелятора данного размера. В этом случае на всех ближайших к реагенту соседних узлах, сохраняющих свое состояние занятости, могут находиться частицы, влияние на высоту активационного барьера. В таких ситуациях выражение для скоростей (28) сохраняет размерность коррелятора равную n, но в (28) появляется энергетический вклад, зависящий от используемого приближения учета корреляций между взаимодействующими частицами.

$$U_{fg}^{(A)j} = \left\langle \gamma_{f}^{A} \gamma_{g}^{j} U_{f}^{A}(K_{1}) \right\rangle =$$
  
=  $\sum_{(gj)_{1}...(gj)_{z}} K_{fg_{1}...g_{z}}^{Aj_{1}...j_{z}} \Theta_{fg_{1}...g_{z}}^{Aj_{1}...j_{z}} \exp[\beta \delta \varepsilon_{fg_{k}}^{Aj_{k}}(K_{1})],$  (28a)

где штрих перед суммой по всем состояниям занятости узлов  $g_1...g_z$  означает, что по одному из соседних узлов g не проводится усреднение, находящая там частица j дает постоянный вклад в величину скорости через  $\exp[\beta \delta \varepsilon_{fg_k}^{Aj_k}(K_1)]$  и в величину константы скорости. Для примера [6] приведем выражение (28a) для парного потенциала в КХП при n = 2, s = 2,  $U_{fg}^{(A)A}$  имеют вид  $U_{fg}^{(A)A} = U_f^A \Psi_{fg}^{AA}$ ,  $\Psi_{fg}^{jA} = t_{hg}^{AA} \exp(\beta \delta \varepsilon_{fg}^{AA})/S_{fg}^A$ , где  $S_{fg}^A = \sum_j t_{hg}^{AA} \exp(\beta \delta \varepsilon_{fg}^{AA})$ ,  $t_{fg}^{AA} = \theta_{fg}^{AA}/\theta_f^A q$ ,  $\delta \varepsilon_{fg}^{AA} = \varepsilon_{fg}^{AA}$ , где  $\varepsilon_{fg}^{*AA}$  – парный параметр взаимодействия АК с исходными соседями. В случае многочастичных параметров МРГ конкретное выражение (28a) зависит от используемого приближения и размера коррелятора n.

Построенные выражения для элементарных скоростей одноузельных реакций должны обладать свойством самосогласованности описания равновесного состояния и в ходе кинетики к равновесию. Идеальные реакционные системы всегда обладают этим свойством, так как теория имеет одночастичный характер. Проблемы возникают при учете межчастичных взаимодействий, ответственных за неидеальное поведение реальных систем.

Суть самосогласованности заключается в том, что приравнивая скорости прямого и обратного направления реакции, должно получаться то же самое уравнение на равновесное распределение компонентов реакционной смеси, которое непосредственно следует из построения уравнения в равновесной теории. С формальной точки зрения это означает, что приравнивая скорости элементарных противоположных стадий, содержащие в себе параметры АК (внутреннюю статсумму АК и энергии взаимодействия молекул системы с АК), в результате должно получиться выражение, которое не зависит от этих параметров АК, а зависит только от молекулярных параметров компонентов системы.

Чтобы доказать это свойство, рассмотрим одноузельную стадию А ↔ В и выпишем со всеми индексами выражение для корреляторов первого типа (4) с центральными компонентами А и В в виде

$$\theta_{fg_{1}...g_{z}}^{Aj_{1}...j_{z}} \exp \beta \left[ \nu_{f}^{A}(K_{1}) - \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \varepsilon_{fg_{k}}^{Aj_{k}}(K_{1}) \right] = \\ = \theta_{fg_{1}...g_{z}}^{Bj_{1}...j_{z}} \exp \beta \left[ \nu_{f}^{B}(K_{1}) - \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \varepsilon_{fg_{k}}^{Bj_{k}}(K_{1}) \right].$$
(31)

Учтем, что свойства AK на вершине барьера не зависят от направления реакции, т.е. статсуммы и параметры потенциальных взаимодействий AK, образованных из реагентов A и B одинаковые, т.е.

 $v_f^{*A}(K_1) = v_f^{*B}(K_1)$  и  $\varepsilon_{fg_k}^{*Aj_k}(K_1) = \varepsilon_{fg_k}^{*Bj_k}(K_1)$ . Поделим равенство (31) слева и справа соответственно на одинаковую величину экспоненты с показателя-

ми 
$$v_f^{*A}(K_1) - \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_k=1}^{j_s} \varepsilon_{jg_k}^{*A_{j_k}}(K_1)$$
 и  $v_f^{*B}(K_1) - \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_k=1}^{s} \varepsilon_{jg_k}^{*B_{j_k}}(K_1)$ . Тогда с каждой из сторон имеем выражение для локальной скорости одноузельной стадии для фиксированной конфигурации соседей  $K_1$ ,

$$\theta_{jg_{1}...g_{z}}^{Aj_{1}...j_{z}} \exp \beta \left[ \nu_{f}^{A}(K_{1}) - \nu_{f}^{*A}(K_{1}) + \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \delta \varepsilon_{jg_{k}}^{Aj_{k}}(K_{1}) \right] = \\ = \theta_{jg_{1}...g_{z}}^{Bj_{1}...j_{z}} \exp \beta \left[ \nu_{f}^{B}(K_{1}) - \nu_{f}^{*B}(K_{1}) + \sum_{k=1}^{z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \delta \varepsilon_{jg_{k}}^{Bj_{k}}(K_{1}) \right],$$
(32)

которое, после одинакового усреднения справа и слева выражения (32) по всем конфигурациям соседей  $\{j\}$  на кластере  $K_1 = (gj)_1...(gj)_z$ , может быть переписано в виде (28) с учетом (29). Или получим равенство скоростей стадии А  $\leftrightarrow$  В в противоположных направлениях  $U_f^A = U_f^B$ .

## 6. ДВУХУЗЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ СТАДИЙ

образом рассматриваются Аналогичным двухузельные стадии вида  $A + C \rightarrow B + D$  на двух центральных узлах f и h [6, 25, 33, 35]. AK двухузельной стадии занимает два узла f и h. Соседями реакционного кластера  $K_2$  являются все соседи g, расположенные на ближайшем расстоянии от одного из узлов центральной пары узлов f и h с peaгентами A + C. Размерность  $K_2$  равна 2(z - 1) + 2 ==2z, если соседние (z - 1) узлы для центральных узлов fuh не пересекаются. Если есть такое пересечение, то размерность  $K_2$  будет меньше 2z. (Так для решетки двумерной z = 6 размерность  $K_2$  равна 2(z - 1).) Для простоты обозначений оставим ниже размерность *K*<sub>2</sub> равной 2*z* для всех решеточных структур, и будем обозначать полное число узлов ближайших соседей g равным 2z ( $1 \le g \le 2z$ ), хотя оно может быть и меньше, например, 2(z-1).

По аналогии с введенным выше для одноузельных кластеров  $K_1$  обозначением  $\Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_1)$ , введем обозначение  $\Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_2) = \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_{2z}}^{j_{2z}}$  для состояния всех соседей кластера  $K_2$ , и введем систему корреляторов первого типа, построенные на двух центральных узлах f и h

$$\theta_{fhg_{1}...g_{2z}}^{ACj_{1}...j_{2z}} = \left\langle \gamma_{f}^{A}\gamma_{h}^{C}\Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_{2})\right\rangle = \left\langle \gamma_{f}^{A}\gamma_{h}^{C}\gamma_{g_{1}}^{j_{1}}...\gamma_{g_{2z}}^{j_{2z}}\right\rangle = = \frac{\text{const}(j_{1}...j_{2z})}{Q} \times \times \exp\beta \left[-\nu_{fh}^{AC}(K_{2}) + \sum_{k=1}^{2z}\sum_{j_{k}=1}^{s} \varepsilon_{fhg_{k}}^{ACj_{k}}(K_{2})\right].$$
(33)

Смысл всех ввеленных величин аналогичен смыслу введенных выше параметров для одноузельных кластеров K<sub>1</sub> с исходным гамильтонианом (1). Для простоты сохранен вид обозначений многочастичных параметров МРГ, описывающих внутренние движения  $v_{fh}^{AC}(K_2) = v_{fhg_1...g_{2z}}^{ACj_1...j_{2z}}$  и межча-стичные взаимодействия  $\varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2) = \varepsilon_{fhg_k\{g_1...g_{2z}\}}^{ACj_k(j_1...j_{2z})}$ . Соседние узлы g,  $1 \le g \le 2z$ , расположены несимметрично вокруг двух центральных узлов f и h, и необходимы два расстояния между соседом g и двумя центральными узлам f и h [6, 25, 33]. Для упрощения обозначений в (33) использован один индекс  $k, 1 \leq k \leq 2z$ . Здесь  $v_{fh}^{AC}(K_2) =$  $= v_f^A(K_1) + v_h^C(K_1) - \tilde{\varepsilon}_{fh}^{AC}(K_2)$ , где последнее слагаемое учитывает, что энергия  $\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_2)$  связи *fh* учитывается в  $v_f^A(K_1)$  и  $v_h^C(K_1)$  дважды. Величина  $\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_2)$  относится к конкретной связи *fh*, поэто-му зависит от модели многочастичных взаимодействий. Простейшим является вариант симметризации  $\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_2) = \frac{1}{2} (\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_1) + \tilde{\epsilon}_{hf}^{CA}(K_1)),$  который является аппроксимацией квантовых методов расчет связей [26, 27].

Отношение корреляторов первого типа с разными парами центральных узлов позволяет исключить неизвестную константу и статсумму системы Q, что дает выражение близкое по структуре к выражению (4) для кластеров  $K_1$ 

$$\theta_{fhg_{1}\dots g_{2z}}^{ACj_{1}\dots j_{2z}}/\theta_{fhg_{1}\dots g_{2z}}^{BDj_{1}\dots j_{2z}} = \exp\beta \Big[ \nu_{fh}^{BD}(K_{2}) - \nu_{fh}^{AC}(K_{2}) + \\ + \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_{k}=1}^{s} [\epsilon_{fhg_{k}}^{ACj_{k}}(K_{2}) - \epsilon_{fhg_{k}}^{BDj_{k}}(K_{2})] = M_{fhg_{1}\dots g_{2z}}^{ACBD\{j\}}.$$
(34)

Корреляторы второго типа определяются как

$$\theta_{fhg_1\dots g_n}^{ACj_1\dots j_n} = \left\langle \gamma_f^A \gamma_h^C \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_n}^{j_n} \right\rangle, \quad 0 \le n \le 2z.$$
(35)

Связь между корреляторами первого и второго типа сохраняет структуру (6)

$$\Theta_{fhg_1\dots g_n}^{ACj_1\dots j_n} = \left\langle \gamma_f^A \gamma_h^C \gamma_{g_1}^{j_1} \dots \gamma_{g_n}^{j_n} \right\rangle = \sum_{j_{n+1}} \dots \sum_{j_{2z}} \Theta_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}}.$$
 (36)

Как и выше, между собой корреляторы второго типа для двух центральных узлов разной размерности связаны условиями нормировок (12), которые выполняются для любых характерных масштабов времени τ.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

В переходном состоянии АК взаимодействует с соседними частицами, причем параметр их вза-

имодействия  $\varepsilon_{fhg_k}^{*ACj_k}(K_2) = \varepsilon_{fhg_k\{g_1,...,g_{2z}\}}^{*ACj_k\{j_1,...,j_{2z}\}}$  отличается от параметра взаимодействия  $\varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2) = \varepsilon_{fhg_k\{g_1,...,g_{2z}\}}^{ACj_k\{j_1,...,j_{2z}\}}$ между исходным реагентом *i*, из которого образуется AK, и соседней частицей *j*. В отсутствие AK одноузельной реакции A  $\rightarrow$  B полная энергия системы также описывается выражением (1). Образование AK меняет локальную величину энергии системы, она становится равной изменению кластерного гамильтониана на величину

$$\delta h_{fh}^{AC}(K_2) = \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^{s} [v_{fh}^{*AC}(K_2) - v_{fh}^{AC}(K_2) - \delta \varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2)] \gamma_f^A \gamma_h^C \Gamma_{\{g\}}^{\{j\}}(K_2),$$
(37)

где  $\delta \varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2) = \varepsilon_{fhg_k}^{*ACj_k}(K_2) - \varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2).$ Вероятность возникновения AK реакции A +

Вероятность возникновения АК реакции A +  $C \rightarrow B + D$  в узле *f* реакционного кластера  $K_2$  представляет собой вероятность сложного события: нахождения в узле *f* частицы A, нахождения в узле *h* частицы C и изменения энергии системы

на величину  $\delta h_{fh}^{AC}(K_2)$  и выражается как

$$W(\{\gamma_{f}^{A}\gamma_{h}^{C}\} \rightarrow \{\gamma_{f}^{B}\gamma_{h}^{D}\}) = \gamma_{f}^{A}\gamma_{h}^{C}U_{fh}^{AC}(K_{2}),$$
  

$$U_{fh}^{AC}(K_{2}) = \exp[-\beta\delta h_{fh}^{AC}(K_{2})].$$
(38)

Как и в (27), экспоненциальная зависимость в (38) и использование понятия химического потенциала  $\mu_A^*$  связаны с предположением о том, что АК находится в равновесии с реакционной подсистемой, состоящей из исходного реагентов А и С и фиксированного расположения всех соседних частиц {*j*} вокруг АК А + С, взаимодействие с которыми определяет величину активационного барьера. Как и выше, допускается локальное равновесие (реагент – АК), хотя само распределение частиц по узлам решетки может, как угодно сильно, отличаться от равновесного распределения.

Скорость двухузельной стадии  $U_{fh}^{AC} = \langle \gamma_f^A \gamma_h^C U_{fh}^{AC}(K_2) \rangle$ , согласно [6, 33, 35], выражается через всю совокупность корреляторов первого типа размерности  $K_2$ . Выделяя из статистической суммы АК поступательную степень свободы по координате реакции, получим  $Q_{fh}^{*AC}(K_2)$ , и, дословно повторяя слова для АК одноузельной реакции: выражая скорость движения по ней через характеристики активационного барьера  $U_{fh}^{*AC} =$ =  $\kappa \omega \theta_{fh}^{*AC}(K_2)/\delta$ , где все величины имеют свой обычный смысл,  $\theta_{fh}^{*AC}(K_2)$  – концентрация АК рассматриваемой двухузельной стадии, получим выражение для скорости элементарного процесса через корреляторы первого типа, приходящейся на один узел системы

$$U_{fh}^{AC} = \left\langle \gamma_{f}^{A} \gamma_{h}^{C} U_{fh}^{AC}(K_{2}) \right\rangle =$$

$$= \sum_{(gj)_{1}...(gj)_{2z}} K_{fhg_{1}...g_{2z}}^{ACj_{1}...j_{2z}} \theta_{fhg_{1}...g_{2z}}^{ACj_{1}...j_{2z}} \times$$

$$\times \exp[\beta(-\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_{2}) + \delta\epsilon_{fhg_{k}}^{ACj_{k}}(K_{2}))], \qquad (39)$$

где величина  $\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_2)$  появляется при выделении локального вклада AK — это энергия реагентов A и C до их перехода в AK (для AK энергия связи *fh* является внутренней и в явном виде не выписывается); как и выше, символ индекса *k* у соседнего узла *g<sub>k</sub>* в экспоненте связан с перегруппировкой корреляторов в сумму по разным состояниям занятости всех соседей. Здесь также введена константна скорости элементарной стадии при фиксированном распределении соседей *K*<sub>2</sub>, определяющих локальную энергию активации через энергии AK и исходных реагентов (*h* — постоянная Планка).

$$K_{fhg_1\dots g_{2z}}^{ACj_1\dots j_{2z}} = \frac{\kappa Q_{fh}^{*AC}(K_2)}{Q_f^A(K_1)Q_h^C(K_1)h\beta} \times$$

$$\times \exp[\beta(\mu_{fh}^{*AC} - \mu_f^A - \mu_h^C)].$$
(40)

Как в (29), в правой части (40) введена разность химпотенциалов АК и исходного реагента, чтобы отразить в рамках МРГ присутствие частицы из газовой фазы, которая не входит в компоненты МРГ. Если АК образуется из компонентов решеточной системы, то  $\mu_{fh}^{*AC} = \mu_f^A + \mu_h^C$  и выражение (40) имеет свой обычный смысл:  $K_{fhg_1...g_{2z}}^{ACj_1...j_{2z}} = \kappa Q_{fh}^{*AC} (K_2) / [Q_f^A(K_1)Q_h^C(K_1)h\beta]$ . Если в образовании АК участвует молекула газа, например, для стадии диссоциативной адсорбции участвуют две соседние вакансии V и молекула газа A<sub>2</sub>, то  $\mu_{fh}^{*VV} = \mu_f^V + \mu_h^V + \mu_{A_2}$ , где  $\mu_A - химпотенциал молекул A_2$  в газовой фазе, тогда  $\mu_{fh}^{*VV} - \mu_f^V - \mu_h^V = \mu_{A_2}$ ,  $\mu_f^{*V} - \mu_f^V = \mu_A$ , и в формуле (40) появляется ее парциальное давление  $P_{A_2}$  [6, 25, 27]:  $K_{fhg_1...g_{2z}}^{VVj_1...j_{2z}} = \kappa Q_{fh}^{*VV} (K_2) P_{A_2} / [Q_{A_2}h\beta]$ .

В правых частях кинетических уравнений для всех корреляторов n > 1 в дополнение к  $U_{fg}^{ij}(\alpha)$  появляются слагаемые двух узельных стадий типа  $U_{fgh}^{(ij)b}(\alpha)$  (15) для n = 2 и  $P_{f_1f_2...f_n}^{i_1i_2...i_n}$  для любого n > 2(25). Как и выше, находящая в ближайшем окружении реагирующей частицы *i* частица *j* не вступает в реакцию, но ее присутствие меняет высоту активационного барьера для реакции частицы *i*. В таких ситуациях выражение для скоростей (39) увеличивает размерность коррелятора на единицу (n + 1) от каждого нового сооседа, и в (39) появляется энергетический вклад, зависящий от используемого приближения учета корреляций между взаимодействующими частицами.

$$U_{fhg}^{(AC)j} = \left\langle \gamma_{f}^{A} \gamma_{h}^{C} \gamma_{g}^{j} U_{fh}^{AC}(K_{2}) \right\rangle =$$

$$= \sum_{(gj)_{1}\dots(gj)_{2z}} \left\langle K_{fhg_{1}\dots g_{2z}}^{ACj_{1}\dots j_{2z}} \theta_{fhg_{1}\dots g_{2z}}^{ACj_{1}\dots j_{2z}} \times \exp[\beta(-\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_{2}) + \delta\epsilon_{fhg_{k}}^{ACj_{k}}(K_{2}))], \qquad (39a)$$

где штрих перед суммой в (39а) по всем состояниям занятости узлов  $g_1...g_{2z}$  означает, что по одному из соседних узлов  $g, 1 \le g \le 2z$ , не проводится усреднение. Находящаяся там частица *j* дает постоянный вклад в величину скорости через  $\exp[\beta \delta \varepsilon_{fhg_k}^{ACj_k}(K_2)]$  и в величину константы скорости (40). Для примера [6] приведем выражение (39а) для парного потенциала в КХП при n = 2, s = 2: функция  $U_{hfg}^{(VA)A}$  имеет вид  $U_{hfg}^{(VA)A} = U_{hf}^{VA} \Psi_{fg}^{AA}, \Psi_{fg}^{AA} =$  $= t_{hg}^{AA} \exp(\beta \delta \varepsilon_{fg}^{AA})/S_{fg}^{A}$ , где все величины определены выше. В случае многочастичных параметров МРГ конкретное выражение (39а) зависит от используемого приближения и размера коррелятора n.

Для корреляторов с двумя центральными узлами можно доказать свойство самосогласованности описания скоростей стадий в прямом и обратном направлениях и локального равновесия. Рассмотрим двухузельную стадию  $A + C \leftrightarrow B + D$  и выпишем для центральных компонентов (A + C) и (B + D) выражение для корреляторов первого типа (34) в следующем эквивалентном виде

$$\theta_{fhg_{1}...g_{2z}}^{ACj_{1}...j_{2z}} \exp \beta \left[ v_{fhg_{1}...g_{2z}}^{ACj_{1}...j_{2z}} - \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \delta \varepsilon_{fhg_{k}}^{ACj_{k}}(K_{2}) \right] = \\ = \theta_{fhg_{1}...g_{2z}}^{BDj_{1}...j_{2z}} \exp \beta \left[ v_{fhg_{1}...g_{2z}}^{BDj_{1}...j_{2z}} - \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \delta \varepsilon_{fhg_{k}}^{BDj_{k}}(K_{2}) \right].$$
(41)

Учтем, что свойства AK на вершине барьера не зависят от направления реакции, т.е. статсуммы и параметры потенциальных взаимодействий AK, образованных из реагентов A и B одинаковые, т.е.

 $v_{fh}^{*AC}(K_2) = v_{fh}^{*BD}(K_2)$  и  $\varepsilon_{fhg_k}^{*ACj_k}(K_2) = \varepsilon_{fhg_k}^{*BDj_k}(K_2)$ . Поделим равенство (41) слева и справа соответственно на одинаковую величину экспоненты с показателями  $v_{fh}^{*AC}(K_2) - \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^{s} \varepsilon_{fhg_k}^{*ACj_k}(K_2)$  и  $v_{fh}^{*BD}(K_2) - \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_k=1}^{s} \varepsilon_{fhg_k}^{*BDj_k}(K_2)$ . Тогда с каждой из сторон имеем выражение для локальной скорости одноузельной стадии при фиксированной конфигурации соседей  $K_2$ 

$$\theta_{fhg_{1}\dots g_{2z}}^{ACj_{1}\dots j_{2z}} \exp\beta \left[ v_{fh}^{AC}(K_{2}) - v_{fh}^{*AC}(K_{2}) + \right. \\ \left. + \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \left( \varepsilon_{fhg_{k}}^{*ACj_{k}}(K_{2}) - \varepsilon_{fhg_{k}}^{ACj_{k}}(K_{2}) \right) \right] = \\ = \theta_{fhg_{1}\dots g_{2z}}^{BDj_{1}\dots j_{2z}} \exp\beta \left[ v_{fh}^{BD}(K_{2}) - v_{fh}^{*BD}(K_{2}) + \right. \\ \left. + \sum_{k=1}^{2z} \sum_{j_{k}=1}^{s} \left( \varepsilon_{fhg_{k}}^{*BDj_{k}}(K_{2}) - \varepsilon_{fhg_{k}}^{BDj_{k}}(K_{2}) \right) \right].$$

$$(42)$$

Выражение (42) относится к реакционному кластеру  $K_2$  в целом и нет выделения вкладов кластеров  $K_1$ , поэтому нет величин  $\tilde{\epsilon}_{fh}^{AC}(K_2)$  и  $\tilde{\epsilon}_{fh}^{BD}(K_2)$ . Проводя с двух сторон одинаковое усреднение справа и слева выражения (42) по всем конфигурациям соседей {*j*} на кластере  $K_2 = (gj)_1...(gj)_{2z}$ , можно переписать (42) в виде (39). Или получим равенство скоростей стадии  $A + C \leftrightarrow B + D$  в противоположных направлениях  $U_{fh}^{AC} = U_{fh}^{BD}$ .

В данном разделе из-за громоздкости не приводится аналог уравнения (9) для корреляторов второго типа с двумя центральными узлами в случае многочастичных потенциалов. В работе [35] для парного потенциала взаимодействия приведен пример использования такого уравнения и построены функции непрямых корреляций для диссоциативной адсорбции. Там же приведено доказательство совместности равновесных систем уравнений для корреляторов второго типа, построенных на одном и двух центральных узлах.

## 7. ЗАМЫКАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ И СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ

Построенная структура системы кинетических уравнений на корреляторы от унарных (n = 1) до размера n содержит справа вклады  $U_f^A$  (28) от реакционных корреляторов размера  $K_1$  и  $K_2$  в случае одноузельных стадий и  $U_{fh}^{AC}$  (39) с корреляторами  $K_2$  и большего размера за счет двухузельных стадий. Для замыкания системы кинетических уравнений необходимо выразить  $U_f^A = U_f^A(\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk}...)$  и  $U_{fh}^{AC} = U_{fh}^{AC}(\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk}...)$ , где  $\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk}... - список$  независимых корреляторов второго типа, описывающих молекулярные распределения для выбранного уровня точности аппроксимаций. Это список корреляторов одинаковый для вкладов (28) и (39).

В общем случае размер реакционных корреляторов  $K_1$  и  $K_2$  всегда больше размерности неизвестных нерасцепленных корреляторов слева n, на эволюцию которых построены эти уравнения. Обычно рассматриваются кинетические уравнения на унарные (концентрации) и парные КФ. В случае парного потенциала взаимодействия адекватному замыканию реакционных корреляторов отвечает КХП [6, 25]. Наличие многочастичных эффектов делает недостаточным КХП, и требуется более точное описание эволюции системы.

При работе в статфизике с многочастичными корреляторами должен выполняться следующий принцип [3-6, 25-44]: если в правых частях системы равновесных или неравновесных уравнений появляются корреляторы более высокого порядка, чем размерность корреляторов в левых частях уравнений, то для них необходимо построение новых уравнений, описывающих их равновесное или кинетическое состояние. Это положение означает, что многочастичные параметры МРГ в модели ассоциатов требуют применения таких методов расчета, которые обеспечивают учет корреляции порядка k не меньше, чем порядок *п* — многочастичных молекулярных параметров МРГ. В противном случае возможно рассогласование при описании термодинамических функций (ТФ) разными методами, поэтому необходим контроль за использованием метода КФ с размерностями k < n и обоснование корректности их применения [1]. Т.е. в кинетике общим правилом для такого замыкания должно быть равенство k = n.

Из построенных уравнений для многочастичных параметров МРГ, в соответствии с этим принципом, возможны следующие размерности нерасцепленных корреляторов, через которые должны выражаться скорости стадий: либо последовательность корреляторов, начиная от тройного до размера k, либо коррелятор  $K_1$  для одноузельных стадий, и коррелятор размера  $K_2$  и более при наличии двухузельных стадий. Поэтому при учете ангармонизма межмолекулярных колебаний для ближайших соседей в связанных ассоциатах во всех фазах порядок n достигает не менее, чем (1 + z). Для объема d = 3, z = 12 это дает минимальную размерность коррелятора равную 13, что много больше традиционных значений k и n.

Необходимость решения кинетических уравнений с большими размерностями корреляторов резко усложняют решение задачи. В этом случае необходимо использовать редуцированные кинетические уравнения с использованием условия локального равновесия, учитывая разные временные интервалы в процессах релаксации для реагентов и молекул растворителя.

В неидеальных реакционных системах следует выделять равновесные состояния, когда компоненты смеси успевают быстро перемешаться в пространстве и прореагировать (вся система равновесная), либо компоненты быстро перемешиваются, но не все компоненты успевают прореагировать, и полное химическое равновесие в системе отсутствует (процессы описываются уравнениями на концентрации  $d\theta_i / d\tau$ ). Второй случай является типовым для химической кинетики — все компоненты распределены равновесно в объеме системы, и корреляторы, входящие в выражения скоростей элементарных стадий подчиняются уравнениям равновесного распределения (9).

Условию локального равновесия отвечают равенства  $d\theta_{ij}/d\tau = 0$  в (15), которые означают наличие равновесия на парные функции. Напомним, что согласно иерархии времен Боголюбова [41] зависимость от времени для парной КФ многокомпонентной смеси запишется как  $\theta_{fg}^{ij}(x_f^i, x_g^j, \tau) = \theta_{fg}^{ij}(x_f^i, x_g^j, \tau, \theta_f^i(x_f^i, \tau), \theta_g^j(x_g^j, \tau))$ , где  $x_f^i$  означает положение частицы сорта *i* в полном

фазовом пространстве системы. (Здесь символ  $x_{f}^{i}$  является координатой в МРГ.) Выбор независимых переменных в полной парной КФ отвечает структуре иерархии времен между КФ разной размерности: независимыми переменными для временных зависимостей являются неравновесные унарные функции  $\theta_{f}^{i}(x_{f}^{i}, \tau)$  и  $\theta_{g}^{j}(x_{g}^{j}, \tau)$ , описывающие синхронный вклад в эволюцию парной КФ, и явной зависимости самой парной КФ  $\theta_{fg}^{ij}(x_{f}^{i}, x_{g}^{j}, \tau)$  – релаксационный вклад в эволюцию парной КФ. Именно временная зависимость релаксационного вклада  $\partial \theta_{fg}^{ij}(x_{f}^{i}, x_{g}^{j}, \tau)/\partial \tau$  (15) определяет условие локального равновесия: должно выполняться  $\partial \theta_{fg}^{ij}(x_{f}^{i}, x_{g}^{j}, \tau)/\partial \tau \rightarrow 0$  [48].

Эти обстоятельства выделяют случай равновесного распределения компонентов в важный класс условий практической реализации расчета кинетических процессов. Для реализации расчетов равновесного распределения компонентов с более высокой точностью учета эффектов корреляции, чем точность КХП, следует привлекать существующие методы статфизики [49–51]: матричный метод, фрагментный метод, кластерный вариационный метод, а также стохастические численные методы. (Вопросы их практического использования здесь не обсуждаются.)

Помимо этих перечисленных подходов приближенного описания систем с многочастичными эффектами была предложена [1] возможность использования менее точных систем уравнений, но с сохранением возможности корректного описания ТФ. Напомним, что кинетические уравнения [41–44] и в данной работе построены для КФ в МРГ с помощью КП. Молекулярные распределения из КП, как и все другие уравнения статфизики полученные методом КФ, не связаны напрямую с расчетом свободной энергии *F* или со статсуммой системы Q ( $F = -k_{\rm B}T\ln(Q)$ ), поэтому возникает проблема, как рассчитывать свободную энергию *F* с помощью молекулярных распределений в КП.

В работе [1] было предложено ввести модельную свободную энергию F<sub>mod</sub> при условии ее построения так, чтобы удовлетворять не только условиям равновесия, но и неравновесным состояниям системы. Это связано с тем, что выражения для потенциального вклада внутренней энергии  $U_{\rm mod}^{\rm pot}$  и энтропии  $S_{\rm mod}$  через корреляторы не зависят от степени равновесности состояния системы. Поэтому кинетический вклад  $U_{\rm mod}^{\rm kin}$ внутренней энергии должен удовлетворять приншипу самосогласованности описания состояний системы, который можно учесть в методе КФ, но не в методе статсумм. Тогда выражение для  $F_{\rm mod}$ будет одинаковым не только в состоянии равновесия, но и в неравновесных состояниях, и его использование дает более общий подход к описанию свойств системы. Выражение для F<sub>mod</sub> формально запишется как  $F_{\rm mod} = U_{\rm mod} - TS_{\rm mod}$ , где  $U_{\rm mod}$  – модельная свободная энергия, и  $S_{\rm mod}$  – модельная энтропия, здесь  $U_{\text{mod}} = U_{\text{mod}}^{\text{pot}} + U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$  состоит из потенциального и кинетического вклада. Слагаемое  $U_{\text{mod}}^{\text{pot}}$  предполагает любой вид потенциальных функций, включая многочастичные вклады, а слагаемое  $U_{\rm mod}^{\rm kin}$  строится на основе КП, обеспечивающего указанное выше условие самосогласованности.

В КП, как показано выше, выражения на корреляторы строятся через связь с химическим потенциалом, который определяется из системы равновесных уравнений  $\mu_i(\theta_i, \theta_{ii}, \theta_{iik}, ...),$ где  $\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk}$ ... – тот же список независимых корреляторов, описывающих молекулярные распределения для выбранного уровня точности аппроксимаций, что и в выражениях (28) и (39). С другой стороны  $\mu_i = -\partial F_{\text{mod}}(\{\theta_f^i, \theta_{fg}^{ij}, ...\})/\partial N_i|_{VT}$ что позволяет согласовать расчет свободной энергии и химпотенциалов. При этом давление  $P = -\partial F_{\text{mod}}(\{\theta^i_f, \theta^{ij}_{fg}, ...\}) / \partial V_{N,T}$  становится применимым в условиях близких к равновесию, так как уравнения на корреляторы описываются кинетическими уравнениями, переходящими в уравнения для равновесия, если используются скорости стадий, отвечающие принципу самосогласованности.

#### 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе многочастичные энергетиче-

ские параметры  $\varepsilon_{fg_k}^{ij_k}(K_1) = \varepsilon_{fg_k(g_1...g_2)}^{ij_k(j_1...j_2)}$  введены как добавки к парным потенциалам в модели ассоциатов [1]. В общем случае многочастичные параметры в МРГ могут быть введены разными способами в зависимости от целей анализа и сути изучаемой системы, так как многочастичные энергетические параметры вводятся неоднозначно

[52–54]. Так, можно использовать  $\varepsilon_{fg}^{ij}(K_1) = \varepsilon_{fg_1...g_z}^{ij_1...j_z}$  покоординатное описание энергии ассоциатов или кластеров кластеров, которые могут вводиться в результате расчета квантовохимическими методами [26, 27] без выделения парных потенциалов. Эти различия несколько изменяют форму описания энергетических вкладов, но остается главная особенность КП: скорости элементарных сталий выражаются через корреляторы первого типа с соответствующими многочастичными энергетическими вкладами при изменении состояний исходных реагентов в ходе их перехода в активированное состояние в рамках теории абсолютных скоростей реакций неидеальных систем. (Заметим, что данная техника построения кинетических уравнений и скоростей элементарных стадий полностью соответствует замене процесса равновесного достижения вершины активационного барьера путем динамического поуровневого описания изменения энергии реагентов [55, 56].)

Новые уравнения для парного потенциала взаимодействия между компонентами системы обеспечивают уточнение КХП (с его прямыми корреляциями) за счет учета непрямых корреляций. Теория дословно обобщается на случай учета взаимодействий вторых и следующих соседей.

Разработанный подход построения кинетических уравнений допускает обобщение от жесткой решеточной структуры на мягкую (деформированную) решеточную структуру [1, 48]. Это обеспечит корректный расчет давления с учетом экспериментально измеренных его времен релаксации по отношению к времени релаксации химпотенциала. Концепция  $F_{mod}$  позволяет оперировать любыми по размерности нерасцепленными корреляторами от n = 2, 3, ... до  $K_1$  и более. Использование  $F_{mod}$  объединяет введенные модельные представления о многочастичных внутренних движениях в МРГ [1] как на жесткой, так и на мягкой решетках.

Идеи кластерного подхода не зависят от типа потенциала или статсумм внутренних движений компонентов системы. Они оперируют с полным набором конфигураций системы и применимы к неравновесным ее состояниям. Построенные самосогласованные уравнения равновесного и неравновесного пространственного распределения молекул в рамках МРГ с учетом многочастичного потенциала взаимодействия и с зависимостью внутренних движений молекул от конфигураций соседних молекул (в связанных ассоциатах от их состава и строения [1]) существенно расширяют возможности расчета кинетики физико-химических процессов. Эти уравнения могут быть применены не только к паро-жидкостным фазам как в [1], но и ко всем неоднородным трехагрегатным системам, в том числе и к адсорбционным, в которых реализуются вклады ангармонизма колебаний молекул [20–24, 57–60].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Товбин Ю.К. //* Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
- 2. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1972. 592 с.
- 3. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979.
- 4. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
- 5. *Хуане К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1968. 520 с.
- Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
- Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
- 8. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с.
- 9. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982, 334 с.
- Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
- 11. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
- 12. Хачатурян А.Г. Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
- 13. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Э.Ю.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука. 1981. 35 с.
- Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
- Кацнельсон А.А., Олемской А.И. Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: изд-во МГУ, 1987. 333 с.
- Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.

- 19. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
- 20. *Carman P.C.* Flow of gases through porous media. London: Butterworths 1956.
- 21. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
- 22. *Николаев Н.И*. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
- 23. *Хванг С.-Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
- 24. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 229 с.
- Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science. 1990.
   V. 34. № 1-4. P. 1-235.
- 26. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1900. 384 с.
- 27. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 2001. 509 с.
- Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГЛФМЛ, 1961. 280 с.
- Мартынов Г.А. Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
- Тябликов С.В., Федянин В.К. // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. С. 193.
- 31. Тябликов С.В., Федянин В.К. // Там же. 1968. Т. 26. С. 589.
- 32. *Кузьмин В.Л.* // Теорет. и мат. физика. 1976. Т. 28. С. 389.
- Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
- 34. Товбин Ю.К. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 4. С. 813.
- 35. Товбин Ю.К. // Там же. 1982. Т. 23. № 4. С. 821.
- 36. Товбин Ю.К. // Там же. 1982. Т. 23. № 5. С. 1231.
- 37. *Товбин Ю.К. //* Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 6. С. 1415.
- Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
- 39. Товбин Ю.К. // Там же. 1987. Т. 61. № 10. С. 2711.
- 40. *Товбин Ю.К. //* Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 4. С. 917.

- 41. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 94 с.
- 42. *Гуров К.П.* Основания кинетической теории. М.: Наука, 1967. 460 с.
- 43. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 610 с.
- 44. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2. М.: Мир, 1978. 400 с.
- 45. Eyring H. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 107.
- 46. *Темкин М.И.* // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. С. 169.
- Глесстон С., Лейдлер К., Эйрине Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит. 1948.
- 48. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 381.
- 49. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
- 50. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
- 51. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez / New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
- Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. 592 с.
- 53. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
- 54. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
- 55. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее приложения. М.: Наука, 248 с.
- 56. *Крылов О.В., Шуб Б.Р.* Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 286 с.
- 57. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
- 58. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 19743.
- 59. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
- 60. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 96, № 2, с. 205–214

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_\_\_\_ И КАТАЛИЗ

УДК 547:544.42/.43

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ДИМЕТИЛКАРБОНАТА И МЕТИЛАМИНА, ПРОТЕКАЮЩИХ ПО МЕХАНИЗМУ "ПРИСОЕДИНЕНИЯ—ОТЩЕПЛЕНИЯ" ПРИ КАТАЛИЗЕ ОКСИДОМ ЦИНКА

# © 2022 г. А. Я. Самуилов<sup>а,\*</sup>, Я. Д. Самуилов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, Россия

\**e-mail: ysamuilov@yandex.ru* Поступила в редакцию 18.06.2021 г. После доработки 04.07.2021 г. Принята к публикации 05.07.2021 г.

Квантово-химическими методами wB97XD/6-311++G(df,p), M06/6-311++G(df,p) и PBE0/6-311++G(df,p) исследованы механизм и термодинамические параметры активации и реакций диметилкарбоната с метиламином и его водородносвязанными комплексами с метанолом по механизму "присоединения—отщепления" при катализе кубическим тетрамером оксида цинка. Показано, что превращения протекают через циклические переходные состояния, образование комплекса диметилкарбоната и диметокси(метиламино)метанола с оксидом цинка приводит к значительному усилению орбитальных взаимодействий по сравнению с некаталитическими реакциями. В соответствии с расчетными данными превращения, протекающие по механизму "присоединения—отщепления" характеризуются большей предпочтительностью по сравнению с механизмом нуклеофильного замещения  $S_N2$ .

*Ключевые слова:* DFT, диметилкарбонат, карбаматы, катализ, механизм **DOI:** 10.31857/S0044453722020248

Полиуретаны — одни из важнейших гетероцепных полимерных материалов, объемы производства и области применения которых возрастают из года в год. Благодаря своим универсальным свойствам они могут применяться в различных областях — медицине, производстве обуви, автомобилестроении, судостроении и многих других [1–3]. Полиуретаны обычно получают взаимодействием диизоцианатов с ди- или полиолами [4]. Долгое время изоцианаты в промышленных масштабах получали фосгенированием первичных аминов [5, 6]:

$$\underset{R-NH_2}{\overset{O}{=}} + CI - C - CI \longrightarrow R - N = C = O + 2HCI.$$

Фосген — крайне токсичное соединение, использовавшееся в качестве боевого отравляющего вещества в годы Первой мировой войны. В ходе реакции выделяется большое количество хлористого водорода, который необходимо утилизировать. Поэтому поиск альтернативных методов производства изоцианатов — важная и актуальная задача.

К бесфосгенным методам получения изоцианатов можно отнести прямое карбонилирование нитросоединений в изоцианаты [7, 8], окислительное карбонилирование первичных аминов [9, 10], мочевинный путь получения изоцианатов [11], методы, основанные на перегруппировках Курциуса [12] и Гоффмана [13]. Однако, промышленного применения данные методы не нашли вследствие необходимости создания высоких температур и давлений, низких выходов, протекания побочных процессов, что приводит к снижению селективности.

Среди бесфосгенных методов синтеза изоцианатов наиболее перспективен карбонатный метод, который заключается в том, что на первой стадии взаимодействием первичных аминов с диметилкарбонатом (ДМК) получают карбаматы, которые на второй стадии термически разлагают на изоцианаты и метанол [14]:

$$R-NH_2 + H_3CO-C-OCH_3 \longrightarrow H_1$$

$$\longrightarrow R-N-C-OCH_3 + CH_3OH,$$

$$O$$

$$\begin{array}{c} H \\ R - N - C - OCH_3 \longrightarrow R - N = C = O + CH_3OH. \\ O \end{array}$$

ДМК, который используется в данном процессе, неопасный для окружающей среды заменитель фосгена. Он не обладает мутагенными свойствами [15, 16]. Данный метод соответствует принципам "зеленой химии".

Ранее нами был изучен механизм модельной реакции — некаталитического взаимодействия ДМК с метиламином, протекающей по механизму "присоединения—отщепления" [17]. Было показано, что на пути некаталитического взаимодействия находится большой барьер свободной энергии. В реакции возможен автокатализ ассоциатами метанола. Это облегчает протекание взаимодействия, тем не менее барьер свободной энергии остается достаточно большим. Подобные превращения часто проводят в условиях катализа кислотами Льюиса, такими как карбоксилаты металлов [18], карбонат цинка [14], оксиды свинца, железа, циркония [19], оксид цинка на диоксиде титана [20], оксид магния на диоксиде циркония [21] и т.д.

В работе [22] был изучен механизм реакции метиламина с ДМК, протекающей по механизму  $S_N 2$  при катализе кубическим тетрамером оксида цинка. Было обнаружено, что по сравнению с некаталитической реакцией в этом случае свободноэнергетический барьер уменьшается в 3 раза. В настоящей работе изучена реакция метиламина с ДМК, протекающая по механизму "присоединения—отщепления" при катализе кубическим тетрамером оксида цинка. Сопоставление термодинамических параметров реакции, протекающей по механизмам  $S_N 2$  и "присоединения—отщепления" должно было позволить выяснить наиболее благоприятный механизм взаимодействия.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проводили гибридными методами функционала плотности WB97XD [23], M06 [24], PBE0 [25]. Все расчеты проводили с использованием базиса 6-311++G(*df,p*). Для вычислений использовали пакет прикладных программ Gaussian 09 [26].

Потенциалы ионизации соединений (*I*) вычисляли как разность энтальпий образования при 298 К полностью оптимизированных структур соответствующих катион-радикалов и электронейтральных соединений:

$$\mathbf{A} \to \mathbf{A}^{\oplus \bullet} + \mathbf{e},$$
$$I = \Delta_{\mathrm{f}} H^{0}(\mathbf{A}^{\oplus \bullet}) - \Delta_{\mathrm{f}} H^{0}(\mathbf{A}).$$

Сродство к электрону соединений (E) вычисляли как разность энтальпий образования при 298 К полностью оптимизированных структур соответствующих анион-радикалов и электронейтральных соединений:

$$\mathbf{A} + \mathbf{e} \to \mathbf{A}^{\ominus \bullet},$$
$$E = \Delta_{\mathbf{f}} H^{0}(\mathbf{A}^{\ominus \bullet}) - \Delta_{\mathbf{f}} H^{0}(\mathbf{A}).$$

Все приведенные в настоящей работе величины потенциалов ионизации и сродства к электрону являются адиабатическими.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Механизм и термодинамические параметры катализируемого оксидом цинка взаимодействия ДМК и метиламина

Проведенное нами квантово-химическое изучение реакции метиламина (I) с ДМК (II) при катализе кубическим тетрамером оксида цинка (III) протекающей по механизму "присоединения отщепления", показало, что процесс присоединения отщепления", показало, что процесс присоединения амина по карбонильной группе карбоната включает образование предреакционного комплекса (I · II · III), который через переходное состояние (ПС1а) превращается в послереакционный комплекс (IV · III). Этот комплекс распадается на диметокси(метиламино)метанол (IV) и тетрамер оксида цинка (III):

$$\begin{array}{ccc} & & & & O \\ H_3C-NH_2 + H_3CO-C-OCH_3 + Zn_4O_4 & \longrightarrow H_3C-NH_2 \cdot H_3CO-C-OCH_3 \cdot Zn_4O_4 & \longrightarrow \\ & (I) & (II) & (III) & (II \cdot III \cdot III) \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{bmatrix} OCH_{3} & OH & OH \\ H_{3}CO - C - - N - CH_{3} \\ O - - - H \\ Zn - O \end{bmatrix}^{\neq} \xrightarrow{I} H_{3}CO - C - OCH_{3} \\ O - - - H \\ CH_{3} \\ (IIC1a) \\ (IV \cdot III) \\ (IV) \\ (IV) \end{bmatrix}^{\neq} OH \\ H_{3}CO - C - OCH_{3} \\ H_{3}CO - C - OCH_{3}$$

Аминоспирт (IV) способен к внутримолекулярному переносу водорода от гидроксильной к метоксигруппе с образованием N,O-диметилкарбамата (V) и мономера метанола (VIa) [17]. Нами изучено катализируемое кубическим тетрамером оксида цинка превращение аминоспирта (IV) в карбамат (V). В реакции первоначально происходит образование предреакционного комплекса (III · IV), который через переходное состояние (ПС2а) превращается в послереакционный комплекс (V · VIa · III), распадающийся на карбамат (V), мономер метанола (VIa) и тетрамер оксида цинка (III):

OII

$$III + IV \rightleftharpoons H_{3}CO - C - OCH_{3} \cdot Zn_{4}O_{4} \rightleftharpoons \begin{bmatrix} & CH_{3} \\ HN \\ H_{3}CO - C - OCH_{3} \cdot Zn_{4}O_{4} \rightleftharpoons \begin{bmatrix} HN \\ H_{3}CO - C - OCH_{3} \\ H_{3}CO - C - OCH_{3} \end{bmatrix} \not \rightarrow$$

$$(III \cdot IV) \qquad (IIC2a)$$

$$\longrightarrow H_{3}C - NH - C - OCH_{3} \cdot CH_{3}OH \cdot Zn_{4}O_{4} \longrightarrow H_{3}C - NH - C - OCH_{3} + CH_{3}OH + III.$$

$$(V \cdot VIa \cdot III) \qquad (V) \qquad (VIa)$$

На рис. 1 приведены шаростержневые модели рассматриваемых переходных состояний.

Обе стадии превращения протекают через циклические синхронные переходные состояния. В табл. 1 приведены термодинамические параметры элементарных стадий рассматриваемых превращений.

Как видно из табл. 1, образование предреакционного комплекса (I·II·III) экзотермичено. Но данный процесс характеризуется большими отрицательными величинами энтропии. Поэтому свободная энергия Гиббса рассматриваемого процесса будет положительной по данным методов М06 и РВЕ0 и слегка отрицательной по данным метода WB97XD. Барьер свободной энергии на пути перехода предреакционного комплекса (I·II·III) к переходному состоянию (ПС1а) практически полностью обусловлен энтальпийным членом. Превращение переходного состояния



**Рис. 1.** Шаростержневые модели переходных состояний стадий образования диметокси(метиламино)метанола (ПС1а) и N,О-диметилкарбамата (ПС2а). Цифрами указаны расстояния между атомами в Å (данные расчета методом M06).

Реакция	Метод	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль К)
$\mathrm{I} + \mathrm{II} + \mathrm{III} \rightarrow \mathrm{I} \cdot \mathrm{II} \cdot \mathrm{III}$	M06	6.5	-96.6	-345.8
	PBE0	18.3	-86.0	-349.9
	WB97XD	-1.2	-106.3	-352.3
$I \cdot II \cdot III \rightarrow \Pi C1a$	M06	89.1	89.6	1.7
	PBE0	83.7	81.8	-6.3
	WB97XD	87.7	86.4	-4.5
$\Pi C1a \rightarrow IV \cdot III$	M06	-69.1	-72.7	-12.0
	PBE0	-66.3	-64.4	6.3
	WB97XD	-73.7	-70.8	9.8
$\mathrm{IV}\cdot\mathrm{III}\to\mathrm{IV}+\mathrm{III}$	M06	68.6	119.4	170.3
	PBE0	60.1	110.7	169.5
	WB97XD	81.7	131.2	166.0
$\mathrm{IV} + \mathrm{III} \rightarrow \mathrm{IV} \cdot \mathrm{III}$	M06	-77.7	-125.1	-159.1
	PBE0	-65.2	-114.7	-165.9
	WB97XD	-86.7	-134.1	-159.2
$IV \cdot III \rightarrow \Pi C2a$	M06	107.3	103.5	-12.5
	PBE0	98.8	95.3	-11.5
	WB97XD	106.2	102.0	-14.2
$\Pi C2a \rightarrow V \cdot VIa \cdot III$	M06	-256.8	-251.1	19.4
	PBE0	-266.3	-247.4	63.4
	WB97XD	-263.1	-253.9	31.1
$V \cdot VIa \cdot III \rightarrow V + VIa + III$	M06	116.3	216.3	335.2
	PBE0	116.2	208.9	311.1
	WB97XD	133.4	232.7	333.2

**Таблица 1.** Термодинамические параметры элементарных стадий реакции метиламина с ДМК по механизму "присоединения—отщепления" при катализе кубическим тетрамером оксида цинка в газовой фазе при 298 К

(ПС1а) в послереакционный комплекс (IV · III) экзотермично и характеризуется небольшим изменением энтропии. Его распад, наоборот, эндотермичен, протекает с увеличением энтропии и свободной энергии.

В катализируемом тетрамером оксида цинка (III) превращении аминоспирта (IV) в карбамат (V) образование предреакционного комплекса (IV · III) также протекает экзотермично и сопровождается уменьшением энтропии. В отличие от первой стадии, этот процесс характеризуется уменьшением свободной энергии. Переход от предреакционного комплекса (IV · III) к переходному состоянию (ПС2а), как и на первой стадии, эндотермичен и сопровождается незначительным уменьшением энтропии. Превращение переходного состояния

(ПС2а) в послереакционный комплекс (V · VIa · III) протекает с уменьшением свободной энергии, обусловленным энтальпийной составляющей свободной энергии. Распад комплекса (V · VIa · III), как и на первой стадии, эндотермичен. Он протекает с увеличением энтропии и свободной энергии.

В [17] было показано, что выделяющийся в ходе реакции метанол способен оказывать автокаталитическое действие. С целью выявления возможности автокатализа в превращениях с участием оксида цинка (III) были изучены реакции карбоната (II) с водородносвязанными комплексами метиламина с мономером (VIa) и димером (VIb) метанола. Проведенные нами расчеты показали, что превращения протекают в соответствии со следующими схемами:



Было обнаружено, что водородносвязанные комплексы метанола могут принимать участие и в процессе превращения аминоспирта (IV) в карба-

мат (V). Расчеты показали, что превращения протекают по следующим схемам:



$$\longrightarrow CH_3 - NH - C - OCH_3(CH_3OH)_3Zn_4O_4 \longrightarrow V + (CH_3OH)_3 + III.$$

$$(V \cdot VIc \cdot III) \qquad (VIc)$$

На рис. 2 приведены шаростержневые модели переходных состояний рассматриваемых превращений.

Как следует из рис. 2, рассматриваемые превращения протекают через синхронные переходные состояния, в которых разрыв старых и образование новых связей протекают одновременно. В табл. 2 приведены термодинамические параметры элементарных актов рассматриваемых превращений. Как видно из табл. 2, для стадии образования диметокси(метиламино)метанола (IV) и его превращения в карбамат (V) характерны следующие закономерности:

– образование предреакционных комплексов сопровождается уменьшением энтальпии и энтропии; из сравнения табл. 1 и 2 видно, что стабильность предреакционных комплексов как на стадии образования диметокси(метиламино)метанола (IV), так и на стадии его превращения в



Рис. 2. Шаростержневые модели переходных состояний образования диметокси(метиламино)метанола (IV) с участием водородносвязанных комплексов метиламина и мономера (ПС1b) и димера метанола (ПС1c) и его превращения в карбамат (V) с участием мономера (ПС2b) и димера (ПС2c) метанола. Цифрами указаны расстояния между атомами в Å (данные расчета методом M06).

Таблица 2. Термодинамические параметры элементарных стадий образования диметокси(метиламино)метано-
ла (IV) с участием водородносвязанных комплексов метиламина и мономера и димера метанола и его превраще-
ния в карбамат (V) с участием мономера (VIa) и димера (VIb) метанола в газовой фазе при 298 К

Реакция	Метод	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль К)
$I \cdot VIa + II + III \rightarrow I \cdot VIa \cdot II \cdot III$	M06	-3.7	-118.9	-386.2
	PBE0	9.4	-104.2	-381.2
	WB97XD	-18.3	-131.8	-381.0
$I \cdot VIa \cdot II \cdot III \rightarrow \Pi C1b$	M06	45.0	39.3	-18.9
	PBE0	34.7	22.7	-40.5
	WB97XD	44.1	38.4	-19.2
$\Pi C1b \rightarrow IV \cdot III \cdot VIa$	M06	-41.2	-33.8	24.8
	PBE0	-28.5	-20.8	25.8
	WB97XD	-39.8	-30.8	30.2
$IV \cdot III \cdot Via \rightarrow IV + III + Via$	M06	85.8	180.0	315.9
	PBE0	76.4	171.6	319.4
	WB97XD	100.7	193.5	311.3
$\mathrm{I} \cdot \mathrm{VI6} + \mathrm{II} + \mathrm{III} \rightarrow \mathrm{I} \cdot \mathrm{VIb} \cdot \mathrm{II} \cdot \mathrm{III}$	M06	-65.1	-186.2	-406.1
	PBE0	-15.9	-132.0	-389.4
	WB97XD	-47.8	-158.9	-372.7
$I \cdot VIb \cdot II \cdot III \rightarrow \Pi C1c$	M06	87.7	75.2	-41.9
	PBE0	33.7	23.0	-36.2
	WB97XD	35.9	28.1	-26.1
$\Pi C1c \rightarrow IV \cdot III \cdot VIb$	M06	-25.3	-18.5	23.0
	PBE0	-20.5	-11.8	29.0
	WB97XD	-23.8	-15.9	26.5
$IV \cdot III \cdot VIb \rightarrow IV + III + VIb$	M06	95.1	212.2	392.8
	PBE0	95.9	206.2	370.0
	WB97XD	129.6	236.5	358.6
$IV + III + Via \rightarrow IV \cdot III \cdot Via$	M06	-78.2	-171.1	-311.3
	PBE0	-76.0	-170.1	-315.8
	WB97XD	-88.7	-183.3	-317.3
$IV \cdot III \cdot Via \rightarrow \Pi C2b$	M06	68.8	57.5	-35.2
	PBE0	69.6	60.3	-31.2
	WB97XD	61.4	52.9	-28.3
$\Pi C2b \rightarrow V \cdot III \cdot VIb$	M06	-227.5	-216.2	38.0
	PBE0	-238.0	-212.3	86.3
	WB97XD	-244.1	-221.4	76.2
$V \cdot III \cdot VIb \rightarrow V + III + VIb$	M06	138.6	251.7	379.6
	PBE0	137.4	244.8	360.2
	WB97XD	173.5	277.7	349.4
$IV + III + VIb \rightarrow IV \cdot III \cdot VIb$	M06	-102.3	-214.4	-376.2
	PBE0	-82.7	-194.1	-373.8
	WB97XD	-121.9	-230.2	-363.5
$IV \cdot III \cdot VIb \rightarrow \Pi C2c$	M06	48.3	44.3	-13.6
	PBE0	32.3	21.8	-35.1
	WB97XD	37.8	25.9	-40.1
$\Pi C2c \rightarrow V \cdot III \cdot Vic$	M06	-205.0	-195.3	32.6
	PBE0	-184.6	-160.8	79.8
	WB97XD	-203.5	-182.2	71.6
$V \cdot III \cdot Vic \rightarrow V + III + Vic$	M06	147.8	265.6	395.2
	PBE0	121.2	232.0	371.5
	WB97XD	181.5	298.7	392.9

Габлица 3. Термодинамические параметры активации на нения—отщепления" при катализе тетрамером оксида н					
Реакция	Метод	∆ <i>G</i> ≠, кДж/моль	K,		
$I + II + III \rightarrow IV + III$	M06	95.6			

и реакции метиламина с ДМК по механизму "присоедицинка в газовой фазе при 298 К F

Реакция	Метод	∆ <i>G</i> ≠, кДж/моль	∆ <i>Н</i> ≠, кДж/моль	∆ <i>S</i> ≠, Дж/(моль К)	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta H,$ кДж/моль	Δ <i>S</i> , Дж/(моль К)
$I + II + III \rightarrow IV + III$	M06	95.6	-7.0	-344.1	95.1	39.7	-185.8
	PBE0	102	-4.2	-356.2	95.8	42.1	-180.4
	WB97XD	86.5	-19.9	-356.8	94.5	40.5	-181.0
$I \cdot VIa + II + III \rightarrow IV + III + VIa$	M06	41.3	-79.6	-405.1	85.9	66.6	-64.4
	PBE0	44.1	-81.5	-421.7	92.0	69.3	-76.5
	WB97XD	25.8	-93.4	-400.2	86.7	69.3	-58.7
$I \cdot VIb + II + III \rightarrow IV + III + VIb$	M06	22.6	-111.0	-448.0	92.4	82.7	-32.2
	PBE0	17.8	-109.0	-425.6	93.2	85.4	-26.6
	WB97XD	-11.9	-130.8	-398.8	93.9	89.8	-13.7
$IV + III \rightarrow V + VIa + III$	M06	29.6	-21.6	-171.6	-110.9	-56.4	183
	PBE0	33.6	-19.4	-177.4	-116.5	-57.9	197.1
	WB97XD	19.5	-32.1	-173.4	-110.2	-53.3	190.9
$IV + III + Via \rightarrow V + III + VIb$	M06	-9.4	-113.6	-346.5	-98.3	-78.1	71.1
	PBE0	-6.4	-109.8	-347.0	-107.0	-77.3	99.5
	WB97XD	-27.3	-130.4	-345.6	-97.9	-74.1	80.0
$IV + III + VIb \rightarrow V + III + VIc$	M06	-54.0	-170.1	-389.8	-111.2	-99.8	38.0
	PBE0	-50.4	-172.3	-408.9	-113.8	-101.1	42.4
	WB97XD	-84.1	-204.3	-403.6	-106.1	-87.8	60.9

карбамат (V) увеличивается с ростом степени ассоциированности метанола;

- переход от предреакционных комплексов к переходным состояниям эндотермичен и сопровождается уменьшением энтропии;

- переход от переходных состояний к послереакционным комплексам протекает с выделением тепла. увеличением энтропии и характеризуется значительным уменьшением свободной энергии;

- распад послереакционных комплексов протекает с поглощением тепла и со значительным увеличением энтропии, характеризуется положительными значениям свободной энергии.

В табл. 3 приведены термодинамические параметры активации и реакции рассматриваемых превращений.

Из данных табл. 3 следует, что катализ оксидом цинка (III) как в случае взаимодействия амина (I) с карбонатом (II), так и в случае превращения аминоспирта (IV) в карбамат (V) приводит более чем двухкратному уменьшению барьера свободной энергии Гиббса по сравнению с некаталитическими превращениями [17]. В каталитической реакции происходит резкое снижение энтальпийного барьера. Высота барьера свободной энергии активации в каталитической реакции, в отличие от некатализируемого превращения, определяется энтропийным фактором, что подтверждается всеми расчетными методами. Как следует из приведенных данных, кластеры метанола могут оказывать существенное автокаталитическое действие. С увеличением степени ассоциации метанола свободные энергии активации рассматриваемых превращений уменьшаются.

В процессах превращения аминоспирта (IV) в карбамат (V) наблюдаются отрицательные значения свободных энергий активации. Причина этого – большое уменьшение свободной энергии при образовании предреакционных комплексов. И в случае образования аминоспирта (IV), и в случае его превращения в карбонат (V), наиболее предпочтительны взаимодействия с участием димерной формы метанола. Все расчетные методы одинаково передают тенденции изменения свободных энергий и энтальпий активации и реакции рассматриваемых превращений, однако имеются отличия в описании энтропий активации и реакции.

В рассматриваемых превращениях как в случае некаталитической реакции, так и в случае катализируемой оксилом шинка реакции. уменьшение энергий активации происходит по мере уменьшения потенциалов ионизации метиламина и его смешанных ассоциатов с метанолом. Эти данные указывают на важность межорбитальных донорно-акцепторных взаимодействий в определении активности в рассматриваемых превращениях. Образование ДМК и диметокси(метиламино)ме-

Таблица 4. Адиабатические первые потенциалы ионизации (I) и сродства к электрону ( $E_A$ ) ДМК (II), диметокси(метиламино)метанола (IV), их комплексов с тетрамером оксида цинка (III)

Соединение	Метод	<i>I</i> , эВ	<i>Е</i> <sub>А</sub> , эВ
II	wB97XD	10.6	-1.0
	M06	10.5	-0.7
	PBE0	10.3	-0.6
$II \cdot III$	wB97XD	7.4	1.1
	M06	7.5	1.6
	PBE0	7.2	1.3
IV	wB97XD	8.2	-0.9
	M06	8.3	-0.7
	PBE0	8.1	-0.6
$III \cdot IV$	wB97XD	6.8	1.0
	M06	6.8	1.5
	PBE0	6.7	1.3

танолом комплексов с оксидом цинка приводит к значительному уменьшению потенциала ионизации и увеличению сродства к электрону (табл. 4), что обусловливает усиление орбитальных взаимодействий между реагентами, возникающими в ходе реакции.

Рассмотрение реакции ДМК с метиламином и его водородносвязанными комплексами с метанолом по механизму "присоединения-отщепления" при катализе оксидом цинка показывает, что превращения развиваются по ряду параллельных направлений. Первая стадия – образование диметокси(метиламино)метанола (IV) является лимитирующей. Однако барьеры свободной энергии этой стадии меньше, чем при протекании реакции при катализе оксидом цинка (III) по механизму  $S_N 2$  [22]. Образование тетраэдрических интермедиатов обратимо. Однако в присутствии спиртов они практически моментально должны превращаться в карбамат (V). Таким образом, механизм "присоединения-отщепления" имеет явное преимущество по сравнению с механизмом нуклеофильного замещения  $S_N 2$ .

В соответствии с полученными в результате расчетов данными, основными путями образования аминоспирта (IV), карбамата (V) в рассматриваемом превращении являются автокаталитические реакции с участием ассоциатов метанола. Это положение подтверждается экспериментальными данными.

В работах [27, 28] было показано, что в реакциях первичных аминов с ДМК при катализе кислотами Льюиса наблюдается индукционный период. Это взаимодействие начинает протекать с ощутимой скоростью только тогда, когда в реакционной среде появляются в результате медленной реакции

продукты превращения, т.е. рассматриваемые превращения являются автокаталитическими. Было показано, что целенаправленное ввеление в реакционную систему спиртов приводит к исчезновению индукционного периода. Эти данные свидетельствуют о том, что автокаталитический эффект связан именно со спиртом, образующимся в ходе реакции.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что взаимодействие ДМК с первичными аминами при катализе оксидом цинка по механизму "присоединения-отщепления" протекает по ряду параллельных направлений. Важнейшие из них автокаталитические реакции с участием молекул спирта, образующихся в ходе реакции. Образование промежуточного аминоспирта при реализации этого механизма - стадия, лимитирующая скорость реакции. Превращение аминоспирта в карбамат при автокатализе молекулами спирта протекает быстро. По сравнению с механизмом нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>2 механизм "присоединения-отщепления" при взаимодействии метиламина с ДМК при катализе оксидом цинка более предпочтителен. Образование комплексов оксида цинка с ДМК, диметокси(метиламино)метанолом приводит к уменьшению потенциалов ионизации и увеличению сродства к электрону реагентов. Эти явления способствуют повышению реакционной способности комплексов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Szycher's Handbook of Polyurethanes / Ed. by M. Szycher. Boca Raton: CRC Press, 1999. 696 p.
- 2. Polyurethanes for Coatings / Ed. by M. Bock. Hannover: Kurt R.Vincentz Verlag, 2001. 237 p.
- 3. Polyurethanes as Specialty Chemicals Principles and Applications / Ed. by T. Thomson. Boca Raton: CRC Press, 2005, 190 p.
- 4. Advances in Urethane: Science and Technology. V. 13 / Ed. by K. Frisch, D. Klempner. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc. 1993. 190 p.
- 5. Babad H., Zeiler A.G. Chemistry of Phosgene // Chem. Rev. 1973. V. 73. P. 75. https://doi.org/10.1021/cr60281a005
- 6. Phosgenations: A Handbook / Ed. by L. Cotarca, H. Ecket. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2003.668 p.
- 7. Tafesh A.M., Weiguny J. // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 2035. https://doi.org/10.1021/cr950083f
- 8. Hardy W.B., Bennett R.P. // Tetrahedron Lett. 1967. V. 8. P. 961.

https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)90615-4

9. Kelkar A.A., Kolhe D.S., Kanagasalapathy S., Chaudhari R.V.// Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 172. https://doi.org/10.1021/ie00001a024

- Valli V.Z.K., Alper H. // Organometallics. 1995. V. 14. P. 80. https://doi.org/10.1021/om00001a016
- 11. Amino group chemistry / Ed. by A. Ricci. Weinheim: Wiley – VCH, 2008. 394 p.
- 12. *Leogane O., Lebel H.*//Synthesis. 2009. P. 1935. https://doi.org/10.1055/s-0029-1216795
- 13. *Gogoi P., Konwar D.* // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 531.
  - https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.11.134
- Grego S., Aricò F., Tundo P. // Org. Process Res. Dev. 2013. V. 17. P. 679. https://doi.org/10.1021/op4000048
- 15. *Selva M.* // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79. P. 1855. https://doi.org/10.1351/pac200779111855
- Selva M., Perosa A. // Green Chem. 2008. V. 10. P. 457. https://doi.org/10.1039/b713985c
- Самуилов А.Я., Алекбаев Д.Р., Самуилов Я.Д. // Журн. орган. химии. 2018. Т. 54. С. 1441. (Samuilov A.Ya., Alekbaev D.R., Samuilov Ya.D.// Russ. J. Org. Chem. 2018. V. 54. P. 1453). https://doi.org/10.1134/S1070428018100032
- Han Y., Liu B. // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 109. https://doi.org/10.1039/C4CY01130A
- Li H.-Q., Cao Y., Li X.-T., Wang L.-G., Li F.-J., Zhu G.-Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 53. P. 626. https://doi.org/10.1021/ie4029945

- Li F, Wang Y, Xue W., Zhao X. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2009. V. 84. P. 48. https://doi.org/10.1002/jctb.2003
- Li F., Wang Y., Xue W., Zhao X. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2007. V. 82. P. 209. https://doi.org/10.1002/jctb.1659
- Samuilov A.Ya., Balabanova F.B., Samuilov Ya.D. // Comp. Theor. Chem. 2015. V. 1067. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.05.004ю
- Chai J.-D., Head-Gordon M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6615. https://doi.org/10.1039/B810189B
- 24. Zhao Y., Truhlar D. // Theor. Chem. Account. 2008. V. 120. P. 215. https://doi.org/10.1007/s00214-007-0401-8
- Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158. https://doi.org/10.1063/1.478522
- 26. *Frisch M. J. et al.* Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Baba T., Kobayashi A., Kawanami Y., Inazu R., Ishikawa A., Echizenn T., Murai K., Aso S., Inomata M. // Green Chem. 2005. V. 7. P. 159. https://doi.org/10.1039/B413334J
- Zhang H., Guo X., Zhang Q., Ma Y., Zhou H., Li J., Wang L., Deng Y. // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2008. V. 296. P. 36. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.08.020

# \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ \_\_\_\_ РАСТВОРОВ

УДК 544.654.2

# ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СМЕСИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ Ni(II) ТИТАНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. А. Ф. Дресвянников<sup>а,\*</sup>, М. Е. Колпаков<sup>а</sup>, Е. А. Ермолаева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия \*e-mail: alfedr@kstu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2021 г. После доработки 21.06.2021 г. Принята к публикации 05.07.2021 г.

Биметаллическая система Ni–Ti получена в водном галогенидсодержащем растворе путем восстановления ионов Ni(II) на частицах металлического титана. Электрохимическими измерениями показано, что процесс условно может быть подразделен на три стадии: индукционный период, восстановление ионов Ni(II) и одновременная ионизация титана, установление динамического равновесия между окисленными и восстановленными формами никеля и титана. Методами растровой электронной микроскопии и оже-спектроскопии исследованы морфология и элементный состав поверхности (приповерхностной области) частиц. Установлено, что полученный в результате окислительно-восстановительного процесса осадок представляет собой мелкокристаллический порошок, состоящий из частиц неправильной (иррегулярной) формы, характеризуемых размерами преимущественно 50–100 мкм. Обнаружено, что образец состоит также из малых частиц и их агломератов разных размеров, характеризующихся диапазоном размеров от долей до нескольких десятков микрометров. Рентгенофазовым анализом показано преимущественное присутствие в синтезированных образцах металлических фаз  $\alpha$ -Ni и  $\alpha$ -Ti.

*Ключевые слова:* титан, никель, редокс-процесс, частицы иррегулярной формы, фазовый состав, оже-спектр

DOI: 10.31857/S004445372202008X

Сплавы на основе никеля и титана в последнее время привлекают значительное внимание благодаря их превосходным свойствам (высокая коррозионная стойкость, износостойкость, биосовместимость, отличные механические свойства), а также особым функциональным характеристикам — эффект памяти формы и сверхэластичность [1–3].

Изготовление сплавов Ni—Ti осуществляется различными методами, при этом наиболее распространено литье. Однако нежелательное последствие такой технологии проявляется в виде повышения уровня примесей (особенно кислорода) из-за высокой температуры обработки. Кроме того, в процессе литья в структуре легко образуются микро- и макросегрегации [4], а также нежелательная низкотемпературная фаза NiTi<sub>2</sub>, приводящая к ухудшению механических свойств изделий [1]. Еще одна проблема при литье – необходимость последующей обработки для получения деталей окончательной формы [1]. Сплавы Ni—Ti получают, кроме использования металлургических приемов, преимущественно, с

помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [5] и механохимическим методом [6]. Используют также способы спекания смеси микроразмерных порошков никеля и титана при 500–650°С [7] и искрового плазменного спекания (SPS) [8]. При этом традиционно применяют порошки металлов, полученные металлургическими методами.

В настоящее время создаются малозатратные способы получения дисперсных прекурсоров интерметаллических систем [9], в том числе и на основе процессов восстановления ионов металлов до элементного состояния в водных растворах [10, 11]. Осаждению металла из водных растворов препятствует образование устойчивой оксидной пленки на поверхности титана, для дестабилизации которой в электролит вводится плавиковая кислота [12]. Более дефектной, а, следовательно, более проницаемой для ионов раствора, является оксидная пленка на микрочастицах титана [12]. Кроме того, использование микроразмерного титана в качестве восстановителя позволяет получать наноструктурированные полиметаллические системы, которые, как правило, характеризуются более низкими температурами плавления по сравнению с массивными аналогами, что важно при получении материалов методами спекания и аддитивных технологий.

Цель данной работы — изучение возможности получения бинарного металлического прекурсора Ni—Ti путем выделения никеля на поверхности дисперсного титана в водных галогенидсодержащих растворах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использована возможность использования отработанных технологических растворов, содержащих ионы никеля (II) в качестве исходного сырья для получения прекурсоров бинарных сплавов Ni–Ti. Применяли модельные растворы на основе хлорида никеля (II), имитирующие жидкие технологические среды. Предлагаемый подход основан на окислительно-восстановительной реакции, протекающей с участием ионов никеля(II) и дисперсного титана в галогенидсодержащих водных растворах. При этом движущей силой процесса служит максимальная разность потенциалов восстанавливаемого металла (никеля) и восстановителя (высокодисперсного титана), которая в водной среде реализуется при низких значениях рН.

Исследования проводили с использованием NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O квалификации не ниже "х.ч.". Эксперименты проводили с образцами дисперсного титана марки ПТК-1 (75 ± 25 мкм) с удельной поверхностью 0.5 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Мольное соотношение Ті : Ni в реакционной смеси составляло 1.5 : 1 в присутствии фтороводородной кислоты с концентрацией 0.1 М. Процесс проводили при постоянном перемешивании. Полученный осадок отделяли магнитной сепарацией от маточного раствора, промывали бидистиллятом до нейтральной среды, этанолом и сушили под вакуумом при 80°С.

Электрохимические измерения проводили в процессе восстановления ионов никеля (II) дисперсным титаном в химическом стакане из полипропилена. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве индикаторного – платиновый проволочный электрод. Исследования выполняли с помощью импульсного потенциостата P-30IM. Значения потенциала платинового электрода в реакционной смеси приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Образцы исследовали рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра S1 TITAN (Bruker) и рентгенофазовым методом на многофункциональном дифрактометре Rigaku Smart Lab для получения информации об элементном и фазовом составах. При расшифровке рентгеновских дифрактограмм использовали базу данных PDF-2. Полнопрофильный анализ дифрактограмм проводили с помощью программного пакета PDXL-2. Уточнение параметров кристаллической решетки, а также микроструктурных параметров (размера OKP, величины микронапряжений) осуществляли после полнопрофильного описания экспериментальной дифрактограммы.

Оже-спектры синтезированного дисперсного материала получали с использованием спектрометра JAMP 9510F ("JEOL", Япония). Выбор зон поверхности частиц для проведения элементного анализа производили по растровым электронномикроскопическим изображениям.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты показали, что из растворов, содержащих Ni(II) и плавиковую кислоту, никель способен восстановиться до элементного состояния с высокой скоростью, взаимодействуя с активированным фторид-ионами дисперсным титаном. Использование плавиковой кислоты позволяет частично растворить поверхностную оксидную пленку с образованием комплексов [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> по реакции:

$$\text{TiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2[\text{TiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}.$$

При этом также выделяется водород, который частично поглощается и накапливается, как металлом основы, так и формирующимся осадком. Атомарный водород содействует, по крайней мере, частичному восстановлению ионов никеля.

О полноте протекающего процесса выделения элементного никеля можно косвенно судить по зависимости "потенциал – время", снятой на платиновом электроде, погруженном в реакционную смесь. На рис. 1 показана зависимость потенциала платинового электрода от времени в процессе осаждения элементного никеля на частицах дисперсного титана. График условно состоит из трех участков, соответствующих основным этапам процесса: I – индукционный период, соответствующий трансформации оксидной пленки на поверхности частиц титана; II – восстановление ионов Ni(II), содержащихся в растворе, и одновременная ионизация титана; III – торможение редокс-процесса и установление динамического равновесия между окисленными и восстановленными формами никеля и титана. Заторможенность реакции на начальной стадии связана с формированием на частицах устойчивых поверхностных слоев новой фазы (никеля), которые на последующих стадиях процесса проявляют автокаталитическое действие.



Рис. 1. Зависимость потенциала платинового электрода, погруженного в реакционную смесь, от времени протекания процесса.

Следует заметить, что исследуемый редокспроцесс сопровождается достаточно сильным разогревом реакционной смеси (до 90—95°С), что также вносит вклад в изменение потенциала платинового электрода. Редокс-процесс в бруттоформе можно представить следующим образом:

$$3Ni^{2+} + 2Ti^0 = 3Ni^0 + 2Ti^{3+}$$

При этом, опираясь на современные представления, можно считать, что он протекает стадийно. Последнее связано с последовательным (стадийным) переносом электронов. Кроме того, имеет место сопряженное выделение водорода:

$$H_3O^+ + e \rightarrow 1/2H_2 + H_2O.$$

Полученный в результате окислительно-восстановительного процесса осадок представляет собой мелкокристаллический порошок (рис. 2а), состоящий из частиц неправильной (иррегулярной) формы, характеризуемых размерами преимущественно от 50 до 100 мкм. Размер "хлопьеобразных" частиц и агломератов на их основе (рис. 2б) – от долей мкм (мелкие частицы) до нескольких десятков мкм (агломераты).

Из табл. 1, в которой представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца, следует, что количественный состав исследуемого объекта представлен элементами Ni и Ti, а также незначительным количеством примесей, изначально входящих в состав реагентов. По результатам локального анализа, представленным на рис. 3, можно констатировать, что поверхность частиц обогащена элементами: Ті и Ni. Оже-пик кислорода связан преимущественно с оксидной пленкой на частицах титана. Элементы С, S входят в состав адсорбированных поверхностью образца молекул атмосферных газов. Анализ распределения элементов по глубине, полученного методом оже-спектроскопии, указывает на тот факт, что кислород присутствует преимущественно на поверхности титана (рис. 4).

На рис. 5 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии исследуемого образца. Установлено, что данный образец представлен двумя фазами — элементными никелем и титаном. Результаты проведенного полнопрофильного анализа представлены в табл. 2. Можно конста-

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца

Элемент	Содержание, мас.%
Ni	53.68
Ti	45.72
$\Sigma$ (Zr, Co, S, Mo, Sn, Cu)	0.60



**Рис. 2.** Микрофотографии частиц системы Ni–Ti при различном увеличении:  $a - \times 100; 6 - \times 2500.$ 

тировать также, что полученные образцы содержат не более 1% оксидной фазы. Последнее, по всей вероятности, связано с сопряженной реакцией выделения водорода, сопровождающей окисление титана в водном растворе. Насыщение водородом реакционной смеси и осадка создает восстановительную среду, позволяющую проводить синтез без дополнительного обескислороживания раствора. Следует отметить, что предварительные эксперименты продемонстрировали возможность использования полученной системы Ni—Ti в качестве предшественника объемных материалов, формируемых методами порошковой металлургии и аддитивных технологий.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований показана возможность синтеза бинарных металлических систем Ti—Ni в водных



**Рис. 3.** РЭМ-изображение частиц дисперсной системы Ni-Ti (а) и соответствующие оже-спектры поверхности в выбранных зонах (б).

растворах посредством редокс-процесса, протекающего между ионами никеля (II) и микрочастицами титана в присутствии фтористоводородной кислоты. Установлено, что процесс протекает в течение короткого времени (5–6 мин) и сопровождается разогревом реакционной смеси до температуры 90–95°С. Косвенно о протекании процесса можно судить по зависимости потенци-



Рис. 4. Профиль приповерхностного слоя частиц системы Ni-Ti по результатам локального анализа методом ожеспектроскопии.



Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного образца дисперсной системы Ni-Ti.

ала от времени платинового электрода, погруженного в реакционную смесь.

Результат редокс-процесса — формирование бинарной металлической системы Ti—Ni, состоящей из α-Ti с гексагональной плотноупакован-

ной решеткой и  $\alpha$ -Ni с кубической гранецентрированной решеткой. Соотношение этих фаз в бинарной системе легко регулируется путем изменения концентрации исходных реагентов. При этом можно констатировать, что фаза  $\alpha$ -Ni

Характеристика	α-Ti, <i>P</i> 63/ <i>mmc</i> (194), ICDD PDF-2 00-005-0682	α-Ni, <i>Fm3m</i> (225), ICDD PDF-2 01-078-7533
Размер ОКР, нм (метод, основанный на формуле Каглиоти)	$46.13\pm0.13$	$107.50 \pm 4.20$
Величина микронапряжений, % (метод, основанный на формуле Каглиоти)	$0.10 \pm 0.04$	$0.35\pm0.04$
Уточненные параметры кристаллической решетки, нм	a = 0.295 c = 0.468	a = 0.353
Содержание, мас. % (метод корундовых коэффициентов)	40	60

Таблица 2. Результаты полнопрофильного анализа дифрактограммы образца Ni-Ti

характеризуется более значительными микронапряжениями по сравнению с α-Ті, что может повлиять на форму кристаллитов данной биметаллической системы, в особенности, при ее высокотемпературной трансформации.

При выполнении работы использовано оборудование ЦКП "Наноматериалы и нанотехнологии" ФГБОУ ВО "КНИТУ".

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Parvizi S., Hashemi S.M., Asgarinia F. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2020.V. 117. Article ID100739. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100739
- Qiu P., Gao P., Wang S. et al. // Corros. Sci. 2020. V. 175. Article ID108891.
- https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108891 3. Farvizi M., Akbarpour M.R., Yoon E.Y., Kim H.S. //
- Met. Mater. Int. 2015. V. 21. № 5. P. 891. https://doi.org/10.1007/s12540-015-5098-y
- Ternik P., Rudolf R. // Int. J. Simul. Model. 2016. V. 15. № 3. P. 522. https://doi.org/10.2507/IJSIMM15(3)11.360

- 5. *Gunther V., Yasenchuk Y., Chekalkin T. et al.* // Adv. Powder Technol. 2019. V. 30. № 4. P. 673. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.12.011
- 6. *Nobuki T., Crivello J.-C., Cuevas F., Joubert J.-M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 21. P. 10770. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.203
- Novak P., Pokorny P., Vojtech V. et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 155. P. 113. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.007
- Farvizi M., Javan M.K., Akbarpour M.R., Kim H.S. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 13. P. 15981. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.025
- 9. Коч К., Овидько И.А., Сил С., Вепрек С. Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения / Пер. с англ. под ред. М.Ю. Гуткина. М.: Физматлит, 2012. 447 с.
- 10. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // Журн. физ. химии. 2018. Т.92. № 5. С.737.
- 11. *Barbat N., Zangeneh-Madar K.* // Advanced Powder Technology. 2018. V. 29. № 4. P. 1005. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.01.019
- 12. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 5. С. 869.

# \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ \_\_\_\_ РАСТВОРОВ

УДК 544.35

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ-НИТРАТ КАЛЬЦИЯ-ВОДА

© 2022 г. А. В. Горбачев<sup>а,\*</sup>, А. Е. Моисеев<sup>а</sup>, И. А. Успенская<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

\**e-mail: toto\_neutrino@list.ru* Поступила в редакцию 20.08.2021 г. После доработки 20.08.2021 г. Принята к публикации 30.08.2021 г.

Получены новые экспериментальные данные по давлению насыщенного пара воды в системе CaCl<sub>2</sub>— Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O при 15–35°C (288.15–308.15 K) для девяти составов с различным соотношением солей, и на их основе рассчитаны активности воды в изучаемой системе. Показано, что для всех исследованных составов в данном температурном диапазоне активность воды от температуры не зависит. Проведен расчет активности воды с помощью бинарных параметров модели Питцера–Симмонсона–Клегга и определена область составов, для которой можно не учитывать параметры взаимодействия более высокого порядка. Для растворов хлорида и нитрата кальция оценена граница применимости правила Здановского.

*Ключевые слова:* давление пара, активность воды, правило Здановского **DOI:** 10.31857/S0044453722020091

В последние десятилетия термодинамические расчеты все более активно используются химиками для оптимизации условий получения фаз с заданными физико-химическими свойствами, прогноза их устойчивости, расчета фазовых равновесий, материальных и тепловых балансов при разработке новых технологий и т.д. [1, 2]. Прогнозирующая способность разрабатываемых моделей зависит от наличия належных данных о термодинамических свойствах фаз и условиях их сосуществования. Целью настоящей работы является получение новых экспериментальных данных по парциальным свойствам растворов в системе CaCl<sub>2</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O в достаточно широком концентрационном и температурном диапазонах, которые совместно с данными о растворимости могут быть использованы для последующего определения параметров межчастичных взаимодействий и моделирования фазовых равновесий в системах, содержащих хлорид и нитрат кальция.

Практический интерес к системе  $CaCl_2$ – Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O обусловлен тем, что она является частью более сложной многокомпонентной системы K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>–H<sub>2</sub>O, сведения о фазовых равновесиях в которой необходимы, например, для оптимизации условий производства калийных удобрений или выбора составов жидкостей глушения в нефтегазовой промышленности. При этом подсистемы, содержащие соли щелочных металлов, изучены, как правило, достаточно хорошо.

В литературе представлены данные по растворимости в системе CaCl<sub>2</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при температурах -50-40°С [3-5]. Термодинамические свойства растворов определены в работах [6-8]: в работах [6, 7] изопиестическим методом был определен осмотический коэффициент при 25 и 140°С, соответственно, а в работе [8] авторы измеряли электродвижущую силу электрохимических ячеек при температуре 25°С и максимальной ионной силе раствора 5 моль/кг. Столь высокие значения ионной силы выходят за пределы рабочего диапазона работы ион-селективного электрода, в связи с чем вопрос о корректности полученных в работе [8] свойств остается открытым. Кроме того, имеющиеся в литературе данные получены только при комнатной (25°C) и довольно высокой температуре (140°С), выходящей за обычно необходимый на практике температурный диапазон, что обусловливает необходимость постановки дополнительных исследований этих растворов. В настоящей работе в качестве экспериментального метода выбран статический вариант метода давления пара, так как летучий компонент в системе один (вода), и данный метод позволяет непосредственно рассчитывать активность воды (т.е. является прямым методом определения парциального мольного свойства), тем самым



**Рис. 1.** Составы растворов (мас. %), изученных методом давления насыщенного пара. Ломаной пунктирной линией отмечена растворимость при 25°С [9].

уменьшая ошибку оценки термодинамических свойств жидкой фазы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента использовали хлорид кальция CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (Европейская фармокопея (EP), Macco Organiques, >97%), нитрат кальция Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (ACS, PanReac Appli-Chem ITW Reagents, >99%) и дистиллированную воду, взвешивание проводили с точностью ±0.001 г на весах Sartorius handy. Сначала готовили бинарные растворы хлорида и нитрата кальция в воде, после чего смешением этих растворов в определенных пропорциях приготовили три серии трехкомпонентных растворов (обозначены далее как 3 1, 1 1, 1 3) с разным соотношением хлорида и нитрата кальция. Каждый раствор серии, содержащий хлорид и нитрат кальция, был использован для приготовления еще двух растворов при разбавлении исходного водой. Таким образом, всего было приготовлено три серии растворов (по три состава в каждой) с одинаковым массовым соотношением солей CaCl<sub>2</sub>: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (всего девять растворов). Состав исследуемых растворов, а также граница растворимости при комнатной температуре из работы [9], схематично изображены на рис. 1. Концентрацию бинарных растворов определяли с помощью комплексонометрического титрования 0.1 н. раствором трилона Б (в качестве индикатора использовали мурексид) по методике, описанной в [10]. Состав трехкомпонентных растворов рассчитывали с учетом объемов смешиваемых двухкомпонентных растворов известного состава и последующего разбавления.

Измерение давления насыщенного пара проводили статическим методом с помощью установки и по методике, подробно описанных в работах [11, 12]. Датчик давления калибровали, измеряя давление насыщенного пара дистиллированной воды в диапазоне температур 15–40°С, и строя калибровочную зависимость давления пара от показаний датчика (напряжения). Давление насыщенного пара воды при различных температурах рассчитывали с использованием уравнения IAPWS-IF97 [13]. В ходе опытов выяснилось, что специфика изучаемых объектов требует внесения некоторых изменений в стандартные условия измерений.

Традиционно исходный раствор помещают в блок дегазации, из которого с помощью турбомолекулярного насоса удаляют растворенные газы. После дегазации исследуемый раствор помещают в блок измерений, где проводят регистрацию давления пара. В настоящей работе схема дегазации была видоизменена. Проблема заключалась в том, что концентрированные растворы CaCl2- $Ca(NO_3)_2 - H_2O$  обладают высокой вязкостью, например, для растворов хлорида кальшия в воде с моляльностью m = 7.88 моль/кг при 25°C динамическая вязкость (η) достигает почти 20 мПа с [14], что более чем на порядок превышает вязкость воды. Поэтому отработанная ранее методика дегазации в случае растворов хлорида и нитрата кальция не была успешной. Для одного из растворов после 14 ч дегазации по обычной методике система не пришла к равновесию: давление пара непрерывно увеличивалось в течение всего измерения и не достигало предельного равновесного значения. В связи с этим была опробована и реализована новая методика дегазации растворов: в течение одного цикла раствор сначала нагревали до температуры кипения в течение 15 мин, затем охлаждали льдом для конденсации образовавшихся паров воды (15–25 мин), после чего проводили откачку газов над раствором; всего было проведено 8-12 таких циклов дегазации. Основная идея новой методики дегазации заключалась в том, что при нагревании вязкость раствора существенно падает, растворенные газы начинают активно испаряться; затем при охлаждении не все газы успевают раствориться к моменту конденсации воды, поэтому их удается удалить при откачке системы. Количество необходимых циклов дегазации подбирали эмпирически для нескольких самых вязких (концентрированных) растворов исследуемой системы: для одной и той же смеси сначала было проведено 8 шиклов дегазации. затем – 12 циклов; после каждого этапа измеряли давление насыщенного пара, при этом полученные значения давления совпали с учетом погрешности датчика, из чего был сделан вывод о том, что проведение 8-12 циклов дегазации является достаточным. При таком способе дегазации возможно испарение части растворителя (воды) из системы, из-за чего изменяется состав раствора. Однако, оценки на примере чистой воды показали, что количество "потерянной" воды очень мало и соответствующая поправка на давление на несколько порядков меньше минимального значения, которое способна зафиксировать измерительная система. Таким образом, предложенный вариант дегазации высоковязких систем оказался успешным и может быть рекомендован для последующего использования.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Составы исследованных растворов, значения давления насыщенного пара воды в системе CaCl<sub>2</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, а также рассчитанные значения активности воды представлены в таблице 1. Давление насыщенного пара чистой воды, как и при калибровке датчика давления, рассчитывали по уравнению IAPWS-IF97 [13].

Согласно полученным данным (с учетом погрешностей измерений), активность воды *a*<sub>w</sub> в температурном интервале 15-35°С не зависит от температуры для всех девяти исследованных составов (рис. 2a): рассчитанные значения *a*<sub>w</sub> для каждого состава в пределах погрешностей совпадают со средними значениями. В целом, это согласуется с данными для бинарных растворов: в системах CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O активность воды от температуры зависит слабо. Так, при T = 283.15-333.15 К (10-60°С) разница между значениями а<sub>w</sub> на границах температурного интервала в смесях фиксированного состава не превышает ~0.05, а в интервале 288.15-308.15 К (15-35°С) составляет не более 0.02 для каждой из систем. Зависимость активности воды  $(a_w)$  от ее мольной доли  $(x_w)$  для растворов, изученных в настоящей работе, представлена на рис. 26 (температура на рисунке не указана ввиду отсутствия зависимости  $a_{\rm w}(T)$  в исследованном диапазоне).

Ранее осмотический коэффициент воды при комнатной температуре был определен в работе Platford [6]. Для удобства сравнения, эти данные были пересчитаны к активности *a*<sub>w</sub> (см. рис. 3). Поверхность, изображающая активность воды при разных составах растворов, построена по результатам настоящей работы и рассчитанных с помощью представленных в литературе параметров модели Питцера–Симонсона–Клегга (ПСК) активности растворителя в бинарных подсистемах вода–хлорид кальция [15] и вода–нитрат кальция [16]. Как видно из рис. 3, данные [6], в целом, согласуются с полученными нами результатами.

Бинарные параметры взаимодействия модели ПСК для подсистем тройной системы:  $CaCl_2 - H_2O$  [15] и  $Ca(NO_3)_2 - H_2O$  [16] были использованы нами не только для расчета значений активности в водных растворах хлорида и нитрата каль-



**Рис. 2.** Активность воды в растворах системы  $CaCl_2$ -Ca $(NO_3)_2$ -H<sub>2</sub>O: (а) зависимость  $a_w$  от температуры для серии образцов 3-1 (символы – экспериментальные данные, линии – средние значения активности); (б) зависимость  $a_w$  от ее мольной доли ( $x_w$ ) для исследованных серий образцов.

ция. С помощью этих параметров в настоящей работе оценены активности воды в трехкомпонентных растворах в предположении нулевых значений параметров взаимодействия более высокого порядка. На рис. 4 представлена разностная диаграмма рассчитанных и измеренных значений *a*<sub>w</sub> при комнатной температуре; при построении использована шкала относительных отклонений  $(a^{cal} - a^{exp})/a^{exp}$ ; индексы "cal" и "exp" соответствуют рассчитанным и измеренным величинам. Каждая серия образцов обозначена разным цветом: синим (1) – образцы серии 3-1, оранжевым (2) – серии 1-1, красным (3) – серии 1-3. Последний образец каждой серии содержит максимальное количество воды, т.е. является наиболее разбавленным. Как видно из рис. 4, ис-
( )	I I		
<i>t</i> , °C/ <i>T</i> , K	<i>р</i> <sub>w</sub> , Па	$a_{ m w}$	$\gamma_{\rm w}$
$w_1/w_2/w_3$	$= (31.56 \pm 0.06)/(14.00 \pm 0.04)$	4)/(54.44 $\pm$ 0.10), образец 3_1	1_1 (№ 1)
35.00/308.15	$2152\pm31$		
25.00/298.15	$1172 \pm 23$	$0.370\pm0.008$	$0.415\pm0.009$
15.00/288.15	$609 \pm 19$		
$w_1/w_2/w_3$	$= (22.22 \pm 0.04)/(9.86 \pm 0.03)$	)/(67.92 ± 0.07), образец 3_1	_2 (№ 2)
35.01/308.26	$3871\pm44$		
25.00/298.15	$2166 \pm 31$	$0.68\pm0.01$	$0.73\pm0.01$
15.00/288.15	$1162\pm23$		
$w_1/w_2/w_3$	$_{3} = (11.52 \pm 0.02)/(5.11 \pm 0.02)$	)/(83.37 $\pm$ 0.04), образец 3_1	_3 (№ 3)
35.00/308.25	$5057 \pm 53$		
25.01/298.16	$2852\pm36$	$0.90\pm0.01$	$0.92\pm0.01$
15.00/288.15	$1532 \pm 26$		
$w_1/w_2/w_3$	$= (23.49 \pm 0.04)/(24.03 \pm 0.07)$	7)/(52.48 $\pm$ 0.11), образец 1_1	l_1 (№ 4)
35.00/308.15	$2432\pm33$		
25.00/298.15	$1345 \pm 25$	$0.423\pm0.009$	$0.47\pm0.01$
15.00/288.15	$701 \pm 20$		
$w_1/w_2/w_3$	$=(14.98\pm0.03)/(15.32\pm0.04)$	4)/(69.70 $\pm$ 0.07), образец 1_1	1_2 (№ 5)
35.00/308.15	$4305\pm47$		
25.00/298.15	$2426\pm33$	$0.77\pm0.01$	$0.81\pm0.01$
15.00/288.15	$1308 \pm 24$		
$w_1/w_2/w_3$	$= (9.91 \pm 0.02)/(10.14 \pm 0.03)$	)/(79.95 ± 0.05), образец 1_1	_3 (№ 6)
35.00/308.15	$4973\pm52$		
25.00/298.15	$2810\pm36$	$0.88\pm0.01$	$0.91\pm0.01$
15.00/288.15	$1504 \pm 26$		
$w_1/w_2/w_3$	$=(16.30\pm0.03)/(33.32\pm0.09)$	9)/(50.38 $\pm$ 0.12), образец 1_3	B_1 (№ 7)
35.00/308.15	$2651\pm35$		
25.00/298.15	$1476 \pm 26$	$0.465\pm0.009$	$0.52\pm0.01$
15.00/288.15	$784 \pm 20$		
$w_1/w_2/w_3$	$= (11.55 \pm 0.02)/(23.61 \pm 0.07)$	)/(64.84 $\pm$ 0.09), образец 1_3	3_2 (№ 8)
35.00/308.15	$4136\pm46$		
25.00/298.15	$2331\pm32$	$0.74\pm0.01$	$0.79\pm0.01$
14.90/288.05	$1256 \pm 24$		
$w_1/w_2/w_3$	$f_3 = (5.86 \pm 0.01)/(11.99 \pm 0.04)$	)/(82.15 $\pm$ 0.05), образец 1_3	_3 (№ 9)
35.00/308.15	$5152\pm53$		
25.01/298.16	$2924\pm37$	$0.92\pm0.01$	$0.95\pm0.01$
15.00/288.15	$1574\pm26$		

**Таблица 1.** Давление насыщенного пара воды в системе  $CaCl_2(1)-Ca(NO_3)_2(2)-H_2O(3)$  в интервале температур 288.15–308.15 К (15–35°С) при различных соотношениях компонентов

\_\_\_\_

Примечания.  $w_1$  – содержание CaCl<sub>2</sub>,  $w_2$  – содержание Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $w_3$  – содержание H<sub>2</sub>O мас. %. Активность воды рассчитана по формуле:  $a_w = p_w/p_{sat}$ , где  $p_{sat}$  – давление насыщенного пара воды при T = const. Погрешность определения температуры составляет  $\pm$  0.01 K.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022



**Рис. 3.** Сравнение значений активностей воды при 25°С (298.15 К) из работы [6] и данных, полученных в настоящей работе.

пользование только бинарных параметров модели ПСК позволяет описать активность воды в системе  $CaCl_2-Ca(NO_3)_2-H_2O$  с точностью не хуже 1% для всех разбавленных растворов и для растворов серии 3-1. С увеличением содержания нитрата кальция модель с бинарными параметрами взаимодействия [15, 16] дает все более заниженные значения активности растворителя.

Таким образом, для более точного описания термодинамических свойств системы  $CaCl_2$ — $Ca(NO_3)_2$ — $H_2O$  (особенно, концентрированных растворов) при построении модели необходимо будет учитывать параметры тройного взаимодействия.

Для оценки термодинамических свойств растворов электролитов часто используют правило Здановского, согласно которому при смешении изопиестических растворов активность растворителя (в данном случае, воды) в полученном растворе будет совпадать с активностями растворителя в исходных растворах. В настоящей работе проверили возможность применения этого правила к смешанным растворам хлорида и нитрата кальция. Используя результаты работ [15, 16], были определены составы бинарных растворов в системах CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (w<sub>1</sub>) и Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (w<sub>2</sub>), для которых активности воды совпадают с активностями воды в тройной системе CaCl<sub>2</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О, полученными в настоящей работе. На основании этих оценок построены изоактиваты и определено отклонение фигуративных точек, соответствующих составам исследованных растворов, от этих изоактиват. Как оказалось, отклонения можно считать значимым (т.е. превышающими погрешность определения положения точки)

только для самых концентрированных растворов каждой серии.

Таким образом в результате настоящей работы получены новые экспериментальные данные по активности растворителя в системе  $CaCl_2$ – $Ca(NO_3)_2$ – $H_2O$ , которые заметно расширяют диапазон исследованных термодинамических переменных по сравнению с представленными в литературе. Это позволит получать более достоверные оценки при параметризации термодинамических моделей многокомпонентных растворов, содержащих в качестве компонентов хлорид и нитрат кальция.



Рис. 4. Относительные отклонения ( $\alpha$ , %) рассчитанных по модели ПСК и измеренных значений активности воды для трех серий растворов (составы растворов представлены в табл. 1 и на рис. 1), N – номер образца.

Показано, что для оценки термодинамических свойств растворов, содержащих менее 20 мас. % каждой соли, можно использовать правило Здановского и модель Питцера—Симонсона—Клегга только с бинарными параметрами взаимодействия; при описании более концентрированных растворов следует учитывать параметры взаимодействия более высокого порядка.

Представленные в настоящей работе парциальные свойства растворов совместно с литературными данными в дальнейшем могут быть использованы для построения термодинамической модели системы CaCl<sub>2</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-33-90088, а также частично в рамках темы "Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение" (№ 121031300039-1). Авторы выражают благодарность А.С. Малютину за помощь в проведении химического анализа образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen C.-C., Mathias P.M. // AIChE J. 2002. V. 48. № 2. P. 194. https://doi.org/10.1002/AIC.690480202
- Cool T., Bartol A., Kasenga M. et al. // Calphad. 2010. V. 34. P. 393. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.005
- 3. *Ehret Wm. F.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3126.
  - https://doi.org/10.1021/ja01347a014
- Pacák, P., Sláma, I. // J. Solution Chem. 1979. V. 8. № 7. P. 529. https://doi.org/10.1007/BF00655209

- 5. Barbaudy J. // Rec. trav. Chim. 1923. V. 42. № 7. P. 638. https://doi.org/10.1002/recl.19230420719
- Platford R.F. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 3. P. 319. https://doi.org/10.1016/S0021-9614(71)80048-4
- Gruszkiewicz M.S., Palmer D.A., Springer R.D. et al. // J. Solution Chem. 2007. V. 36. P. 723. https://doi.org/10.1007/s10953-007-9145-2
- Rahimzadeh A., Bagherinia M.A. // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 88. P. 78. https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.04.001
- 9. Верещагина В.И., Деркачёва В.Н. // Журн. прикл. химии. Т. 47. № 4. 1974. С. 767.
- Schwarzenbach G., Flaschka H. Complexometric titrations, 2<sup>nd</sup> English ed. New York: Barnes and Noble, 1969.
- Kovalenko N.A., Pustovgar E.A., Uspenskaya I.A. // J. Chem.Eng. Data. 2013. V. 58. № 1. P. 159. https://doi.org/10.1021/je301087w
- Kosova D.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 425. P. 312. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.06.021
- 13. IAPWS, Revised Release on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam (2012). http://www.iapws.org/relguide/IF97-Rev.pdf.
- *Zhang H.-L. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. № 3. P. 526. https://doi.org/10.1021/je9602733
- Li D., Zeng D., Yin X., Han H., Guo L., Yao Y. // Calphad. 2016. V. 53. P. 78. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.03.007
- Novikov A.A., Dzuban A.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 5. P. 1839. https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00102

# = ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ =

УДК 541.49:546.56

# КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВИТАМИНА В<sub>1</sub> В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. О. Ю. Зеленин<sup>*a*,\*</sup>, О. В. Горнухина<sup>*b*,\*\*</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия <sup>b</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия \*e-mail: oleg.zelenin.ivanovo@yandex.ru \*\*e-mail: ov\_gor@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021 г. После доработки 19.07.2021 г. Принята к публикации 20.07.2021 г.

Методом потенциометрического титрования определена константа диссоциации тиамина гидрохлорида в водном растворе при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 (на фоне нитрата калия). На калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой измерены тепловые эффекты растворения кристаллического тиамина гидрохлорида в воде и растворах гидроксида калия при температуре 298.15 К и различных значениях ионной силы раствора, а также получены стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации. С использованием спектрофотометрических измерений изучены спектры поглощения водных растворов тиамина гидрохлорида в интервале pH от 2.8 до 11.4 и температуре 298.15 К. На основании проведенных исследований установлено, что витамин  $B_1$  ведет себя в водных растворах как одноосновная кислота и определены стандартные термодинамические характеристики процесса диссоциации тианима гидрохлорида в водном растворе при стандартных условиях.

*Ключевые слова:* тиамина гидрохлорид, калориметрия, спектрофотометрия, потенциометрия, кислотно-основные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044453722020315

Тиамин (витамин  $B_1$ , 3-[(4-амино-2-метил-5-пиримидил)метил]-5-(2-гидроксиэтил)-4-метил-тиазолиум гидрохлорид,  $C_{12}H_{17}ClN_4OS$ ) содержит в своей химической структуре два кольца — пиримидиновое и тиазольное, соединенные метиленовой связью. Обе кольцевые системы в организме синтезируются отдельно в виде фосфорилированных форм, а затем объединяются через четвертичный атом азота:



Исследование термодинамических свойств водных растворов биологически активных веществ, представляет значительный научный и практический интерес. Ранее нами были определены тепловые эффекты растворения ряда алифатических [1–3] и ароматических [4, 5] аминокислот, а также дипептидов и трипептидов [6–10] в водных растворах.



**Рис. 1.** Типичная кривая титрования 0.01 М раствора тиамина гидрохлорида 0.1 М раствором КОН на фоне  $KNO_3$  при I = 0.5 и T = 298.15 К.

В литературе отсутствуют достоверные данные по термодинамическим характеристикам реакций кислотно-основного взаимодействия тиманина гидрохлорида, что значительно затрудняет понимание процессов переноса протона в условиях жизнедеятельности организмов.

Настоящая работа посвящается изучению кислотно-основных свойств тиамина гидрохлорида в водном растворе методами потенциометрического титрования, калориметрии и спектрофотометрии при температуре 298.15 К и значении ионной силы раствора 0.5, 1.0. и 1.5, создаваемой нитратом калия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический коммерческий препарат тиамина гидрохлорида фирмы "Рош Витамины ЛТД", Германия. Качество препарата соответствовало требованиям нормативного документа НД 42-10173-01. Процентное содержание витамина в препарате составляло 99.6  $\pm$  0.2%. Бескарбонатный раствор гидроксида калия был приготовлен по стандартной методике [11]. Нитрат калия марки "ч.д.а" был дважды перекристаллизован из бидистиллята и высушен до постоянной массы при температуре 150°C [12].

Потенциометрическое титрование 0.01 М раствора тиамина гидрохлорида проводили в термостатируемой ячейке объемом 50 мл, снабженной магнитной мешалкой. Точный объем (20.03 мл) раствора витамина с заданным значением ионной силы раствора титровали стандартным раствором КОН, содержащим фоновый электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Титрование проводили при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром 3–363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ±0.1 мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью ±0.1 К водным термостатом.

Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HCl и KOH, содержащим нитрат калия для создания необходимого ионного раствора. На рис. 1 в качестве примера представлена типичная кривая титрования раствора тиамина гидрохлорида раствором KOH при ионной силе 0.5.

Энтальпии растворения измеряли на герметичном ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Объем ячейки в опытах варьировался от 50 до 60 мл. Подробное описание установки приведено в работе [13]. Работу калориметра проверяли путем измерения тепловых эффектов растворения кристаллического хлорида калия и н-пропанола в воде. Полученные результаты находятся в хорошем согласовании с литературными данными:  $\Delta_{sol}H(\infty {
m KCl}) = 17.25 \pm 0.06$  кДж/моль (17.24  $\pm$  $\pm 0.02$  кДж/моль [14]) и  $\Delta_{sol}H(\infty_{H}-C_{3}H_{7}OH) =$  $= -10.12 \pm 0.11$  кДж/моль ( $-10.16 \pm 0.02$  кДж/моль [15]). Термохимические измерения были выполнены при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Воспроизводимость установки: по длине волны  $\pm 0.1$  нм; фотометрическая точность  $\pm 0.002$  нм. Измерения проводили при температуре 298.15 К, колебание температуры ±0.1 К. Значения рН водного раствора тиамина гидрохлорида изменяли от 3.4 до 11.4. Концентрация рабочего раствора тиамина равна 0.00005 моль/л. Средняя квадратичная погрешность измеряемых величин составляла не более 5%. Растворы препарата готовились непосредственно перед проведением измерений, путем растворения точной навески тиамина гидрохлорида в свежепрокипяченной дистиллированной воде. Кислотность раствора создавалась путем добавления точного количества титрованного раствора хлороводородной кислоты или гидроксида калия. Величина рН водного раствора контролировалась с помощью рН-метра рН-340.

	5	5 -				
<i>q</i> , г	$\Delta_{ m pact} H$	<i>q</i> , г	$\Delta_{ m pact} H$	q, г	$\Delta_{ m pact} H$	
I = 0.5	(KNO <sub>3</sub> )	I = 1.0	(KNO <sub>3</sub> )	$I = 1.5 (KNO_3)$		
0.09921	15.47	0.09943	14.97	0.12010	15.19	
0.10926	15.04	0.10766	15.21	0.17193	14.82	
0.11545	15.45	0.11347	14.73	0.14142	15.14	
$\Delta_{\text{pact}}H_{\text{cp}} = 1$	$15.32 \pm 0.14$	$\Delta_{\rm pacr} H_{\rm cp} = 14.97 \pm 0.14$		$\Delta_{\text{pact}}H_{\text{cp}} =$	$15.05 \pm 0.12$	
I =	0.5	I =	1.0	I = 1.5		
0.1 M KOH +	0.4 M KNO <sub>3</sub>	0.1 MKOH +	- 1.4 MKNO <sub>3</sub>	0.1 M KOH +	$I + 1.4 M KNO_3$	
0.13819	-46.89	0.13798	-48.71	0.13938	-49.44	
0.16379	-46.57	0.14186	-48.67	0.15352	-49.08	
0.15877	-46.69	0.16330	-47.89	0.15762	-48.67	
$\Delta_{\text{pact}}H_{\text{cp}} = -$	46.71 ± 0.19	$\Delta_{\text{pact}}H_{\text{cp}} = -$	$48.42 \pm 0.26$	$\Delta_{\text{pact}}H_{\text{cp}} = -$	$49.06 \pm 0.22$	

**Таблица 1.** Тепловые эффекты (Δ<sub>раст</sub>*H*, кДж/моль) растворения кристаллического тиамина гидрохлорида в водных растворах KNO<sub>3</sub> и смеси KOH + KNO<sub>3</sub> при 298.15 К

Обозначение: *q* – масса навески тиамина гидрохлорида.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые титрования 0.01 М раствора тиамина гидрохлорида 0.1 М раствором гидроксида калия имеют одну четко выраженную буферную область и скачок титрования при a = 1 (где а – число моль КОН приходящегося на моль тиамина – степень нейтрализации). При a = 2 на кривой титрования не наблюдается значительного изменения pH, что может косвенно свидетельствовать о незначительной величине константы диссоциации.

При рассмотрении структуры указанного соединения можно предположить, что тиамина гидрохлорид является, как минимум, одноосновной кислотой (где в качестве диссоциирующей группы выступает аминогруппа в пиримидиновом кольце). Можно было предположить, что в указанном соединении может выступать в качестве диссоциирующей группы гидроксильный протон -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-группы в тиазоловом заместителе.

С целью проверки высказанного предположения, экспериментальные кривые титрования были обработаны с использованием следующих схем. По первой схеме допускалось, что указанное соединение ведет себя как одноосновная кислота. По второй схеме, указанное соединение рассматривалось как лиганд, способный отщеплять более одного иона водорода и вести себя как полиосновная (двухосновная) кислота.

Все измерения считались равноточными. Отклонения расчетных значений pH от экспериментально измеренных были знакопеременными и не превышали 0.03 единицы pH во всем исследуемом интервале pH. Константы ступенчатой диссоциации тиамина гидрохлорида были определены по результатам отдельных титрований при фиксированных значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата калия. Воспроизводимость кривых титрования находилась в пределах  $\pm 0.05$  единиц pH.

Расчет констант ступенчатой диссоциации тиамина гидрохлорида был выполнен с использованием универсальной компьютерной программы "PHMETR" [16]. Использование при обработке кривых титрования первой расчетной схемы показало, что экспериментальные данные достаточно хорошо описываются и теоретическая кривая титрования удовлетворительно воспроизводит экспериментальную кривую. Обработка результатов по второй схеме, не позволяла описать полученные данные, даже в случае, если считать, что первая константа диссоциации является известной, а отысканию подлежит константа диссоциации тиамина гидрохлорида по второй ступени.

Данный факт подтверждает предположение о том, что тиамина гидрохлорид в водном растворе имеет лишь один кислотно-основный центр с константой диссоциации рK = 4.59 ± 0.05 (при I = = 0.5), 4.60 ± 0.05 (при I = 1.0), 4.57 ± 0.05 (при I = = 1.5). Термодинамическая константа диссоциации тиамина гидрохлорида в водном растворе, была оценена путем экспраполяции констант, полученных при фиксированных значениях ионной силы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [17], и составила величину р $K^0$  = 4.61 ± 0.05.

Анализ полученных данных позволяет отметить, что рост концентрации нитрата калия в растворе не приводит к заметному изменению величины константы диссоциации тиамина гидрохлорида в водном растворе. Ранее [18–21], отмечалось, что такое поведение характерно для изоэлектрических процессов диссоциации. Как указывается в [18], для протонированной NH<sub>2</sub>группы, присоединенной к ароматическому

Ионная сила	p <i>K</i>	$\Delta_{\text{дисс}}G$ , кДж/моль	$-\Delta_{\text{дисс}}H$ , кДж/моль	$-\Delta_{дисс}S$ , Дж/(моль К)
0	$4.61 \pm 0.05$	$26.30\pm0.30$	$4.15\pm0.28$	$102.1 \pm 1.3$
0.5	$4.59\pm0.05$	$26.19\pm0.30$	$5.13\pm0.17$	$105.0\pm1.1$
1.0	$4.60\pm0.05$	$26.25\pm0.30$	$6.44\pm0.30$	$109.6 \pm 1.4$
1.5	$4.57\pm0.05$	$26.07\pm0.30$	$7.12\pm0.25$	$111.3 \pm 1.3$

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики процесса диссоциации тиамина гидрохлорида в водном растворе при 298.15 К

Примечание. Погрешность была найдена как среднеквадратичное отклонение от среднеарифметической величины при *n* = 3.

кольцу, в водных растворах характерно очень низкое значение константы кислотной диссоциации. Так, например, константа диссоциации протонированной аминогруппы в анилине равна приблизительно 4.6. Значение рK аминогруппы в составе других ароматических аминов колеблется в пределах от 4.0 до 5.5, что может служить косвенным критерием правильности выбора расчетной схемы при обработке кривых потенциометрического титрования.

Тепловые эффекты растворения кристаллического препарата в воде, водных растворах нитрата калия и смеси нитрата калия и гидроксида калия проводили в калориметре, описанном в работе [13]. Погрешность экспериментальных данных была найдена как среднеквадратичное отклонение от среднеарифметической величины.

Тепловой эффект диссоциации функциональной группы тиамина гидрохлорида был рассчитан из данных по энтальпиям растворения кристаллического тиамина гидрохлорида в 0.1 М растворе гидроксида калия при заданном значении ионной силы раствора. С целью внесения поправки на тепловой эффект растворения кристаллического препарата в растворе нитрата калия был измерен тепловой эффект растворения кристаллического тиамина в растворе фонового электролита. Результаты эксперимента приведены в табл. 1. Величина рН контролировалась с помощью рН-340. Близкое совпадение экспериментальной и рассчитанной величины рН свидетельствовало о достоверности интерпретации результатов калориметрических измерений. Расчет равновесного состава растворов проводили с использованием программы "RRSU" [22].

При растворении кристаллического тиамина гидрохлорида в растворах гидроксида калия протекал следующий процесс:

$$HL^{+}(\kappa p.) + OH^{-}(водн.) = L(водн.) + H_2O(ж).$$
 (1)

Тепловой эффект диссоциации протонированного тиамина гидрохлорида был вычислен по уравнению:

$$\Delta_{\text{дисс}} H(\text{HL}^{+}) = -(\Delta_{\text{pact}} H_{1}(\text{HL}^{+}) - \Delta_{\text{pact}} H_{2}(\text{HL}^{+}))/\alpha + \Delta H_{\text{w}}, \qquad (2)$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

где  $\Delta_{\text{раст}}H_1(\text{HL}^+)$  — тепловой эффект растворения кристаллического тиамина гидрохлорида в 0.1 М растворе гидроксида калия (кДж/моль);  $\Delta_{\text{раст}}H_2(\text{HL}^+)$  — тепловой эффект растворения кристаллического тиамина гидрохлорида в растворе фонового электролита (кДж/моль);  $\Delta H_w$  — тепловой эффект образования воды из ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в растворе фонового электролита (кДж/моль) [23];  $\alpha = [\text{HL}^+]/c_{\text{vit}}^0$  — полнота протекания процесса нейтрализации частицы HL<sup>+</sup>; [HL<sup>+</sup>] — равновесная концентрация частицы HL<sup>+</sup> в конце калориметрического опыта;  $c_{\text{vit}}^0$  — общая концентрация тиамина (моль/л), введенная в ампулу, с учетом растворения в объеме калориметрической жидкости.

В условиях калориметрических измерений полнота протекания процесса взаимодействия тиамина гидрохлорида с раствором КОН составляла 99.9%. Тепловые эффекты диссоциации тиамина гидрохлорида, рассчитанные по уравнению (2), приведены в табл. 1.

Наличие данных по теплотам ионизации тиамина гидрохлорида в водном растворе при различных значениях ионной силы позволило получить значение теплового эффекта диссоциации аминогруппы тиамина гидрохлорида при нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром (3) [24]

$$\Delta_{\text{дисс}}H(\text{HL}^+) - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_{\text{дисс}}H^0(\text{HL}^+) + iI, \quad (3)$$

где  $\Delta_{\text{дисс}} H(\text{HL}^+)$  и  $\Delta_{\text{дисс}} H^0(\text{HL}^+)$  – тепловой эффект процесса диссоциации при фиксированном значении ионной силы и нулевом значении ионной силы соответственно (кДж/моль);  $\Delta z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $\Psi(I)$  – функция ионной силы, рассчитанная теоретически; *i* – эмпирический коэффициент; *I* – значение ионной силы (рис. 2). Стандартный тепловой эффект процесса диссоциации тиамина гидрохлорида в водном растворе приведен в табл. 2.

Как можно видеть, с ростом ионной силы раствора происходит увеличение экзотермичности отрыва протона от аминогруппы тиамина гидро-

<i>q</i> , г	$\Delta_{ m pact} H$	<i>q</i> , г	$-\Delta_{ m pact} H$
Энтальпии растворе	ения тиамина в воде	Энтальпии растворения	тиамина в растворе КОН
0.00222	20.25	с <sub>КОН</sub> = 0.01 моль/л; –	$-\Delta_{\rm pact}H = 45.72 \pm 0.04$
0.00326	20.39	0.00221	45.70
0.00389	20.49	0.00358	45.74
0.00500	20.14	0.00515	45.72
0.00609	20.36	с <sub>КОН</sub> = 0.02 моль/л; –	$-\Delta_{\rm pact}H = 45.76 \pm 0.06$
0.00734	20.17	0.00215	45.77
0.00855	20.28	0.00349	45.80
0.01005	20.26	0.00501	45.73
0.01252	20.16	с <sub>КОН</sub> = 0.03 моль/л; –	$-\Delta_{\rm pact}H = 45.79 \pm 0.09$
0.01347	20.24	0.00236	45.80
0.01417	20.34	0.00330	45.74
0.01514	20.41	0.00499	45.82

**Таблица 3.** Интегральные энтальпии ( $\Delta_{pact}H$ , кДж/моль) растворения тиамина гидрохлорида в воде и водных растворах КОН при 298.15 К

Примечание. Среднее значение теплового эффекта растворения тиамина гидрохлорида в воде равно  $\Delta_{\text{pacr}}H_{\text{cp}} = 20.29 \pm \pm 0.06 \text{ кДж/моль}$ . Погрешность выражена в виде удвоенного стандартного отклонения среднего результата.

хлорида. Изменение энтропии в процессе диссоциации тиамина гидрохлорида в водном растворе отрицательно и значительно по величине. Это связано с тем, что в процессе диссоциации образуется нейтральная частица, которая менее гидратирована по сравнению с заряженной молекулой тиамина гидрохлорида.

Величины тепловых эффектов растворения кристаллического тиамина гидрохлорида в воде и водных растворах гидроксида калия приведены в табл. 2. Зависимость интегральных энтальпий растворения от концентрации тиамина гидрохлорида в воде представлены на рис. 2. Как видно, процесс растворения кристаллического тиамина гидрохлорида в воде является эндотермичным процессом и величина теплового эффекта растворения сравнительно мало изменяется с ростом



**Рис. 2.** Зависимость энтальпий растворения тиамина гидрохлорида в воде от концентрации витамина при T = 298.15 K.

концентрации. Полученные результаты показывают, что в пределах погрешности измерения при *m* < 0.02 моль/кг H<sub>2</sub>O, что величины интегральных энтальпий растворения не зависят от концентрации растворенного вешества. Аналогичная картина наблюдается и в случае теплот растворения кристаллического тиамина гидрохлорида в водных растворах КОН. Таким образом, за стандартную величину энтальпии растворения тиамина гидрохлорида в воде было принято значение, полученное с использованием первого приближения теории Дебая-Хюккеля [17]:  $\Delta_{\text{раст}} H^0(\text{HL}^+) = 20.31 \pm 0.07 \text{ кДж/моль. Можно ви$ деть, что указанное значение в пределах погрешности согласуется со средним значением теплового эффекта растворения тиамина гидрохлорида в воде:  $\Delta_{\text{pact}}H_{\text{ср}}(\text{HL}^+) = 20.29 \pm 0.06 \text{ кДж/моль.}$ 

Данные табл. З показывают, что тепловой эффект растворения тиамина гидрохлорида в водных растворах гидроксида калия в пределах погрешности практически не зависит от концентрации шелочи. Стандартный тепловой эффект растворения в растворе КОН рассчитывали как средневзвешенное значение между средними концентрационными значениями теплового эффекта растворе КОН и значение составило  $\Delta_{\text{раст}}H^0(\text{HL}^+) = -45.76 \pm 0.05 \text{ кДж/моль.}$ 

Как можно видеть из рис. 3, при изменении pH раствора от 3.4 до 11.4 спектр поглощения раствора витамина  $B_1$  изменяется незначительно (происходит сдвиг максимума поглощения от 245 до 234 нм). Вероятно, это может служить косвенным доказательством того, что в ходе кислотной дис-



**Рис. 3.** Электронные спектры поглощения тиамина гидрохлорида в водном растворе при различных значениях pH и T = 298.15 K.

социации кислотно-основный центр молекулы не претерпевает значительной перестройки. Данный вывод является вполне очевидным и подтверждает предположение о том, что данное соединение является одноосновной кислотой, сделанное при потенциометрическом исследовании процессов диссоциации тиамина гидрохлорида в водном растворе.

Так, в кислой среде в растворе существует частица, в состав которой входит протонированная  $NH_3^+$ -группа. При увеличении pH среды в растворе устанавливается динамическое равновесие R- $NH_3^+ \rightleftharpoons H^+ + R-NH_2$ , что приводит к смещению максимума на спектре поглощения на 5 нм и значительному понижению оптической плотности раствора. Рост pH раствора приводит к дальнейшему смещению максимума и свидетельствует о том, что в растворе образовалась качественно новая спектрально активная частица.

Следует отметить, что полученные в настоящей работе величины получены впервые. Таким образом, полученные термодинамические характеристики процесса диссоциации тиамина гидрохлорида в водном растворе являются ключевыми величинами в термохимии витаминов, которые пополняют банк данных термохимических характеристик процессов диссоциации в растворах биолигандов, а также открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в биологических системах и процессах с участием витамина B<sub>1</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Соловьева О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 78.
- 2. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Платонычева О.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1588.
- 3. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 780.
- 4. Зеленин О.Ю. // Там же. 2005. Т. 79. № 5. С. 788.
- 5. Зеленин О.Ю. // Там же. 2005. Т. 79. № 8. С. 1424.
- 6. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Горбашова Е.А. и др. // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1361. (DOI: ). https://doi.org/10.31857/S0044453720090083
- 7. Гридчин С.Н., Чернявская Н.А., Никольский В.М. // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1434. https://doi.org/10.31857/S0044453720090095
- 8. Гридчин С.Н. // Там же. 2016. Т. 90. № 11. С. 1649.
- 9. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Там же. 2020. Т. 94. № 1. С. 71. https://doi.org/10.31857/S0044453720010197
- 10. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 273. https://doi.org/10.31857/S0044453720010197
- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 398 с.
- 12. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974.
- Кустов А.В. Сольватация и состояние бромидов аммония и тетраалкиламмония в смесях воды с апротонными растворителями. Дисс...канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2000. 172 с.
- 14. *Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1982. Т. 4. кн. 1. 623 с.
- Hallen D., Nillson S.-O., Rothschild W., Wadso I. // J. Chem. Thermodyn., 1986. V. 18. P. 429.
- 16. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
- 17. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982, 320 с.
- 18. Зеленин О.Ю. Автореф. дисс...канд. хим. наук., Иваново: ИГХТУ, 2003, 16 с.
- 19. Васильев В.П., Зайцева Г.А. Межвузовский сборник, Иваново, 1979, с. 94.
- 20. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Проворова Н.В. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 48. Вып. 9. С. 2128.
- 21. *Гаравин В.Ю*. Автореф. дисс...канд. хим. наук., Иваново: ИХТИ, 1985, 28 с.
- 22. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Наука, 1964, 235 с.
- 23. Васльев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
- 24. *Васильев В.П., Ясинский Ф.Н.* // Там же. 1978. Т. 23. № 3. С. 579.

# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.015.3

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ β-(2,4,7-ТРИНИТРО-9-ФЛУОРЕНИЛИДЕНАМИНО) ОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ТРИФЕНИЛЕН-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

© 2022 г. Г. Н. Бондаренко<sup>*a*</sup>, С. А. Легков<sup>*a*</sup>, А. С. Мерекалов<sup>*a*</sup>, О. А. Отмахова<sup>*a*</sup>, Р. В. Тальрозе<sup>*a*,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, РАН, Москва 119991, Россия

\*e-mail: rtalroze@ips.ac.ru Поступила в редакцию 15.06.2021 г. После доработки 22.06.2021 г. Принята к публикации 24.06.2021 г.

Квантово-химические расчеты и ИК-фурье-спектроскопические исследования показали, что β-(2,4,7тринитро-9-флуоренилиденамино) оксипропионовая кислота (TNF-carb) может выступать в качестве акцептора электронов. Она стабилизирует комплексы с переносом заряда (КПЗ) при взаимодействии с трифенилен-содержащими молекулами состава до 4 : 1. Рассмотренные комплексы стабилизированы прежде всего за счет π–π-взаимодействий, но при одновременном участии водородных связей.

*Ключевые слова:* квантово-химические расчеты, ИК-фурье-спектроскопические исследования, водородные связи

DOI: 10.31857/S0044453722020042

Дискотические жидкие кристаллы, склонные к образованию колончатых фаз за счет  $\pi - \pi$ -взаимодействий между ароматическими ядрами, проявляют способность к 1D-фотопроводимости. Это свойство можно контролировать либо изменением химического строения молекулы донора электронов, либо соответствующим выбором молекул акцептора [1–6]. Одним из соединений. уже использовавшихся в качестве акцептора для формирования комплексов с переносом заряда (КПЗ) с трифенилен-содержащимися молекулами, является система 2,4,7-тринитро-9-флуоренон (TNF), проявившая себя как система, обладающая исключительными спектральными и фотохимическими свойствами [7-9]. Молекулы TNF имеют близкую к планарной конформацию и легко кристаллизуются с образованием моноклинной ячейки. Спектр поглошения этого соединения характеризуется достаточно слабой полосой при 435 нм, отвечающей  $n-\pi^*$ -переходу, а также полосами 387, 302, 260 и 222 нм, соответствующими  $\pi - \pi^*$ -переходу. Хаверкат и др. [10] использовали методы ЯМР- и КР-спектроскопии дискотических лля исследования молекул 2,3,6,7,10,11-гексакис(гексилокси-трифенилен) (H6T) и его смеси с TNF и доказали наличие переноса заряда электронов от ядра Н6Т на молекулу TNF, хотя величина участвующего заряда оказалась невелика. Другие межмолекулярные электронные переходы происходят с участием электронных уровней комплекса H6T/TNF. Нижнее возбужденное состояние соответствует  $\pi-\pi^*$ -переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) H6T ароматического ядра на нижнюю вакантную молекулярную орбиталь (LUMO) TNF. Это означает, что модификацию электронных свойств таких систем можно осуществлять путем создания различных комплексов. Таким образом, формирование КПЗ можно рассматривать в качестве универсального метода, позволяющего "настраивать" уровни энергии донора и акцептора в соответствии с определенной надмолекулярной структурой системы в целом.

Что касается расположения молекул акцептора в колончатой структуре, то согласно выводам групп Рингсдорфа и Вендорфа [2, 11, 12] молекулы акцептора TNF располагаются внутри колообразованных молекулами нок, донора 2,3,6,7,10,11 – гексакис(пентилокси) трифенилена (Н5Т). Однако, позднее в работах Кругловой [13] и Хаверката [14] предлагается расположить молекулы акцептора внутри областей, в которых сконцентрированы алифатические заместители молекул H5T, причем ориентированы они вдоль длинных осей колонок. Различие в структуре комплексов с одним и тем же акцептором, и небольшим различием в длине алифатических заместителей Н5Т и Н6Т, поднимает вопрос о роли



Рис. 1. Строение молекул и нумерация атомов в молекулах TNF-carb (a), H5T (б) и TPh-3A (в).

химического строения компонентов и типа связей, способствующих формированию комплекса.

Целью настоящей работы является исследование молекулярной структуры комплексов дискотических молекул с производным TNF в качестве акцептора. Основная задача заключается в сравнении структуры индивидуальных компонентов и выяснение типа связей, участвующих в комплексообразовании.

В качестве исходных соединений использованы два трифенилен-содержащих молекулярных дискотика, один из которых хорошо известный 2,3,6,7,10,11-гексакис(пентилокси) трифенилена (H5T), имеющий симметричное строение, и его несимметричная модификация, акриловый мономер, 2-(акрилоилокси)-3,6,7,10,11-пентапентилокси трифенилен (TPh-3A). Введение дополнительных функциональных групп в молекулу мономерного дискотика может обеспечить дополнительную связь для стабилизации комплекса.

Синтез исследуемых систем комплексов был проведен путем смешивания двух компонентов, а именно, дискотических производных трифенилена и молекул β-(2,4,7-тринитро-9-флуоренилиденамино) оксипропионовой кислоты (TNFcarb). Эта кислота в соответствии с нашими предположениями должна обладать свойствами акцептора электронов, а также способствовать формированию водородной связи (Н-связи) за счет взаимодействия карбоксильной группы с молекулами донора. Используя метод ИК-фурье-спектроскопии и квантово-химические расчеты предполагается получить информацию о геометрии и электронной структуре исследуемых комплексов. На рис. 1 приведены структуры исследуемых молекул.



**Рис. 2.** ИК-фурье-спектры (а): TNF-carb (1), H5T (2), смесь состава 4:1 (3); сравнение спектров TNF-carb и H5T/TNF-carb (4:1) в спектральной области поглощения карбоксилатной группы (б).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Анализ ИК-спектров твердых порошков выделенных из растворов

На рис.2а представлено сравнение ИК-спектров H5T, TNF-carb и их смеси состава 4 : 1. Сравнение спектров показывает, что смесь не является простой механической смесью, так как ИКспектр смеси не представляет собой аддитивнное наложение спектров исходных соединений. В спектре смеси большинство полос меняют как относительные интенсивности, так и положение максимумов по сравнению со спектрами исходных компонентов смеси.

Максимальные изменения в спектре смеси H5T/TNF-carb (4:1), по сравнению со спектрами исходных компонентов, наблюдаются в области поглощения нитрогрупп при 1526, 1344, 600-700 см<sup>-1</sup> (рис. 2а). Полосы валентных колебаний связей N=O (1526, 1346 см<sup>-1</sup>) смещаются в длинноволновую область на 13 и 9 см<sup>-1</sup>, а интенсивность их значительно уменьшается. Две слабые полосы деформационных колебаний  $\delta_{O=N=O}$  при 669 и 628 см<sup>-1</sup> в спектре TNF-сагb также заметно изменяются. Такие спектральные изменения являются признаком перераспределения электронов в узле O=N=O с изменением геометрии и полярности связей в нитрогруппе. Заметные изменения наблюдаются в спектре смеси и в области поглощения простых эфирных связей Ph–O–Alk

$$R - (CH_2)_n - C O^{----HO} CH - (CH_2)_n - R$$



(1270–1170 см<sup>-1</sup>) в H5Т. Сравнение спектра смеси со спектром исхолного H5T показывает расшепление этих полос (появление хорошо выраженных плечей и новой полосы 1227 см<sup>-1</sup>, а также сдвиги основных полос в сторону длинных волн). Изменения также происходят в области валентных и деформационных колебаний ароматических колец (1600-1500 и 850-700 см<sup>-1</sup>). Можно предположить, что такие изменения в спектре смеси происходят в результате нековалентного связывания между нитрогруппами TNF-carb и эфирными связями в Н5Т. Полоса валентных колебаний C=O в карбоксилатной группе TNF-carb смещается на 7 см<sup>-1</sup>. В то же время происходят заметные изменения в спектральной области 1020- $1030 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям карбоксилатной группы.

Карбоксильные группы в боковых заместителях TNF-carb могут образовывать димеры за счет двух водородных связей, как это показано на Схеме 1.

Ассоциаты такого типа характеризуются широкими, слабыми полосами в области 2800– 2400 см<sup>-1</sup> [15]. Спектр TNF-сагb содержит 3 полосы при 2762, 2662 и 2553 см<sup>-1</sup> (рис. 26). Что касается спектра смеси, то эти полосы исчезают, и им на смену приходят пять новых полос. Это служит прямым доказательством разрушения димера карбоксильных групп и появления менее симметричного ассоциата, представленного на Схеме 2.



Схема 2. Ассоциат на основе карбоксильной группы TNF-carb и эфирной группы TPh-3A.



**Рис. 3.** ИК-фурье-спектры (а): TNF-carb (1), TPh-3A (2), смесь состава 4 : 1 (3); (б): сравнение спектров H5T/TNF-carb и TPh-3A/TNF-carb (4 : 1) в спектральной области поглощения карбоксилатной группы.

Такой ассоциат может образовываться за счет Н-связывания атома кислорода алкокси-группы H5T и атома водорода карбоксилатной группы TNF-carb. В последнем случае электронная плотность на C=O группе должна быть выше, чем в случае димера (Схема 1), в то время как полоса валентных колебаний C=O должна смещаться в более коротковолновую область. Последнее хорошо видно на спектре смеси (рис. 2а).

Подобные изменения происходят и в спектрах смесей TPh-3A/TNF-carb различного состава (4:1, 3:2, 1:1) по сравнению со спектрами исходных компонентов. Это можно продемонстрировать на примере спектров TPh-3A, TNF-carb и их смеси состава 4:1 (рис. 3a).

Различие проявляется лишь в том, что валентные колебания связи С=О имеют две полосы при 1734 и 1710 см<sup>-1</sup>. Обе полосы не совпадают с аналогичными полосами в исходных соединениях при 1703 см<sup>-1</sup> (TNF-carb) и 1724 см<sup>-1</sup> (TPh-3A), т.е. каждая из полос сдвинута в сторону коротких волн в спектре смеси. На рис. Зб приведено сравнение спектров двух различных смесей, но одинакового состава 4 : 1. Каждый спектр содержит по пять полос в области поглощения Н-связанных ассоциатов, однако, полосы не совпадают между собой и, кроме того, полосы смеси TPh-3A/TNFcarb расщепляются. Можно полагать, что в этой смеси существуют два типа водородных связей. В дополнение к структуре, показанной на Схеме 2, существует еще одна, которая соответствует



Схема 3. Ассоциат на основе карбоксильной группы TNF-carb со сложноэфирной группой TPh-3A.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

Н-связыванию карбоксилатной группы TNF-carb со сложноэфирной группой TPh-3A (Схема 3).

Таким образом анализ ИК-спектров смесей разного состава H5T/TNF-carb и TPh-3A/TNFcarb дает основание полагать, что между компонентами этих смесей могут возникать комплексы при выделении их из раствора. Однако оценить природу нековалентных взаимодействий только по данным ИК-спектров практически невозможно, поскольку оба компонента смеси имеют по четыре конденсированных ароматических кольца, система сопряжения которых может легко передавать электронную плотность, приводя к изменениям в электронной структуре функциональных групп, и как следствие, к изменениям в колебательном спектре. Более детальное исследование структуры исходных компонентов и возможных взаимодействий между ними с образованием комплексов было выполнено с помошью квантово-химических расчетов.

#### Квантово-химические расчеты молекул TNF-carb, H5T, TPh-3A

Расчеты молекул TNF-carb, H5T and TPh-3A проводились в приближении теории функционала плотности (DFT) в базисе 6-31+G(d,p) и были доведены до получения теоретического колебательного спектра каждой молекулы. Сравнение теоретических спектров с ИК-спектрами исходных TNF-carb, H5T and TPh-3A показали хорошее согласие в области основных колебаний [16]. Кроме расчетов в приближении DFT были проведены квантово-химические расчеты в приближении Хартри-Фока (Х-Ф). Основные энергетические, структурные и электронные характеристирассчитанных молекул, полученные из КИ расчетов DFT и X-Ф были близки между собой. Оценка возможных  $\pi - \pi$ -взаимодействий между ароматическими молекулами донора и акцептора проводилась с использованием значений теоретических орбитальных коэффициентов. Поскольку оценку орбитальных коэффициентов удобно проводить из расчетов Х–Ф, то данные по структурным, электронным и энергетическим характеристикам рассчитанных молекул приводятся из расчетов в приближении Х–Ф.

## Структура TNF-carb

Структура молекулы TNF-carb представлена на рис. 1а. Молекула TNF-carb имеет довольно протяженный плоский участок, включающий два фенильных кольца, конденсированных с циклопентадиенильным кольцом. В этой же плоскости нитрогруппы (N21022023 пежат две и N27O28O29, максимальное расстояние в этом направлении плоскости между О22 и О29 составляет 1.1 нм, а также атомы N14, O15 и C16 в заместителе при С13 циклопентадиенильного кольца (максимальное расстояние в этом направлении плоскости между О29-С16 составляет 0.84 нм). Из обозначенной плоскости выходит атом С17 с карбоксилатной группой С19(О)ОН и два кислородных атома O25 и O26 в нитрогруппе при атоме N24, который лежит в плоскости ароматических колец.

Таким образом, структуру молекулы TNF-carb можно представить в виде плоского диска, с несимметричными утолшениями по краям большого диаметра, с одной стороны приблизительно на 0.2 нм, а с другой стороны на 0.1 нм (рис. 1а). При этом площадь всего эллипса приблизительно равна 1 нм<sup>2</sup>, а площадь плоской центральной части (без учета утолщений на краях эллипса) составляет 0.7 нм<sup>2</sup>. Все длины связей, валентные и диэдрические углы молекулы TNF-carb демонстрируют *sp*<sub>2</sub>-гибридизацию атомов в системе конденсированных ароматических колец, в трех нитрогруппах, и карбоксилатной группе. В группе – СН<sub>2</sub>– СН<sub>2</sub>- проявляется хорошо выраженная sp<sub>3</sub>-гибрилизация углеродных атомов с валентными углами С-С-Н и Н-С-Н в пределах 112-109.5°.

Анализ электронных характеристик (Табл. 1–3) показывает дефицит электронов во всей плоской  $\pi$ -электронной ароматической системе с достаточно большими положительными зарядами на атомах азота в нитрогруппах и C13 в пятичленном цикле. Все углеродные атомы в системе сопряжения (кроме C5 и C12 в пятичленном цикле) имеют положительные заряды, причем максимальный положительный заряд сосредоточен на C13, из-за чего кратная связь C13=N14 оказывается достаточно полярной: C(+0.38)–N(-0.23).

Из анализа орбитальных коэффициентов граничных орбиталей молекулы TNF-carb следует, что как высшая занятая молекулярная орбиталь (HOMO) так и низшая вакантная молекулярная орбиталь (LUMO) максимальные коэффициенты

имеют на  $P_{7}$ -орбиталях всех атомов углерода, азота и кислорода, входящих в систему сопряжения. Атомы кислорода при N24 и в боковой карбоксилатной группе (О19, О20) не участвуют в электронном распределении на граничных орбиталях. Такое распределение электронной плотности в молекуле TNF-carb показывает, что и донорные и акцепторные свойства молекулы, определяющие склонность TNF-carb к взаимодействию с другими молекулами, обусловлены в первую очередь системой πэлектронов центральной плоской части молекулы. Другими словами, TNF-carb, обладает высокой склонностью к образованию нековалентного связывания типа  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между плоскими ароматическими системами. Причем такого взаимодействия следует ожидать как между самими молекулами TNF-carb, так и в большей степени с другими ароматическими дискотическими молекулами, обладающими более электроотрицательными атомами в системе сопряжения, поскольку для TNF-carb, как было отмечено выше, характерен дефицит электронов во всей системе сопряжения.

Карбоксилатная группа С19(О19) О20Н39, связанная с ароматической системой двумя метиленовыми группами, приподнята над ароматической плоскостью на 2.1 А. Максимальные отрицательные заряды в молекуле TNF-carb сосредоточены как раз на кислородных атомах карбоксилатной группы: О19 имеет заряд –0.560, О20 –0.596, при этом атомы С19 и Н39 в карбоксилатной группе имеют очень высокие положительные заряды +0.753 и +0.365 е соответственно. То есть боковая карбоксилатная группа имеет высокую предрасположенность к водородному связыванию.

Таким образом из результатов квантово-химического расчета можно заключить, что молекула TNF-carb обладает хорошо выраженными акцепторными свойствами и высокой склонностью к образованию комплексов. Энергетически наиболее вероятно возникновение  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между ароматическими плоскими системами и близкими по энергии взаимодействиями являются ассоциаты через водородные связи по карбоксилатной группе. То есть надмолекулярная структура TNF-carb схематически может быть представлена следующим образом (рис. 4). Исходя из квантовохимических расчетов такая структура должна состоять из цилиндрических стопок с размерами диаметров приблизительно 3 и 1.1 нм.

#### Структура Н5Т

Нумерация атомов и структура молекулы H5T представлена на рис. 16. Молекула имеет достаточно протяженный плоский участок, поскольку все кислородные атомы и углеродные скелеты двух пентильных заместителей при O19 и O24 лежат в плоскости четырех конденсированных ароматических колец, создавая плоские трансоид-

Атомы			Связи			
Символ	Номер	Заряд-q(е)	Электронная плотность	Нумерация	Длина (Å)	Электронная плотность
С	1	+0.119	4.92	C1–C2	1.381	0.54
С	2	-0.114 (+0.120)	4.87	C1-C6	1.383	0.52
С	3	-0.112 (+0.115)	4.88	C1-N21	1.461	0.24
С	4	+0.009	4.80	C2–C3	1.386	0.49
С	5	-0.087	5.06	C2-H30	1.071	0.38
С	6	-0.038 (+0.223)	4.85	C3–C4	1.385	0.55
С	7	+0.066	4.83	C3-H31	1.068	0.38
С	8	+0.143	5.05	C4–C5	1.405	0.53
С	9	-0.048 (+0.229)	4.88	C4–C7	1.493	0.37
С	10	+0.096	4.97	C5–C6	1.380	0.52
С	11	-0.016 (+0.241)	4.84	C5–C13	1.476	0.30
С	12	-0.108	5.04	C6-H32	1.068	0.37
С	13	+0.378	4.56	C7–C8	1.392	0.49
Ν	14	-0.233	6.74	C8–C9	1.382	0.48
Ο	15	-0.536	8.43	O8– N24	1.458	0.20
С	16	+0.133 (+0.448)	4.71	C9-C10	1.379	0.51
С	17	-0.350 (+0.005)	5.21	C9-H33	1.070	0.37
С	18	+0.753	4.11	C10-C11	1.382	0.52
0	19	-0.560	8.11	C10-N27	1.458	0.23
0	20	-0.596 (-0.231)	8.18	C11-C12	1.377	0.49
Ν	21	+0.530	5.65	C11-H34	1.071	0.37
Ο	22	-0.464	8.32	C12–C7	1.399	0.53
Ο	23	-0.467	8.31	C12-C13	1.477	0.38
Ν	24	+0.486	5.76	C13-N14	1.257	0.60
Ο	25	-0.460	8.28	C14–O15	1.348	0.12
Ο	26	-0.460	8.32	O15–C16	1.416	0.16
Ν	27	+0.534	5.65	C16–C17	1.520	0.32
Ο	28	-0.459	8.31	C16-H35	1.080	0.42
Ο	29	-0.462	8.31	C16-H36	1.081	0.41
Н	30	+0.234	0.41	C17–C18	1.504	0.35
Н	31	+0.226	0.43	C17–H37	1.085	0.40
Н	32	+0.260	0.38	C17–H38	1.086	0.39
Н	33	+0.276	0.37	C18–O19	1.188	0.60
Н	34	+0.257	0.39	C18–O20	1.326	0.29
Н	35	+0.163	0.51	O20-H39	0.949	0.31
Н	36	+0.152	0.54	N21-O22	1.193	0.33
Н	37	+0.180	0.50	N21-O23	1.193	0.34
Н	38	+0.175	0.51	N24-O25	1.190	0.33
Н	39	+0.365	0.33	N24-O26	1.194	0.33
				N27–O28	1.192	0.33
				N27–O29	1.192	0.34

Таблица 1. Геометрические и электронные характеристики молекулы TNF-carb

Примечание. В скобках дается заряд на атоме за вычетом заряда на атомах Н, связанных с данным атомом.

# БОНДАРЕНКО и др.

Таблица 2. Геометрические и электронные характеристики молекулы Н5Т

Атомы			Связи				
Фрагмент	Номер	Заряд,	Электронная	Фрагмент	H	Длина,	Электронная
молекулы	атома	e	плотность, е	молекулы	номер	Å	плотность, е
Центральное	C3	-0.019	4.80	Связи С-С	C3–C4	1.389	0.59
ароматическое	C4	-0.028	4.80	в центральном	C3–C7	1.463	0.39
кольцо	C7	-0.030	4.85	ароматическом	C4-C10	1.463	0.40
	C8	-0.014	4.79	кольце	C9-C10	1.390	0.58
	C9	-0.031	4.80	попра	C8–C9	1.465	0.41
	C10	-0.020	4.80		C7–C8	1.396	0.57
Боковые	C2	-0.190	5.03	Связи С-С	C1–C2	1.362	0.58
ароматические	C5	-0.197	5.03	и С–Н	C1-C6	1.362	0.53
кольца	C11	-0.162	4.94	в боковых	C2–C3	1.417	0.47
,	C14	-0.198	5.08	ароматических	C2-H55	1.668	0.38
	C15	-0.186	5.02	кольнах	C4–C5	1.419	0.46
	C18	-0.200	5.04	попрал	C5-C6	1.362	0.57
	H55	+0.157	0.52		C5-H56	1.068	0.38
	H56	+0.156	0.52		C7-C11	1.412	0.46
	H57	+0.154	0.51		C11-C12	1.360	0.61
	H58	+0.155	0.52		C11-H57	1.071	0.37
	H59	+0.151	0.53		C12-C13	1.411	0.50
	H60	+0.157	0.51		C13-C14	1.367	0.52
	C1	+0.387	4.48		C14–H58	1.068	0.38
	C6	+0.390	4.47		C9-C15	1.418	0.47
	C12	+0.348	4.54		C15-C16	1.362	0.57
	C13	+0.388	4.55		C15-H59	1.068	0.38
	C16	+0.385	4.48		C16-C17	1.419	0.53
	C17	+0.392	4.47		C17-C18	1.362	0.57
Атомы	O19	-0.681	8.46		C10-C18	1.418	0.46
кислорода	O20	-0.686	8.47		C18-H60	1.068	0.38
	O21	-0.694	8.48	Связи С <sub>Рh</sub> -О	C17–O19	1.345	0.26
	O22	-0.699	8.51		C16-O20	1.347	0.25
	O23	-0.685	8.47		C13–O21	1.348	0.25
	O24	-0.681	8.46		C12–O22	1.357	0.22
Пентильные	C27	+0.123	4.67		C1–O23	1.345	0.25
группы	C28	+0.116	4.68		C6–O24	1.345	0.26
	C29	+0.123	4.69	Связи O–CAlk	O19-C27	1.403	0.20
	C30	+0.129	4.66		O20–C28	1.406	0.19
	C25	+0.112	4.69		O21–C29	1.405	0.19
	C26	+0.116	4.67		O22–C30	1.414	0.19
	C31	+0.231	4.96		O23–C25	1.407	0.19
	C37	+0.224	5.00		O24–C26	1.402	0.20
	C38	+0.213	4.94	Связи С–С	C27–C31	1.518	0.38
	C39	+0.334	4.92	и С–Н	C27–H65	1.088	0.40
	H65	+0.104	0.63	в пентильных	C27–H66	1.088	0.40
	H66	+0.105	0.62	группах	C31–C3/	1.529	0.34
	H73	+0.130	0.57		C31–H73	1.086	0.41
	H74	+0.129	0.57		C31–H74	1.086	0.41
	H85	+0.107	0.61		C37–C38	1.529	0.35
	H86	+0.107	0.61		C38–H87	1.089	0.41
	H87	+0.111	0.60		C38–H88	1.089	0.41
	H88	+0.112	0.60		C38–C39	1.528	0.34
	H89	+0.115	0.58		C39–H89	1.086	0.41
	H90	+0.110	0.59		C39–H90	1.087	0.40
	H91	+0.110	0.59		C39–H91	1.087	0.40

Примечание. В атомах и связях пяти пентильных групп, которые не представлены в таблице все величины совпадают или отличаются от приведенных на 1–2 единицы в третьем знаке после запятой.

	Атомы Связи						
Фрагмент	Номер	Заряд.	Электронная	Фрагмент		Длина.	Электронная
молекулы	атома	e e	плотность, е	молекулы	Номер	Å	плотность, е
Изитраниза	C4	0.006	1 70		C4 C5	1 202	0.59
пральное	C4 C5	-0.000	4.78	Связи С-С	$C_{4} = C_{3}$	1.393	0.38
	C3	-0.033	4.85	ароматическом	$C_4 = C_7$	1.407	0.39
кольцо	C7 C8	-0.034	4.03	ароматическом	$C^{2}-C^{3}$	1.394	0.38
		-0.011	4.78	кольце	$C_{0} = C_{9}$	1.408	0.40
	C9	-0.028	4.63		$C_{9} = C_{10}$	1.399	0.37
Foronua	C10 C2	-0.011	4.83	Chapter C. C.	$C_{3}$ $-C_{10}$	1.403	0.38
роматические	C3	-0.201	3.07		$C_4 - C_3$	1.412	0.47
ароматические	C0	-0.138	4.93		$C_3 = C_2$	1.308	0.52
кольца		-0.103	4.97	ароматических	$C_2 = C_1$	1.410	0.30
	C14	-0.100	4.97	кольцах	C1 = C0	1.301	0.01
	C13	-0.101	4.94	кольцах	$C_{3} = C_{6}$	1.411	0.47
	C18	-0.198	5.07		$C_{9}-C_{11}$	1.408	0.47
	П 38 1150	$\pm 0.163$	0.30		C11-C12	1.300	0.37
	П 39	$\pm 0.169$	0.30		C12 - C13	1.405	0.49
		+0.165	0.50		C13 - C14	1.303	0.57
	H61	+0.1/1	0.50		C10 - C14	1.408	0.47
	H62	+0.164	0.51		C/-CIS	1.411	0.4/
	H63	+0.163	0.50		C15-C16	1.361	0.61
		+0.347	4.54		C16-C17	1.410	0.50
	C2	+0.392	4.55		CI/-CI8	1.368	0.51
	C12	+0.352	4.59	Связи С <sub>Рh</sub> –О	$C_8 - C_{18}$	1.412	0.4/
		+0.350	4.60		C3-H58	1.068	0.38
	C16	+0.350	4.54	0 0 0	C6-H59	1.071	0.38
	C1/	+0.391	4.55	Связи О–С <sub>Alk</sub>	CII-H60	1.071	0.37
Атомы	019	-0.704	8.52		C14–H61	1.071	0.37
кислорода	020	-0.698	8.51		C15-H62	1.071	0.3/
	021	-0.692	8.48		C18–H63	1.068	0.38
	022	-0.697	8.51	Связи С–О	C1–O22	1.357	0.22
	023	-0.692	8.48	С-СиС-Н	C2–O23	1.346	0.26
	046	-0.711	8.53	в акрилатнои	C12–O46	1.358	0.21
Атомы углерода	C24	+0.115	4.69	IpyIlle	C13–O19	1.360	0.21
в алкильных	C25	+0.140	4.66		C16–O20	1.357	0.22
группах	C29	+0.123	4.69		CI/-021	1.346	0.26
при атоме	C30	+0.121	4.67		019–C24	1.414	0.19
кислорода	C35	+0.139	4.66		020-C35	1.414	0.19
Атомы	C40	+0.121	4.68		O21–C40	1.406	0.19
в акрилатной	C47	-0.128	4.68		O22–C25	1.414	0.19
группе	C53	+0.090	4.73		O23–C30	1.406	0.19
	045	-0.648	8.48		O46–C47	1.419	0.18
	C54	+0.794	4.02		C53–O45	1.423	0.15
	055	-0.594	8.15		045–C54	1.325	0.28
	C56	-0.210	5.02		C54–O55	1.192	0.59
	C57	-0.229	4.89		C54–C56	1.485	0.43
	H125	+0.169	0.49		C56–C57	1.319	0.61
	H126	+0.176	0.51		C56–H125	1.074	0.40
	H127	+0.176	0.48		C57–H126	1.075	0.40
			1	1	C57-H127	1.075	0.41

Таблица 3. Геометрические и электронные характеристики молекулы TPh-3A

Примечание. В пяти пентильных группах, не представленных в табл. 2 все величины совпадают с приведенными в табл. 3, или отличаются от приведенных на 1–2 единицы в третьем знаке после запятой.



Рис. 4. Схема формирования надмолекулярной структуры TNF-carb.



Рис. 5. Модель возможной надмолекулярной структуры Н5Т.

ные зигзаги с диэдрическими углами по 180°. Таким образом плоская часть молекулы, включает в себя две пентильные группы и одну третью часть плоскости, образуемой четырьмя ароматическими кольцами площадью 0.83 нм<sup>2</sup>. Пентильные группы, пространственная протяженность которых составляет 0.6 нм, при четырех остальных кислородных атомах выходят из плоскости ароматических колец, причем две из них при атомах О20 и О22 располагаются под ароматической плоскостью, а две при О21 и О23 – над плоскостью. В работе [17] было проведено моделирование надмолекулярной структуры Н5Т в рамках молекулярной динамики, при этом в качестве молекулярной модели использовалась плоская ароматическая структура, а боковые пентильные группы моделировались как точечная структура. Проведенные нами расчеты показали, что структура H5T характеризуется достаточно высокой симметрией молекулы и большой протяженностью плоской части молекулы, а также высокой предрасположенностью к  $\pi$ - $\pi$ -электронным взаимодействиям атомов углерода и кислорода в плоской части молекулы вполне позволяют расположить такие молекулы друг над другом с формированием столбчатых колонок (рис. 5).

Однако целью данного исследования являлось обоснование природы взаимодействия между дискотическими молекулами с различными боковыми функциональными группами, поэтому наибольший интерес представляет анализ структурных, электронных и энергетических характеристик этих молекул, вытекающих из квантовохимического расчета.

Распределение электронной плотности (табл. 2, рис. 5) показывает высокую донорную способность молекулы H5T, поскольку все атомы кислорода, лежащие в плоскости ароматических колец и все углеродные атомы, непосредственно не связанные с атомами кислорода, имеют отрицательные заряды, и только атомы водорода и углеродные атомы, связанные с атомом кислорода, заряжены положительно. Электронная плотность на всех связях С–С в ароматических кольцах лежит в пределах 0.6–0.4 е, на связях С–О в пределах 0.3– 0.25 е. То есть потенциальные возможности к электрон-донорным свойствам отдельных углеродных атомов, связей С–С и, тем более, кисло-



Рис. 6. Модель возможной надмолекулярной структуры TPh-3A.

родных атомов, входящих в систему сопряжения, в молекуле H5T выражены очень ярко. Отрицательные заряды на эфирных кислородных атомах более, чем на 0.15 е выше, чем на кислородных атомах в карбоксилатной группе TNF-carb (табл. 2 и 1), что может приводить к разрушению димеров TNFcarb по карбоксилатной группе (Схема 1) в растворах, и образованию ассоциатов между карбоксилатной группой TNF-carb и кислородным атомом H5T (Схема 2) при выделении из раствора.

#### Структура TPh-3А

Нумерация атомов и структура TPh-3A представлена на рис. 1в. Все эфирные атомы кислорода, также, как и в структуре H5T, лежат в плоскости конденсированных ароматических колец, углеродный скелет двух пентильных лигандов тоже лежит в этой плоскости, два пентильных лиганда расположены над плоскостью и один уходит под плоскость ароматических колец. Плоский акрилатный лиганд. связанный с эфирным кислородом тремя метиленовыми группами, расположен под плоскостью конденсированных колец так, что угол между двумя плоскостями (акрилата и ароматических колец) составляет 44.5°. По аналогии с Н5Т плоские диски TPh-3A могут укладываться в виде столбчатых колонок (рис. 6), при этом возникают элементы дополнительного структурирования в боковой плоскости за счет возможного  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, обусловленного связями CH<sub>2</sub>=C-O-С=О, лежащими в одной плоскости.

#### Нековалентное связывание H5T и TPh-3A с TNF-carb

Анализ структурных и электронных характеристик молекул TNF-carb, H5T и TPh-3A, полученных из квантово-химических расчетов достаточно убедительно показывает склонность к переассоциации за счет водородных связей, которые могут происходить в растворах двухкомпонентных систем H5T/TNF-carb и TPh-3A/TNF-carb и формирование новых комплексов с водородными связями, показанными на Схемах 2 и 3. Эти результаты хорошо сопоставляются с экспериментальными данными по ИК-спектрам смесей, описанным выше. Анализ энергетических характеристик и значений коэффициентов граничных орбиталей рассчитанных молекул позволяет сделать оценку донорной или акцепторной реакционности каждой из молекул, а также максимальное участие в межмолекулярных взаимодействиях тех или иных атомов. На рис. 7 представлена энергетическая диаграмма граничных орбиталей рассчитанных молекул, из которой очевидно, что донорно-акцепторное взаимодействие между H5T и TPh-3A, как донорами, и TNF-carb, как акцептором, являются причиной образования комплексов между ними. Это обусловлено очень низким расположением по энергетической шкале уровней LUMO TNF-carb и высоким положением уровней НОМО H5T и TPh-3A, причем донорно-акцепторное взаимодействие между H5T и TNF-carb на 0.00965 а.е = = 6.06 ккал/м выгоднее, чем подобное взаимодействие между TPh-3A и TNF-carb.

Анализ орбитальных коэффициентов НОМО и LUMO, представленных в табл. 4, позволяет выделить те структурные узлы молекул, которые вносят наибольший вклад в донорно-акцепторное взаимодействие при образовании комплексов между акцептором электронов TNF-carb и донорами типа H5T и TPh-3A.

Следует пояснить, что абсолютное значение орбитального коэффициента каждого атома определяет потенциальную возможность участия этого атома в любых взаимодействиях с атомами других соединений. Если, например, высокий К (-0.30) на LUMO атома C5 в составе TNF-carb и ничтожно малый К (-0.01) на HOMO означает, что атом C5 будет принимать активное участие в



Рис. 7. Энергетическая диаграмма граничных орбиталей.

качестве акцептора, т. е. принимать электроны на свою вакантную орбиталь от подходящего по орбитальной симметрии донора электронов, например от атома C1 в составе H5T, у которого на HOMO K = -0.35. Знак орбитального коэффициента определяет ее симметрию, поскольку согласно правилу Вудворда—Хофмана, взаимодействовать между собой могут только те молекулы или функциональные группы, у которых одинаковая орбитальная симметрия. Таких подходящих друг другу по симметрии пар для TNF-carb как акцептора и H5T как донора оказывается три, они представлены в верхнем ряду рис. 8.

Донорная НОМО орбиталь TPh-3A, подходящая по симметрии для взаимодействия с LUMO TNFсагb оказывается только одна, в которую входят атомы C1–C2–O23, показанная во втором ряду (рис. 8). Из этого следует, что молекула TNF-сагb может координировать на себя от одной до трех молекул H5T или TPh-3A в узлах: C5–C13–N14, C1–N21–O22 и C10–N27–O28. Только H5T может координироваться по этим узлам молекулы TNF-сагb разными способами, используя узлы C1–C6–O24, C16–C17–O19 и C15–C16–O20, а молекула TPh-3A только одним способом через узел C1–C2–O23.

К трем молекулам донора (H5T или TPh-3A), связанным с TNF-carb за счет нековалентного  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия, может присоединиться еще одна молекула донора за счет водородной связи по Схеме 2 или 3. В свою очередь, эта молекула H5T (TPh-3A) может координироваться с молекулой TNF-carb по  $\pi$ - $\pi$ -типу, продолжая систему структурирования. Образование таких донорноакцепторных комплексов приведет к существенной поляризации связей, участвующих в комплексообразовании, что будет проявляться в колебательных спектрах таких молекул, именно так, как было описано в 1 разделе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ



Синтез 2,4,7-тринитро-9-флуоренилиденаминоокси)пропионовой кислоты.

Синтез 2,4,7-тринитро-9-фторенилиденаминоокси)пропионовой кислоты (TNF-carb), описанный в работах [12, 18], проводили по схеме, представленной выше.

#	Орбитал	TNF	-carb	H	5T	TPh	I-3A
атома	Ороиталь	K	<i>q</i> (e)	K	<i>q</i> (e)	K	<i>q</i> (e)
C1	НОМО	-0.30	+0.12	-0.35	+0.39	+0.37	+0.35
	LUMO	+0.40		-0.15		+0.30	
C2	НОМО	+0.14	-0.11	-0.13	-0.19	+0.29	+0.39
	LUMO	-0.27		-0.20		+0.08	
C5	НОМО	-0.01	-0.09	+0.25	-0.20	+0.43	-0.03
	LUMO	-0.30		-0.27		-0.19	
C6	НОМО	-0.31	-0.04	-0.27	+0.39	-0.04	-0.16
	LUMO	-0.13		-0.10		+0.23	
C10	НОМО	+0.26	+0.10	-0.27	-0.02	-0.11	-0.01
	LUMO	+0.43		-0.49		-0.35	
C13	НОМО	+0.06	+0.38	+0.21	+0.39	-0.04	+0.35
	LUMO	-0.18		-0.01		+0.52	
N14	НОМО	+0.17	-0.23	_	_	—	—
	LUMO	+0.31		_		_	
C15	НОМО	_	_	+0.27	-0.19	-0.19	-0.16
	LUMO	_		-0.19		-0.10	
C16	НОМО	-0.03	+0.13	+0.32	+0.39	+0.11	+0.35
	LUMO	+0.03		-0.18		+0.48	
C17	НОМО	-0.07	-0.35	+0.24	+0.39	-0.31	+0.39
	LUMO	-0.02		+0.18		-0.24	
O19	НОМО	-0.02	-0.56	-0.29	-0.69	+0.02	-0.70
	LUMO	0.0		-0.19		-0.11	
O20	НОМО	-0.02		-0.26	-0.69	-0.04	-0.66
	LUMO	0.0		+0.07		-0.11	
N21	НОМО	0.0	+0.53	_	_	—	—
	LUMO	+0.21		_		—	
O22	НОМО	+0.11	-0.46	+0.02	-0.70	+0.16	-0.70
	LUMO	-0.28		-0.12		+0.06	
O23	НОМО	+0.06	-0.47	+0.28	-0.69	-0.25	-0.69
	LUMO	-0.21		+0.12		-0.04	
O24	НОМО	_	_	+0.27	-0.68	_	_
	LUMO	_		+0.06		_	
N27	НОМО	0.0	+0.53	_	_	—	—
	LUMO	+0.26		_		—	
O28	НОМО	-0.05	-0.46	-	-	—	—
	LUMO	-0.29		-		—	

Таблица 4. Орбитальные коэффициенты (*K*) на *Pz*-орбиталях атомов, участвующих в нековалентном взаимодействии

Было смешано 10 г (25.5 ммоль) TNF (TCC, Япония) и 4.5 г (26 ммоль) алкилированного оксима в 100 мл уксусной кислоты с 0.75 г (38.5 ммоль) моногидратом 4-толуолсульфоновой кислоты в качестве катализатора. В итоге гидролиза соответствующего сложного эфира и двукратной перекристаллизации из ацетона было получено 8.5 г (85%) продукта: Tm = 203°C; ИК(КВг):  $v = 1700 \text{ см}^{-1}$  (C=O). 1H ЯМР (400 МГц, ацетон – d6):  $\delta$  (ppm) = 9.34 и 9.11 (2s; 1 Ч, Н3),



Рис. 8. Энергетическая диаграмма граничных орбиталей молекул TNF-carb, H5T и TPh-3A.



Рис. 9. Модель возможной надмолекулярной структуры комплекса TNF-carb с 4 молекулами H5T.

8.95 и 8.88 (as, 1 Ч, Н1), 8.70 и 8.58 (2s, 1 Ч, Н8), 8.54 и 8.43 (2d, 1 Ч, Н6), 8.28 и 8.18 (2d, 1 Ч, Н5), 4.90 (t; 2H, N–O–CH2), 3.02 (t; 2 H, CH, –CO–OH). Микроанализ: рассчитано С - 47.77%, H - 2.51%, N - 13.93%; найдено С - 47.80%, H - 2.50%, N - 13.90%.

Синтез 2-гидроксипропилакрилата-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена (TPh-3A) Синтез смеси 1-гидрокси-2-пентилоксибензола и 1,2-дипентилоксибензола



Синтез проводили по методике, описанной в [19, 20]. 22 г бензокатехола, 90.6 г бромпентана, 42.9 г карбоната калия и 110 мл этилового спирта помещали в круглодонную колбу объемом 500 мл. Полученную смесь кипятили в течение 18 часов в атмосфере аргона. После этого в реакционную смесь добавляли 110 мл хлористого метилена, раствор отделяли от осадка, а осадок трижды промывали хлористым метиленом. Промывочные растворы объединяли с основным раствором и выпаривали. В результате получилось темнокоричневое масло весом 30 г. Продукт перегоняли в вакууме. Температура кипения продукта составляет 101-108°C (при  $0.9 \times 10^{-3}$  атм). Выход 85%.



Синтез 2-гидрокси-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена

22 г бензокатехола помещали в круглодонную колбу объемом 250 мл, добавляли 50 мл сухого хлористого метилена и при перемешивании заполняли реакционную колбу аргоном. Затем в реакционную колбу добавляли 13 г трихлорида железа и 5 капель концентрированной серной кислоты в трех наборах с интервалом в 15 минут. После 1 часа перемешивания реакционная масса стала желто-зеленой. После завершения реакции (около 4 часов) смесь энергично выливали в охлажденный метанол и раствор помещали в холодильник. Через 24 часа осадок отделяли на воронке Бюхнера, несколько раз промывали холодным метанолом. Осадок высушивали в вакууме. В результате была получена смесь веществ массой 25 г. На основании TCX-анализа (элюент: петролейный эфир: хлористый метилен 2:1) был сделан вывод, что смесь 2,3,6,7,10,11-гексапентилокситрифенилена и 2-гидроксипропилокси-3,6,7,10, 11-пентапентилокситрифенилена.

## Синтез 2-гидроксипропилокси-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена



Полученную смесь веществ помещали в трехгорлую колбу объемом 250 мл и добавил 60 мл ацетона. Затем в реакционную колбу вводили 8 г 3-бромпропанола-1 и 7.5 г карбоната калия. Колба была наполнена аргоном. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в течение 12 часов. Карбонат калия отфильтровывали, промывали хлористым метиленом и метанолом, основной и промывочный растворы объединяли, а раствор выпаривали, в результате чего получалась темнофиолетовая масса. Выделяли 1-гидроксипропилокси-2,5,6,8,9-пентапентилокситрифенилен, используя хроматографическую колонку с силикагелем 60 (63–200 микрон) в качестве адсорбента, а в качестве элюента смесь растворителей: этилацетат : петролейный эфир в соотношении 1 : 4 (для отделения 2,3,6,7,10,11-гексапентилокситрифенилена), а затем в соотношении 1 : 1 (для вымывания из колонки 2-гидроксипропилокси-3,6,7,10,11-пентапентилокситрифенилена. После выпаривания раствора получали темно-фиолетовое масло, которое выливали в холодный метанол и оставляли в холодильнике на сутки. Затем осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. В результате было получено белое вещество весом 7.5 г. Температура плавления 104°С. Выход 30.3%. Синтез 2-оксипропилакрилат-3, 6, 7, 10, 11-пентапентилокситрифенилена



В круглодонную колбу на 250 мл поместили 2-гидроксипропилокси-3,6,7,10,11-пента-7.5 г пентилокситрифенилена, кристаллик 2,6-дитретбутил-п-крезола, 10 мл хлористого метилена, 0.18 мл этиленкарбонилгалогенида и 0.24 мл триэтиламина. После того как в колбу внесли все исходные вещества, добавили еще 10 мл хлористого метилена. Реакцию проводили при перемешивании и нагревании в течение 12 часов. Темно-синюю реакционную смесь после 12 ч нагревания вылили в хорошо охлажденную воду (с кусочками льда). Далее в эту смесь добавили 50 мл хлористого метилена и всю смесь перенесли в делительную воронку, в которую добавили сухой гидрокарбонат натрия, растворив его в вводном слое. Отделили органический слой, а водный промыли хлористым метиленом, объединили основной и промывной растворы, весь органический слой промыли водой три раза и высушили над сульфатом натрия. Упарили раствор, к оставшемуся темно-фиолетовому маслу добавили этиловый спирт и оставили в холодильнике на сутки. Далее отфильтрованные светло-фиолетовые кристаллы были высушены в вакууме. Затем дважды провели очистку вещества на хроматографической колонке (элюент-этилацетат : петролейный эфир 1 : 1). В результате получили вещество белого цвета массой 3.2 г. Выход 16%. Температура плавления 68.1°С, температура изотропезации 97.9°С. Идентификацию полученного мономера проводили методом ПМР спектроскопии (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 7.84 + 7.81 (6H, Ar-H), 6.42 (d, 1H, CO- $CH = \underline{CH}_2$ ), 6.13 (dd, 1H,  $CO\underline{CH} = CH_2$ ), 5.81 (d, 1H,  $COCH = CH_2$ , 4.47 (t, 2H,  $OCH_2(CH_2)_2OCO$ ), 4.31 (t, 2H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><u>CH</u><sub>2</sub>OCO), 4.21 (t, 10H, O<u>CH</u><sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 2.00.–1.86 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 2.36–2.22 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.65– 1.35 (m, 20H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.1-0.8 (t, 15H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

# Синтез 2,3,6,7,10,11гексакис(пентилокси)трифенилена. (H5T)

H5T синтезировали в соответствии с хорошо известным процессом, описанным в других работах [19, 20].

#### Расчеты

Квантово-химические расчеты моделей всех изученных молекул проводились в два этапа. На первом этапе было проведено обоснование моделей молекул TNF-carb, H5T и TPh-3A, использованных в расчетах. Для этого были проведены расчеты DFT в гибридном базисе B3LYP-31+G(d,p) в программном пакете Gaussian-09 [16] и получены теоретические колебательные спектры для каждой из моделей. Хорошее совпадение теоретических спектров с экспериметальными ИК-спектрами TNF-carb, H5T и TPh-3A убеждают в правомерности использования моделей для расчета электронных и структурных характеристик данных моделей. На втором этапе были проведены квантово-химические расчеты в приближении Хартри-Фока в базисе 6-31+G(d,p), получены электронные и структурные характеристики, а также проведен анализ орбитальных коэффициентов и исследованы возможные донорно-акцепторные взаимодействия между молекулами TNF-carb как акцептора и молекулами H5T и TPh-3А как доноров.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ структуры и электронных характеристик, полученных в результате квантово-химических расчетов, показывает, что TNF-carb, обладающий конденсированной ароматической системой с тремя нитрогруппами, является высокоэффективным акцептором электронов, и имеет сильную склонность к образованию межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг-взаимодействий. С другой стороны, распределение электронов в боковой карбоксильной группе TNF-carb иллю-

стрирует способность образовывать циклические димеры через водородные связи, которые могут реализоваться в растворах TNF-carb. Присутствие в растворе простого эфира Н5Т, у которого по данным расчета отрицательный заряд на атоме кислорода на 0.15е выше, чем на атомах кислорода в карбоксилатной группе TNF-carb, может привести к разрушению димеров по карбоксилатной группе и образованию ассоциата через водородную связь между H5T и TNF-carb, который сохраняется при выделении из раствора. Высокая симметрия и большая склонность атомов углерода и кислорода в плоской части молекулы H5T к π-π-взаимодействиям создают возможность размещения таких молекул друг над другом в параллельных плоскостях с образованием известной лискотической столбчатой структуры. Это находится в хорошем соответствии с более ранними публикациями.

Электронные характеристики новой дискотической молекулы TPh-3A демонстрируют высокую донорную способность по узлам эфирных групп и сопряженных ароматических колец. Атомы кислорода в акрилатной группе более электроотрицательны, чем атомы кислорода в карбоксилатной группе TNF-carb. Подобно H5T, молекула TNF-carb имеет достаточно большую плоскую поверхность и показывает высокую склонность к взаимодействиям. При выделении из растворов TPh-3A/TNF-carb, димеры также могут быть разрушены из-за образования ассоциатов между карбоксилатной группой TNF-carb и как кислородными атомами эфирных групп TPh-3A, так и с атомами кислорода акрилатной группы в составе TPh-3A, т.е. в отличие от H5T, TPh-3A обладает способностью к образованию дополнительных водородных связей для стабилизации КПЗ.

Существенный вывод следует из оценок устойчивого состава комплекса. Согласно расчетам, TNF-carb может координировать одну, две или три дискотических молекулы за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий. Однако наличие в молекуле TNF-carb карбоксильной группы дает возможность увеличить количество дискотических молекул в комплексе до четырех.

Более того, можно ожидать, что акрилатная группа в TPh-3A способна не только стабилизировать комплексы, но и дает возможность создавать новые полимерные материалы со сложной структурой.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

Настоящая работа выполнена в рамках госзадания ИНХС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Destrade C., Mondon M., Malthete J. // J. Phys. Colloques. 1979. T. 40. C. 3.
- 2. Ringsdorf H., Wustefeld R., Zerta E. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1989. T. 28. C. 91.
- 3. *Markovitsi D., Bengs H., Ringsdorf H. //* J. Chem.Soc., Faraday Trans. 1992. T. 88. C. 1275.
- 4. Boden N., Bushby R.J., Clements J. et al. // J. Mater. Chem. 1995. T. 5. C. 1741.
- Kumar P.S., Kumar S. and Lakshmi Narayanan V. // J. Phys. Chem. B. 2008. T. 112. C. 4865.
- 6. Kouwer P.H.J., van den Berg O., Jager W.F. et al. // Macromolecules. 2002. T. 35. C. 2676.
- Luss H.R., Smith D.L. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1972. T. 28. C. 884.
- 8. *Minacheva L.K., Sergienko V.S., Strashnova S.B. et al.* // Crystallography Reports. 2005. T. 50. C. 72.
- 9. Bulyshev Y.S., Kashirskii I.M., Sinitskii V.V. // Phys. Status Solidi A. 1984. T. 82. C. 537.
- Haverkate L.A., Zbiri M., Johnson M.R. // J. Chem. Phys. 2014. T. 140. C. 014903.
- 11. Markovitsi D., Bengs H., Ringsdorf H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. T. 88. C. 1275.
- 12. Moeller M., Tsukruk V., Wendorf J.H. et al. // Liq. Cryst. 1992. T. 12. C. 17.
- 13. Kruglova O., Mencles E., Yildirim Z. et al. // ChemPhysChem 2007. T. 8. C. 1338.
- Haverkate L.A., Zbiri M., Johnson M.R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. T. 116. C. 13098.
- West W., Duncan A.B.F. Chemical applications of spectroscopy. New York–London, Interscience publ. 1956. 659 p.
- Gaussian 03, Revision C.02, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.2. Licensed by TIPS
- Cinacchi G., Colle R., Tani A. // J. Phys. Chem. B. 2004. T. 108. C. 7969.
- Newman M.S., Junjappa H. // J. Org. Chem. 1971. T. 36. C. 2606.
- Borner R.C., Bushby R.J., Cammidge A.N. // Liq. Cryst. 2006. T. 33. C. 1439.
- Schumacher P. Potoleitfähige diskotische Flüssigkristalle: Von niedermolekularen Modellsystemen zu polymeren Netzwerken: PhD Thesis, Mainz University, 1995. 147 c.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 96, № 2, с. 250–258

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ — И НАНОМАТЕРИАЛОВ —

УДК 541.64:546.56

# СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АМФИФИЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЩЕТКАМИ ВАРЬИРУЕМОЙ ТОПОЛОГИИ

# © 2022 г. С. В. Валуева<sup>а,\*</sup>, М. Э. Вылегжанина<sup>а</sup>, И. В. Иванов<sup>а</sup>, К. А. Митусова<sup>а</sup>, А. В. Якиманский<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия \*e-mail: svalu67@mail.ru Поступила в редакцию 08.06.2021 г. После доработки 01.07.2021 г. Принята к публикации 02.07.2021 г.

Амфифильные молекулярные щетки или графт-сополимеры (графт-СП) с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК), при высоких значениях степени полимеризации *m* боковых цепей и плотности их прививки, можно потенциально использовать в качестве наноконтейнеров при адресной доставке лекарственных препаратов/агентов. В настоящей работе в качестве загружаемого агента использованы наночастицы серебра в нуль-валентной форме (Ag<sup>0</sup>), обладающие комплексом уникальных биомедицинских свойств. Методами атомно-силовой микроскопии, УФ/видимой спектроскопии, динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии проведено сравнительное исследование новых се-

ребросодержащих дисперсий на основе графт-СП с варьируемой степенью полимеризации боковых цепей ПМАК. Показано влияние топологии графт-СП на структурно-морфологические, размерные и спектральные характеристики серебросодержащих дисперсий.

*Ключевые слова:* наночастицы серебра, графт-СП, синтез, морфология, структура **DOI:** 10.31857/S0044453722020297

Амфифильные молекулярные щетки или графт-сополимеры (графт-СП) с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК) при высоких значениях степени полимеризации *m* боковых цепей и плотности их прививки *Z* проявляют способность инкорпорировать в гидрофобную часть лекарственные препараты/агенты за счет гидрофобных взаимодействий. Это позволяет использовать их в качестве наноконтейнеров при адресной доставке лекарственных препаратов/агентов [1–3]. В качестве загружаемого агента использовали наночастицы (НЧ) серебра в нуль-валентной форме (Ag<sup>0</sup>), обладающие ярко выраженными антимикробными свойствами, причем степень антибактериального эффекта в значительной мере определяется размерами и морфологией НЧ [4–6].

В данной работе использованы образцы графт-СП с полиимидной основной цепью с фиксированными параметрами (табл. 1)



Οδηγοροι	Основная цепь		Боковые цепи				
Образец	M <sub>n</sub>	п	$M_w/M_n$	M <sub>n</sub>	т	$M_w/M_n$	Ζ
1	31 200	49	2.5	8600	60	1.3	100
2				17700	120	1.5	100
3				39 500	270	1.3	100

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики основной и боковых цепей графт-СП

Обозначения: n и m – средняя степень полимеризации основной цепи и боковых цепей графт-СП соответственно;  $M_n$  – средне-численная молекулярная масса,  $M_w$  – средне-весовая молекулярная масса.

с максимальной плотностью прививки Z боковых цепей ПМАК (Z = 100 мол. %), но с варьируемой степенью полимеризации *m* боковых цепей.

Цель работы — синтез серебросодержащих дисперсий, в которых НЧ  $Ag^0$  стабилизированы графт-СП с боковыми цепями ПМАК варьируемой длины; исследование методами УФ/видимой спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР), атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии влияния степени полимеризации *m* боковых цепей графт-СП на спектральные, размерные и структурноморфологические характеристики серебросодержащих дисперсий.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

#### Синтез молекулярных щеток с полиимидной основной цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты

Синтез графт-СП осуществляли способом "прививка от" на полиимидном мультицентровом макроинициаторе методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) в несколько стадий через промежуточное образование регулярно привитого форполимера с боковыми цепями поли(*трет*-бутилметакрилата) (ПТБМА) [7]. На последней стадии в результате полимераналогичной реакции кислотного гидролиза ТБМА звеньев боковых цепей получали графт-СП с гидрофильными звеньями ПМАК в боковых цепях. С целью получения образцов графт-СП с одинаковыми параметрами полиимидной основной цепи и максимальной плотностью прививки боковых цепей для синтеза молекулярных щеток использовали одну партию полиимидного инициатора с инициирующими АТRP 2-бромизобутиратными группами в каждом повторяющемся звене (по данным <sup>1</sup>Н ЯМР). Для расчета степени полимеризации т (табл. 1) и плотности прививки Z боковых цепей ПТБМА определяли конверсию мономера методом газовой хроматографии [8], а боковые цепи выделяли из образцов щеток-прекурсоров путем селективного щелочного гидролиза основной цепи [7]. На основе данных конверсии мономера и степеней полимеризации выделенных боковых цепей, определенных методом ГПХ, рассчитывали значения плотности прививки боковых цепей. Все синтезированные образцы характеризовались 100% плотностью прививки боковых цепей Z (табл. 1).

# Синтез НЧ нуль-валентного серебра

НЧ нуль-валентного серебра получали в результате окислительно-восстановительной реакции нитрата серебра (AgNO<sub>3</sub>) с боргидридом натрия (NaBH<sub>4</sub>) в присутствии графт-СП по методике [4]. Синтез проводился из расчета  $C_{Ag} =$ = 0.001–0.01 мас. % и  $C_{\text{графт-СП}} = 0.1$  мас. % (при этом отношение v концентраций серебра и графт-СП в дисперсии Ag<sup>0</sup>/графт-СП составляло  $v = C_{Ag}/C_{\text{графт-СП}} = 0.01-0.1$ ). Введение в реакционную среду графт-СП позволило получить стабильные растворы желтовато-коричневатого цвета разной степени насыщенности, сохраняющие свои физико-химические свойства не менее 2– 3 месяцев. Величина pH серебросодержащих дисперсий составляла 6.5–9.5.

#### Методы исследования

#### Регистрация спектров поглощения

Измерения оптической плотности (D) водных растворов графт-СП и соответствующих дисперсий Ag<sup>0</sup>/графт-СП проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1280 в диапазоне длин волн 185—900 нм в термостатируемом режиме, с толщиной фотометрического слоя 1 см. Относительная суммарная погрешность при регистрации спектров не превышала 2%.

#### Динамическое светорассеяние (ДСР)

Гидродинамические радиусы  $R_h$  наноструктур в серебросодержащих дисперсиях определяли методом ДСР на корреляционном спектрометре Photocor Complex (источник света — гелий-неоновый лазер фирмы Coherent мощности 20 мВт с длиной волны  $\lambda = 632.8$  нм). Обработку корреляционной функции осуществляли с помощью программы DynaLS. Величины гидродинамических радиусов наноструктур рассчитывали из значений коэффицентов диффузии по уравнению Эйнштейна—Стокса [9].

#### Изучение морфологии графт-СП и серебросодержащих дисперсий методом атомно-силовой микроскопии (ACM)

Исследование морфологической картины графт-СП и дисперсий Ag<sup>0</sup>/графт-СП проводили на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО "Микротестмашины"). Растворы наносили на поверхность свежего скола слюды. Измерения выполняли в атмосферных условиях в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов FMG01 с коэффициентом жесткости k = 3.0 H/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. В контактном режиме сканирования одновременно с получением топографии поверхности происходит сканирование образца методом латеральных сил. Полученное изображение контраста латеральных сил позволяет визуализировать области с различным коэффициентом трения. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer, в том числе рассчитывали среднеарифметическое отклонение профиля  $R_a$  и среднеквадратичное отклонение профиля  $R_{a}$  для отображаемого участка поверхности.

#### Изучение структуры НЧ серебра в серебросодержащих дисперсиях методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Исследования серебросодержащих дисперсий методом ПЭМ проводили на электронном микроскопе BS-500 (Tesla) при ускоряющем напряжении U = 60 кВ, в диапазоне увеличений 9000–30000. Перед исследованием дисперсии наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой, и сушили на воздухе.

## рН-метрия

Для измерения pH среды использовали милливольтметр И-160 МИ (НПО Измерительная техника).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1а-в приведены оптические спектры поглощения в УФ/видимой областях для серебросодержащих дисперсий графт-СП при варьировании отношения v концентраций серебра и графт-СП в дисперсии и степени полимеризации *m* боковых цепей ПМАК амфифильной молекулярной щетки. Максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) для се-

пебросодержащих лисперсий Ад<sup>0</sup>/графт-СП наблюдается при  $\lambda = 416$  нм, что свидетельствует об образовании в водном растворе НЧ серебра в нуль-валентном состоянии [5, 6, 10]. На спектрах четко прослеживается зависимость величины оптической плотности D от параметров V и m: по мере увеличения концентрации серебра в дисперсии величина D возрастает (имеет место гиперхэффект). Для более наглядного ромный представления были сопоставлены зависимости оптической плотности *D* при  $\lambda = 416$  нм ( $\lambda = 416$  нм соответствует точке максимума на оптических спектрах поглощения серебросодержащих дисперсий графт-СП) от отношения v концентраций серебра и графт-СП в дисперсии при варьировании параметра *m* (рис. 1г). Спектральные данные иллюстрируют возрастание величины  $D_{\lambda=416}$  в области v ≥ 0.05 при увеличении степени полимеризации *т* боковых цепей ПМАК. Это указывает на более эффективный "захват" (более эффективную стабилизацию) НЧ серебра амфифильными молекулярными щетками с большей длиной боковой цепи ПМАК.

С учетом того, что чем сильнее взаимодействие поверхностных атомов с адсорбированными на НЧ макромолекулами, тем меньше размер наноструктур, при котором образуется устойчивая в растворе дисперсия [3], были сопоставлены величины гидродинамических радиусов наноструктур  $R_{\rm h}$ , определенные методом ДСР для дисперсий при  $v \ge 0.05$ , в зависимости от параметра т. Анализ данных показал, что величина гидродинамического радиуса *R<sub>h</sub>* серебросодержащих наноструктур практически не зависит от параметра т (табл. 2). При этом для всех дисперсий наблюдалось унимодальное распределение по гидродинамическим радиусам  $R_{\rm h}$  с увеличением ширины распределения по мере возрастания параметра т. Важно отметить, что отсутствие зависимости размеров R<sub>h</sub> от параметра *m* для Аg<sup>0</sup>/графт-СП соответствует зафиксированному для селенсодержащих дисперсий на основе графт-СП при v = 0.05 [3].

На рис. 2–4 представлены АСМ-изображения поверхности пленок, полученных из водных растворов свободных графт-СП, при варьировании параметра m (а,б), и соответствующих серебросодержащих дисперсий (в,г), при массовом соотношении v концентраций серебра и графт-СП, равном  $v = C_{Ag}/C_{\text{графт-СП}} = 0.05$ . Данные АСМ демонстрируют существенные изменения в морфологической картине пленки при переходе от свободного графт-СП к графт-СП, загруженному НЧ серебра. Так, для свободного графт-СП при m = 60 наблюдаются кольцевые ассоциаты размером ~100–300 нм, имеющие толщину до 100 нм, и отдельные сферические структуры диаметром  $D_{ACM} = 30-60$  нм (рис. 2а,б).



**Рис. 1.** Оптические спектры поглощения для серебросодержащих дисперсий при варьировании отношения v концентраций серебра и графт-СП в дисперсии и степени полимеризации *m* боковых цепей ПМАК; m = 60 (а), 120 (б) и 270 (в); г – зависимость величины оптической плотности *D* при  $\lambda = 416$  нм (точка максимума на рис. 2 а–в) от параметра v для Ag<sup>0</sup>/графт-СП при варьировании параметра *m*.

На поверхности пленки, отлитой из серебросодержащей дисперсии (m = 60), видны как сплошные агрегаты неправильной формы размером до 200 нм, так и дискретные сферические наноструктуры диаметром 50–100 нм (рис. 2в,г).

На рис. За,б для графт-СП (m = 120) видны "зерна" размером 50–100 нм, при этом поверхность пленки практически однородная и гладкая: среднеарифметическое отклонение профиля  $R_a = 0.5$  нм, среднеквадратичное отклонение про-

**Таблица 2.** Величины гидродинамического радиуса серебросодержащих наноструктур  $R_{\rm h}$  при варьировании параметров *m* и v

т	ν	$R_{\rm h}$ , нм	ν	$R_{\rm h}$ , нм	ν	$R_{\rm h}$ , нм
60	0.05	58	0.075	28	0.1	56
120	0.05	53	0.075	27	0.1	54
270	0.05	54	0.075	27	0.1	53

филя для отображаемого участка поверхности составляет  $R_q = 0.6$  нм. В случае серебросодержащей дисперсии Ag<sup>0</sup>/графт-СП (m = 120) наблюдается совсем иная морфологическая картина: четко визуализируются кольцевые ассоциаты размером ~100-300 нм, состоящие из сферических наноструктур: диаметр индивидуальной сферы составляет 40-80 нм (рис. 3 в,г). Параметры отклонений профиля составляют:  $R_a = 4.8$  нм и  $R_q = 6.1$  нм и существенно превосходят аналогичные величины для свободной щетки (m = 120).

Для графт-СП с максимальной длиной боковых цепей (m = 270) четко визуализируются протяженные ассоциаты сложной морфологии: внутри ассоциатов наблюдаются "зерна" диаметром 50–200 нм, связанные между собой "перетяжками" длиной до 400 нм (рис. 4а,б). "Перетяжки" представляют собой "жгутики" из нескольких распрямленных и переплетенных макромолекул графт-СП. Серебросодержащая дисперсия, полу-



**Рис. 2.** АСМ-изображения (размер скана  $5 \times 5$  мкм) поверхности пленок, полученных из водных растворов свободного графт-СПа при m = 60 (а, б) и соответствующей серебросодержащей дисперсии Ag<sup>0</sup>/графт-СП (в, г) при v = 0.05; а, в – топография (высота) поверхности; б, г – контраст латеральных сил.

ченная на этой щетке, имеет иную морфологическую картину: наблюдаются вытянутые ориентированные в одном направлении ламели, внутри и на поверхности которых наблюдаются мелкие сферические наноструктуры размером 30–50 нм (рис. 4в,г). Кроме того, здесь визуализируются капсулы размером ~6 мкм (рис. 5д,е), заполненные сферическими структурами диаметром 100– 300 нм; значения среднеарифметического и среднеквадратичного отклонений профиля для данного участка поверхности соответственно составляют  $R_a = 4.9$  нм и  $R_q = 7.0$  нм. Похожие капсулы наблюдались в работе [11].

Параметры отклонений профиля для щеток, загруженных наночастицами серебра, имеют большие величины, чем для свободных щеток при тех же значениях параметра *m* (табл. 3).

Сравнение АСМ-изображений фрагментов поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов серебросодержащих нанодисперсий  $Ag^0/графт$ -СП с разной степенью полимеризации *m* боковых цепей (рис. 2–4в,г), показывает тенденцию уменьшения размеров дискретных сферических наноструктур  $D_{ACM}$ , сформировавшихся на поверхности подложки, при увеличении параметра *m* (табл. 3). Это кардинально отличается от ситуации, наблюдаемой для свободного графт-СП (табл. 3). Тенденция уменьшения размеров  $D_{ACM}$  серебросодержащих наноструктур с возрастанием степени полимеризации *m* боковых цепей ПМАК отличается от ситуации, наблюдае-



**Рис. 3.** АСМ-изображения (размер скана 5 × 5 мкм) поверхности пленок, полученных из водных растворов свободного графт-СП при m = 120 (а, б) и соответствующей серебросодержащей дисперсии Ag<sup>0</sup>/графт-СП (в, г) при  $\nu = 0.05$ ; а, в – топография (высота) поверхности; б, г – контраст латеральных сил.

мой в растворе для этих наноструктур методом ДСР: по-видимому, наличие объектов разных морфологических типов не позволяет адекватно рассчитывать величины гидродинамических ра-

Таблица 3. Размеры и параметры отклонений (нм) профиля, определенные методом ACM для пленок, полученных из водных растворов графт-СП и соответствующих серебросодержащих дисперсий при варьировании параметра m (v = 0.05)

т	D <sub>ACM</sub>	<i>R</i> <sub>a</sub>	R <sub>q</sub>	D <sub>ACM</sub>	<i>R</i> <sub>a</sub>	R <sub>q</sub>
	гр	афт-СІ	I	Ag <sup>0</sup> /	/графт-	СП
60	30-60	0.4	0.6	50-100	0.5	1.1
120	50-100	0.5	0.6	40-80	4.8	6.1
270	50-200	3.6	4.6	30-50	2.1	2.9

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

диусов *R*<sub>h</sub> из значений коэффициентов диффузии по уравнению Эйнштейна–Стокса.

На рис. 5 представлены микрофотографии дисперсий Ag<sup>0</sup>/графт-СП, полученные методом ПЭМ, демонстрирующие влияние степени полимеризации *m* боковых цепей графт-СП на размер и структурные особенности серебросодержащих нанодисперсий. Так, при увеличении параметра *m* возрастает вклад более крупных сферических объектов (наноструктур) диаметром  $D_{\Pi \ni M}$  от 15 до 100 нм, а вклад "фракции" (НЧ) меньших размеров (до 15 нм) уменьшается. Кроме того, изменяются характер ассоциации наноструктур/НЧ и их плотность упаковки. Для дисперсии при *m* = 60 наблюдаются дискретные сплошные сферы с достаточно узким распределением по размерам в пределах одной "фракции" ( $D_{\Pi \ni M} = 30-50$  нм



**Рис. 4.** АСМ-изображения поверхности пленок, полученных из водных растворов свободного графт-СП при m = 270 (а, б) и соответствующей серебросодержащей дисперсии  $Ag^0/графт$ -СП (в, г) при v = 0.05; а, в, д – топография (высота) поверхности; б, г, е – контраст латеральных сил. Область сканирования изображениий:  $a-r - 5 \times 5$  мкм; д,  $e - 12 \times 12$  мкм.

(І "фракция" ~25%) и  $D_{\Pi \ni M} = 5-10$  нм (ІІ "фракция" ~75%)). При m = 120 нм отдельные наноструктуры диаметром 25 нм (І "фракция" ~65%) соединены друг с другом "тяжами" длиной ~40-

60 нм. В случае максимальной степени полимеризации боковых цепей (m = 270) четко визуализируются плотные сферические наноструктуры диаметром 30-60 нм и частично заполненные



**Рис. 5.** Микрофотографии (данные ПЭМ) дисперсий  $Ag^0/графт-СП$  (v = 0.05) при *m* = 60 (a), 120 (б) и 270 (в).

сферы ( $D_{\Pi \ni M} = 30-60$  нм) с оболочкой, декорированной НЧ серебра. Здесь также наблюдается "тяжевой" характер ассоциации более крупных

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

наноструктур (І "фракция" ~85%). Кроме того, при m = 120 и 270 наблюдается ІІ "фракция" НЧ размером до 15 нм.

Таким образом, синтезированы и исследованы в растворе и в пленке новые серебросодержащие дисперсии на основе водорастворимых амфифильных молекулярных щеток с варьируемой степенью полимеризации *m* боковых цепей ПМАК. С использованием широкого спектра физических методов получены данные, свидетельствующие о влиянии параметра *m* на морфологические, размерные, структурные и спектральные характеристики дисперсий Ag<sup>0</sup>/графт-СП. Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации регулярно привитых амфифильных молекулярных щеток элементами в нуль-валентной форме.

Таким образом, для исследованных серебросодержащих дисперсий на основе водорастворимых графт-СП с основной полиимидной цепью и боковыми цепями ПМАК методом УФ/видимой спектроскопии в воде установлен факт образования НЧ серебра в нуль-валентном состоянии. Методами АСМ и ПЭМ обнаружены изменения в характере ассоциации серебросодержащих нанострукту/НЧ и в морфологической картине пленки при увеличении длины боковых цепей графт-СП. Установлено, что в изученных серебросодержащих дисперсиях Ag<sup>0</sup>/графт-СП с увеличением степени полимеризации *т* боковых цепей графт-СП наблюдается, с одной стороны, уменьшение размеров сформировавшихся сферических наноструктур и, с другой стороны, - возрастание доли "фракции", относящейся к наноструктурам.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (Мегагрант Правительства Российской Федерации, договор № 14.W03.31.0022).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Мелешко Т.К. и др. // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 1. С. 100. https://doi.org/10.31857/S0044461820010107
- 2. Валуева С.В., Суханова Т.Е., Вылегжанина М.Э. и др. // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 9. С. 1462. https://doi.org/10.21883/JTF.2020.09.49676.11-20
- 3. Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Митусова К.А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 4. С. 3. https://doi.org/10.31857/S1028096021040154
- 4. Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Боровикова Л.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1248. https://doi.org/10.31857/S0044453720080294

- 5. Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Митусова К.А. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 2. С. 15. https://doi.org/10.31857/S1028096021020151
- 6. *Tran Q., Nguyen V.Q., Le Anh-Tuan //* Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotech. 2013. V. 4. № 3. P. 1. https://doi.org/10.2147/IJN.S200254
- Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Il'gach D.M. et al. // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2013. V. 51. № 20. P. 4267. https://doi.org/10.1002/pola.26846
- 8. *Meleshko T.K., Ivanov I.V., Kashina A.V. et al.* // Polym. Sci. Ser. B. 2018. V. 60. № 1. P. 35. https://doi.org/10.1134/S1560090418010098
- Brown W. Dynamic Light Scattering: The Method and Some Application. Oxford: Clarondon Press, 1993. 305–307 p.
- 10. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Коллоидн. журн. 2014. Т. 76. № 4. С. 513. https://doi.org/10.1134/S1061933X14040127
- Voronin D.V., Kozlova A.A., Verkhovskii R.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 2323. https://doi.org/10.3390/ijms21072323

258

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ БЕНТОНИТОПОДОБНЫХ ГЛИН НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Fe<sup>3+</sup> В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. А. И. Везенцев<sup>а,\*</sup>, Н. А. Воловичева<sup>а,\*\*</sup>, С. В. Королькова<sup>а,\*\*\*</sup>, П. В. Соколовский<sup>b,\*\*\*\*</sup>

<sup>а</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, 308015 Россия <sup>b</sup> Институт органической химии ин. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru \*\*e-mail: volovicheva@bsu.edu.ru \*\*\*e-mail: korolkova@bsu.edu.ru \*\*\*e-mail: carbsorb@gmail.com Поступила в редакцию 24.05.2021 г. После доработки 24.05.2021 г. Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследовано влияние способа активации бентонитоподобной глины (кислотной, щелочной и комплексной) на адсорбционные характеристики по отношению к ионам Fe<sup>3+</sup> в статических условиях. Установлен механизм кислотной и щелочной активации монтмориллонита в зависимости от концентрации активирующего агента. В качестве активирующих агентов использованы растворы серной кислоты и гидроксида лития. Установлено, что в процессе комплексной обработки обогащенной глины, включающей активацию серной кислотой и гидроксидом лития, происходит увеличение ее поглотительной способности по отношению к ионам Fe<sup>3+</sup> в 2.0–9.4 раза.

*Ключевые слова:* бентонит, монтмориллонит, просвечивающая электронная микроскопия, удельная поверхность, пористость, сорбция, изотермы сорбции

DOI: 10.31857/S0044453722010265

Глинистые минералы и породы на их основе широко используются в различных отраслях хозяйственной деятельности человека. Доступность и распространенность данного сырья сочетаются с уникальными сорбционными характеристиками, а также гибкостью структуры по отношению к воздействию различных модификаторов органического и неорганического происхождения [1-3]. Одно из направлений, представляющих научный и практический интерес, – применение глин для сорбционной очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов. Высокими поглотительными показателями отличаются глинистые породы на основе слоистых гидроалюмосиликатов структурного типа 2 : 1 с разбухающей кристаллической решеткой. К данной группе минералов относится наноструктурный монтмориллонит. Толшина элементарного пакета монтмориллонита, состоящего из двух внешних кремнекислородных тетраэдрических сеток и одной внутренней алюмогидроксилкислородной сетки, равна 0.94 нм. Толщина межпакетного пространства может варьироваться в зависимости от содержания воды и состава катионообменного комплекса и достигать 3 нм [4, 5].

Структурная модель кристаллической решетки монтмориллонита была предложена Гоффманом, Энделлом и Вальмом еще в 1933 г. и позднее несколько усовершенствована Маршаллом и Хендриксом (рис. 1).

Однако, мы полагаем, что в структуре монтмориллонита ключевую роль играют катионы металлов: кремния, алюминия, железа, магния. Нами была предложена модель кристаллической решетки указанного минерала, представленная на рис. 2.

Кристаллическая решетка монтмориллонита отличается электрической неуравновешенностью, создаваемой избытком отрицательных зарядов. К одной из причин несбалансированности зарядов тетраэдрических и октаэдрических слоев кристаллической решетки монтмориллонита можно отнести изоморфные замещения, вследствие которых и возникает избыток нескомпенсированных отрицательных зарядов. Так, например, в тетраэдрическом слое характерны незначительные изоморфные замещения ионов Si<sup>4+</sup> на Al<sup>3+</sup> [6–8]. Также в тетраэдрическом слое возможна замена кремния на фосфор, а в октаэдриче-



Рис. 1. Схема кристаллической решетки монтмориллонита по Маршаллу и Хендриксу [4].

ском —  $Al^{3+}$  способен замещается на  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Li^+$  и т.д. Суммарный отрицательный заряд компенсируется катионами, которые адсорбируются на поверхности монтмориллонита в межслоевом пространстве, а также вокруг элементарных структурных пакетов.

Кислотная и щелочная активация монтмориллонита позволяет более эффективно производить обмен катионов в его структуре, а также способствует образованию кислотных и основных центров на поверхности. Известно, что на начальном этапе кислотной активации обменные катионы замещаются на ионы водорода, получается так называемая Н-форма бентонита. Далее, в зависимости от концентрации кислоты, происходит вымывание структурных катионов в следующей последовательности:  $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$  [9]. Следует отметить, что выбор кислоты зависит от химического состава нативной глины и дальнейшего применения активированных образцов. Азотная и серная кислоты легко окисляют органические компоненты, которые присутствуют в глине. Эти кислоты часто применяют на стадии очистки бентонитовых глин. Соляная кислота способствует более эффективному переводу смектитов в Н-форму без побочных процессов окисления. Поэтому наиболее часто для кислотной активации глины применяется соляная кислота. Условия кислотной обработки бентонитоподобных глин различных месторождений индивидуальны, поэтому актуален подбор параметров кислотной активации глины для каждого месторождения. Особенно актуальна проблема поиска оптимальных условий кислотной активации глины с сохранением структуры глинистых минералов.

Перспективный метод активации бентонитоподобных глин — щелочная активация. Данный метод более универсален по сравнению с кислотной активацией, как по получению более активных сорбентов, так и по меньшим требованиям к исходному



**Рис. 2.** Усовершенствованная модель кристаллической решетки монтмориллонита; І – тетраэдрический, ІІ – октаэдрический, ІІ – тетраэдрический слои, IV – межпакетное пространство.
261

сырью. В качестве щелочных агентов используют как гидроксиды щелочных металлов, так и смеси гидроксида кальция с солями минеральных кислот (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.).

Шелочная активация природных алюмосиликатов по сравнению с кислотной имеет ряд принципиальных отличий, связанных как с механизмом растворения глинистых минералов, так и с составом продуктов, образующихся в растворе. При щелочной обработке гидроксидами натрия и кальция в присутствии указанных солей в активирующем растворе будут переходить не только в оксиды алюминия, железа, магния и других металлов, но и в диоксид кремния, что при последующем осаждении гидроксидов совместно с активируемой глиной может приводить к образованию алюмосиликатного компонента, гидросиликатов кальция и алюминия, а также соединений, обладающих собственной развитой пористой структурой и имеющих кислую природу поверхности [10].

Цель настоящего исследования — сравнительная оценка сорбционной активности бентонитоподобной, подвергнутой кислотному, щелочному и комплексному кислотно-щелочному модифицированию глины по отношению к ионам железа (III). В качестве активирующих агентов применяли серную кислоту, а также гидроксид лития в различных концентрациях.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала исследования использовали обогащенную глину месторождения "Поляна" (Шебекинский район, Белгородская область) с содержанием монтмориллонита до 65 мас. %. Кислотную обработку проводили согласно экспериментальной методике, описанной в работе Ш.Б. Баталовой [11]. Измельченную и просеянную через сито с размером ячеек 80.0 мкм глину заливали 10%-ным раствором серной кислоты. Массовое соотношение глина : раствор кислоты составляло 1:4. Полученный раствор нагревали в течение 6 ч на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании. По окончании процесса материал тщательно промывали дистиллированной водой до полного удаления сульфатионов, которые определяли по отрицательной реакции с Ba<sup>2+</sup>. Щелочную активацию проводили раствором гидроксида лития с концентрацией 2.5, 5.0 и 10.0 мас. %. Массовое соотношение глина : молифицирующий агент составляло 1 : 0.09-0.36. Смесь перемешивали и нагревали в течение 6 ч при температуре 80-100°С. По завершении процесса полученный продукт промывали до удаления избытка гидроксида лития, рН контролировали в пределах 8.5-9.5. В результате получали серию образцов: ГО – обогащенная глина; ГМК – глина, модифицированная серной кислотой; ГМЩ — глина обогащенная, обработанная растворами гидроксида лития в соответствующем массовом соотношении 1:0.09–0.36; ГКЩ — глина кислотно-активированная, обработанная растворами гидроксида лития в соответствующем массовом соотношении 1:0.09–0.36.

Химический состав экспериментальных образцов определяли методами классической аналитической химии, а также с использованием энергодисперсионного анализа EDAX, совмещенного с растровым электронным микроскопом Quanta 200 3 D. Светлопольное электронномикроскопическое исследование глины, в сочетании с микродифракцией электронов и энергодисперсионным определением химического состава, проводили с использованием трансмиссионного электронного микроскопа JEM-2100, оснашенного электронной пушкой 200 кВ и энергетическим фильтром, позволяющим производить локальное определение химического состава исследуемого объекта, включая распределение элементов вдоль заданного отрезка или внутри выбранной области. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima IV XRD-320 по методу порошка в диапазоне двойных углов  $2\Theta = 4^{\circ} - 64^{\circ}$  в автоматизированном режиме.

Удельную поверхность исследованных образцов определяли на автоматическом анализаторе удельной площади поверхности и пористости TriStar II 3020. Истинную плотность образцов устанавливали пикнометрическим методом.

Определение величины электрокинетического потенциала образцов, находящихся в состоянии суспензии, (дисперсионная фаза – дистиллированная вода) проводили на анализаторе Zetasizer Nano ZS.

Способность тестовых образцов поглощать катионы Fe<sup>3+</sup> оценивали в статических условиях с использованием модельных водных растворов методом переменных концентраций при постоянном массовом соотношении фаз глина : раствор = 1 : 100. Растворы термостатировали при 295 К в течение 60 мин. Модельные водные растворы готовили с использованием хлорного железа. С целью предотвращения гидролиза указанной соли в раствор добавляли несколько капель серной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1 : 5. По завершении экспозиции суспензию фильтровали. Остаточную концентрацию ионов Fe<sup>3+</sup> в фильтрате определяли спектрофотометрически при длине волны 425 нм. Методика анализа основана на образовании окрашенного в желтый цвет комплекса дисульфосалицата железа в щелочной среде (рН 9-11.5), создаваемой раствором аммиака. Предел обнаружения – 0.2 мг/л.

Образец	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	п.п.п.
ГО	63.23	16.73	3.36	0.60	2.20	3.20	1.95	2.06	_	6.80
ГМК	73.25	14.43	2.51	0.52	1.94	0.65	1.06	0.29	_	5.35
ГМЩ 1 : 0.09	60.12	15.63	4.73	0.60	3.43	4.31	2.08	1.85	1.04	6.21
ГМЩ 1 : 0.18	60.16	15.60	4.70	0.41	3.42	4.23	1.97	1.48	1.23	6.80
ГМЩ 1:0.36	58.87	15.61	4.74	0.50	3.92	4.80	2.05	1.47	1.30	6.74
ГКЩ 1:0.09	70.30	14.27	2.33	0.60	2.71	1.85	1.08	0.23	1.07	5.56
ГКЩ 1 : 0.18	70.23	13.85	2.18	0.55	2.52	1.89	1.07	0.33	1.51	5.87
ГКЩ 1:0.36	70.26	13.54	2.40	0.55	2.49	1.83	1.04	0.35	1.71	5.83

Таблица 1. Химический состав экспериментальных образцов глины, мас. % (п.п.п. – потери при прокаливании)

На основании полученных результатов рассчитывали величину сорбционной емкости образцов по отношению к катионам железа (III) (*A*, ммоль/г):

$$A = \frac{(C_{\text{ucx}} - C_{\text{paBH}})}{m}V,$$
 (1)

где  $C_{\text{исх}}$  — исходная концентрация катионов Fe<sup>3+</sup> в растворе, ммоль/л;  $C_{\text{равн}}$  — равновесная концентрация катионов Fe<sup>3+</sup> в фильтрате, ммоль/л; m — масса навески сорбента, г; V — объем контактирующего модельного раствора, мл.

Для оценки сорбционных свойств применяли модель Ленгмюра в координатах линейной формы:

$$\frac{C_{\text{равн}}}{A} = \frac{1}{A_{\text{max}}K} + \frac{C_{\text{равн}}}{A_{\text{max}}},\tag{2}$$

где  $C_{\text{равн}}$  — равновесная концентрация катионов Fe<sup>3+</sup> в фильтрате, ммоль/л;  $A_{\text{max}}$  — максимальная адсорбция катионов Fe<sup>3+</sup>, ммоль/г; K — константа Ленгмюра.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После проведения кислотной, щелочной и комплексной активации бентонитоподбной глины исследован химический состав экспериментальных образцов, который представлен в табл. 1.

Установлено, что в процессе щелочной активации как обогащенной, так и кислотообработанной форм глины наблюдается тенденция уменьшения содержания оксидов SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Данный факт, по всей видимости, объясняется разрушением в сильно щелочной среде тетраэдрического кремнекислородного и октаэдрического алюмокислородного слоев с последующим выходом в раствор силикатных и алюминатных ионов. Повышение концентрации гидроксида лития в модифицирующем растворе приводит к увеличению содержания Li<sub>2</sub>O в экспериментальных образцах.

Предварительная кислотная обработка увеличивает количество вакантных позиций в структуре монтмориллонита, что подтверждается уменьшением содержания всех оксидов, за исключением диоксида кремния. Значительно снижается содержание катионов Ca<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>. Воздействие на окисленный монтмориллонит растворами щелочи позволяет провести интеркалляцию катионов Li<sup>+</sup> в структуру монтмориллонита, что наблюдается при исследовании химического состава полученных образцов.

Минералогический состав полученных образцов представлен следующими фазами: монтмориллонит (кальциевая и натриевая формы), низкотемпературный тригональный кварц, иллит, каолинит, мусковит, кальцит, полевые шпаты. В процессе как кислотной, так и щелочной обработки фазовый состав материала не претерпевает существенных изменений.

При анализе электронных микрофотографий и микродифракционных картин (рис. 3) установлены принципиальные структурные изменения, которые претерпевают частицы монтмориллонита в процессе щелочной активации.

Светлопольное электронно-микроскопическое исследование обогащенной формы глины в сочетании с микродифракцией электронов показывает, что монтмориллоит представлен в структуре в виде тонких наноразмерных пленок кристаллического строения (рис. 3а).

Характерно наличие многочисленных перегибов на краях кристалла монтмориллонита, что является следствием слоистой структуры минерала. Размер частиц различен и варьируется от десятых долей до 3–5 мкм. Частицы поликристалличны, что влияет на формируемые ими микродифракционные картины, которые часто имеют кольцевой характер. В образцах глины наряду с монтмориллонитом присутствуют частицы, идентифицируемые как низкотемпературный тригональный кварц, мусковит и иллит.



**Рис. 3.** Электронные микрофотографии и микрадифракционные картины частиц монтмориллонита: а – обогащенная форма глины; б – глина, подвергнутая обработке 10%-ным раствором LiOH.

При анализе электронных микрофотографий образца глины, активированной гидроксидом лития (рис. 36), установлено, что частицы монтмориллонита не меняют своей морфологии. Кислотная активация не приводит к деградации структуры монтмориллонита. Структурно-морфологические изменения, произошедшие в материале в процессе химической активации, нашли свое отражение в текстурных характеристиках получаемых опытных образцов (табл. 2).

Установлено, что в процессе кислотной обработки наблюдается увеличение удельной поверхности от 118 до 164 м<sup>2</sup>/г и пористости от 0.20 до 0.24 см<sup>3</sup>/г образца, что связано с частичной деалюминизацией кристаллической решетки монтмориллонита, а также удалением обменных катионов из межпакетных позиций [11]. Это сопровождается и уменьшением истинной плотности образца от 2.20 до 1.70 г/см<sup>3</sup>. При обработке глинистого субстрата растворами гидроксида лития наблюдается тенденция уменьшения удельной поверхности и пористости получаемых продуктов. Данный факт, возможно, объясняется эпитаксиально-деструкционными процессами [12], вызванными осаждением труднорастворимых силикатов лития на поверхности материалов и возможной экранизацией поровых пространств. Повышение концентрации щелочи в растворе сдвиравновесие сторону гает в увеличения растворимости силикатов и облегчения их удаления из раствора в процессе промывки продукта, что приводит к снижению эффекта экранирования, увеличению удельной поверхности, пористости и истинной плотности экспериментальных образцов.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции ионов Fe<sup>3+</sup> экспериментальных образцов глин.

Установлено, что образец глины, обработанный 10%-ным раствором серной кислоты проявляет самую низкую сорбционную способность в

Таблица 2.	Текстурные	характеристики	эксперимен-
тальных об	разцов		

Образец	<i>S</i> , м²/г	<i>V</i> , см <sup>3</sup> /г	ρ, г/см <sup>3</sup>
ГО	118	0.20	2.20
ГМК	164	0.24	1.70
ГМЩ 1 : 0.09	77	0.16	2.25
ГМЩ 1 : 0.18	80	0.18	2.20
ГМЩ 1 : 0.36	97	0.18	2.20
ГКЩ 1 : 0.09	87	0.18	2.40
ГКЩ 1 : 0.18	96	0.20	2.35
ГКЩ 1 : 0.36	106	0.28	2.15
ГО	118	0.20	2.20
ГМК	164	0.24	1.70
ГМЩ 1 : 0.09	77	0.16	2.25
ГМЩ 1 : 0.18	80	0.18	2.20
ГМЩ 1 : 0.36	97	0.18	2.20
ГКЩ 1 : 0.09	87	0.18	2.40
ГКЩ 1 : 0.18	96	0.20	2.35
ГКЩ 1 : 0.36	106	0.28	2.15

Обозначения: *S* – удельная поверхность (метод БЭТ), *V* – общий объем пор (метод ВЈН), ρ – истинная плотность.



**Рис. 4.** Изотермы сорбции ионов Fe<sup>3+</sup> экспериментальными сорбентами.

отношении ионов железа, обусловленную взаимодействием совокупности факторов, а именно, уменьшением доли ионообменных катионов (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) в межпакетных позициях монтмориллонита, а также компенсаторным влиянием обменных протонов на разорванные связи. Таким образом, имеет место переход ≡SiO<sup>-</sup> в ≡SiOHгруппы, вследствие чего наблюдается уменьшение электрокинетического потенциала глинистых частиц по абсолютной величине (-27.3 и -15.3 мВ для образцов обогащенной и кислотообработанной глин соответственно). При этом обращает на себя внимание, что наибольшей поглотительной активностью к катионам железа обладают образцы, подвергнутые двухстадийной последовательной кислотно-шелочной активации. Положительное влияние предварительной обработки обогашенной глины 10%-ным раство-

Таблица 3. Параметры адсорбционого процесса, отвечающие уравнению Ленгмюра

Образец	$A_{\max}$ , ммоль/г	К, л/ммоль	$R^2$
ГО	0.071	9.61	0.991
ГМК	0.041	12.20	0.988
ГМЩ 1 : 0.09	0.138	9.35	0.993
ГМЩ 1 : 0.18	0.356	8.72	0.979
ГМЩ 1 : 0.36	0.387	6.90	0.995
ГКЩ 1 : 0.09	0.142	8.10	0.987
ГКЩ 1 : 0.18	0.668	6.29	0.994
ГКЩ 1:0.36	0.563	6.37	0.975

ром серной кислоты заключается в увеличении удельной поверхности материала.

В табл. 3 представлены параметры адсорбционного процесса при поглощении ионов Fe<sup>3+</sup> экспериментальными сорбентами, отвечающие уравнению Ленгмюра.

Установлено, что в процессе комплексного модифицирования обогашенной формы глины. включающего сернокислотную обработку и активацию гидроксидом лития, происходит увеличение ее поглотительной способности по отношению к ионам Fe<sup>3+</sup> в 2.0–9.4 раза. Можно предположить. что поглошение катиона железа монтмориллонитом происходит за счет совокупного действия нескольких процессов. В частности, имеет место катионный обмен в межпакетных позициях, а также сорбционные процессы, обусловленные наличием значительного количества гидроксильных групп на внешней поверхности минерала, возникающие при щелочной обработке. Кроме того, сорбционные процессы происходят и на торцевой части слоистых кристаллов, имеющей выход активных центров, представляющих собой валентные нескомпенсированные связи (электроны несвязанные ковалентно). Также экспериментально показано, что сорбция ионов трехвалентного железа носит необратимый характер. Это обусловлено эпитаксиально-деструкционными процессами, заключающимися в образовании труднорастворимых силикатов на поверхности монтмориллонита.

Работа поддержана грантом № 4-19-01/160 на оказание государственной поддержки внедрения в производство инновационных технологий в рамках технологического проекта полного цикла

том 96

Nº 2

2022

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

265

"Разработка технологии переработки органических отходов сельского хозяйства в адсорбенты и засыпные грунты для мусорных полигонов".

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Woumfo D., Kamga R., Figueras F. et al. // Applied Clay Science. 2007. V. 37 (1–2). P. 149.
- Gao Z., Xie W., Hwu J.M., Wells L., Pan W.-P. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2001. V. 64. P. 467.
- Chanra 1 J., Budianto E., Soegijono 1 B. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (509), 2019.
- 4. *Грим Р.Э.* // Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967. 511 с.
- Соколовский П.В., Ресснер Ф., Везенцев А.И. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 10. № 92. С. 1575.

- 6. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. //* Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
- 7. *Тарасевич Ю.И. //* Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.
- Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. // Elsevier, 2006. 1125 p.
- 9. Novaković T., Rozić L., Petrović S. et al. // J. Chem. Eng. 2008. V. 137. № 2. P. 436.
- Комаров В.С., Ратько А.И. Адсорбенты: получение, структура, свойства. Минск: Беларус. навука, 2009. 256 с.
- 11. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука, 1986. 168 с.
- 12. Lawrence F. Drummy, Hilmar Koerner, Karen Farmer et al. // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. № 38. P. 17868.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.21 + 773.432

# СОРБЦИЯ АНИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПОЛИАМФОЛИТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

© 2022 г. В. А. Липин<sup>*a*</sup>, А. Н. Евдокимов<sup>*a*</sup>, В. Г. Алексеев<sup>*b*</sup>, Т. А. Суставова<sup>*a*,\*</sup>, Ю. А. Петрова<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,

Санкт-Петербург, Россия <sup>b</sup> Тверской государственный университет, Тверь, Россия \*e-mail: tatiana.sustavova94@mail.ru Поступила в редакцию 27.05.2021 г. После доработки 27.05.2021 г. Принята к публикации 10.06.2021 г.

Исследована сорбция анионных красителей индигокармина и пиразолонового желтого полиамфолитными гидрогелями на основе гидролизованного полиакриламида, модифицированного алифатическими диаминами. Установлена более высокая сорбционная способность гидрогелей в отношении индигокармина (40–129 мг/г). Показано, что взаимодействие красителей и гидрогелей протекает по механизму физической сорбции (E < 0-4 кДж/моль). Моделирование взаимодействия анионов красителей и макромолекул полиамфолитного гидрогеля на основе этилендиамина методом молекулярной динамики показало возможность образования водородных связей между ними.

Ключевые слова: сорбция красителей, полиамфолитные гидрогели, гидролизованный полиакриламид, индигокармин, пиразолоновый желтый

DOI: 10.31857/S0044453722020157

Присутствие красителей в сточных водах оказывает негативное влияние на экосистему водоемов, препятствуя фотосинтезу растений [1]. Очистка водных растворов от красителей осложняется тем, что они трудно поддаются био- и фоторазложению [2]. Традиционно очистку водных растворов от красителей проводят адсорбцией на угле или анионных/катионных обменниках [3]. Повышение эффективности процесса сорбции является актуальной задачей.

Сложности в проведении сорбции красителей связаны с наличием в очищаемых водных растворах противоположно заряженных частиц и изменениями рН в процессе очистки [4]. Эффективность сорбента в основном зависит от его химической структуры [5]. Поэтому наибольший интерес представляют полиамфолитные гидрогели, которые способны ассоциироваться с красителями различной природы в широком диапазоне значений рН [6, 7].

В работе ставилась цель получения полиамфолитных гидрогелей на основе гидролизованного полиакриламида и различных алифатических диаминов и изучение их сорбционной способности по отношению к анионным красителям.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиамфолитные гидрогели получали взаимодействием частично гидролизованного полиакриламида (степень гидролиза ~60%) и алифатических диаминов — этилендиамина (ЭДА), 1,3-диаминопропана (ПДА), 1,4-диаминобутана (БДА) [8].

Сорбционную способность полиамфолитных гидрогелей исследовали на примере водных растворов индигокармина (ИК) и пиразолонового желтого (ПЖ) с концентрацией 50 мг/л при температуре 25°С по методике [9]. Количество сорбированного/десорбированного красителя определяли спектрофотометрическим методом по концентрации красителя в растворе. Оптическую плотность водных растворов индигокармина до сорбции измеряли при 610 нм, а пиразолонового желтого – при 350 нм.

Десорбцию проводили в 0.01 н. водном растворе NaOH. Известно, что при pH > 11 происходит изменение цвета раствора индигокармина на желтый [10]. В связи с этим оптическую плотность водных растворов после десорбции измеряли при 350 нм. Все измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре UNICO 2100. **Таблица 1.** Сорбционная емкость  $(q_e)$  и десорбция (D) анионных красителей полиамфолитными гидрогелями

Полиамфо-	a 1/2/2	D			
литныи гидрогель	$q_e$ , MI/T	мг/г	%		
	Индиго	кармин			
ЭДА	77.0	12.47	16.2		
ПДА	129	53.54	41.5 21.1		
БДА	40.3	8.71			
	Пиразолоно	вый желтый			
ЭДА	60.3	29.12	48.3		
ПДА	70.40	53.43	75.9		
БДА	61.46	26.49	43.1		

Компьютерное моделирование взаимодействия макромолекул полиамфолитного гидрогеля с анионами красителей было проведено методом молекулярной динамики с использованием программы MacroModel. Модель полиамфолитного гидрогеля, модифицированного этилендиамином, представляла собой олигомер цвиттер-ионного строения, включающий 24 амидные группы, 24 карбоксильные группы, 6 карбоксилатных групп, 6 аммонийных групп. Условия моделирования: force field OPLS3, time step 1.5 fs, simulation time 9 ns, simulation temperature 300 K [11, 12].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбцию и десорбцию рассчитывали по следующим формулам:

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

Таблица 2. Параметры моделей равновесной сорбции

где  $C_e$  и  $C_0$  – равновесная и исходная концентрация красителя в водном растворе соответственно, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса сухой навески полиамфолитного гидрогеля, мг,

$$D = \frac{A_i - A_0}{A_i} \times 100\%,$$

где  $A_i$  — оптическая плотность раствора после десорбции,  $A_0$  — оптическая плотность холостой пробы.

По результатам исследований сорбционной способности было установлено, что полиамфолитные гидрогели на основе ЭДА и ПДА обладают большей сорбционной способностью по отношению к индигокармину по сравнению с азокрасителем (табл. 1), а гидрогель на основе БДА – к пиразолоновому желтому. Более низкие значения сорбции пиразолонового желтого обусловлены увеличением молекулярной массы красителя (ММ<sub>ик</sub> = 466 г/моль, ММ<sub>пж</sub> = 534 г/моль).

Десорбция индигокармина при pH 12 составила 16–42%, а пиразолонового желтого – 43–76%. Эффективность десорбции изменяется, как и в случае сорбции в зависимости от p $K_B$  в гомологическом ряду алифатических диаминов. Наибольшей эффективностью десорбции азокрасителя обладает гидрогель на основе ПДА.

Данные о равновесной сорбции были обработаны по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина—Радушкевича и Темкина. Рассчитанные параметры сорбции приведены в табл. 2.

Параметры  $K_L$ , 1/n,  $K_{DR}$  и *В* рассчитывали как тангенс угла наклона прямой, а  $K_F$  — по пересечению с осью ординат. Константы изотерм рассчитывали по формулам, приведенным в [13].

Сорбция индигокармина хорошо описывается моделью Ленгмюра ( $R^2 > 0.826$ ), в то время как сорбция пиразолонового желтого — моделью Ду-

Полиамфо-	Модель Ленгмюра		Модель Фрейндлиха		Модель Дубинина– Радушкевича			Модель Темкина				
литныи гидрогель	<i>К</i> <sub>L</sub> , л/мг	R <sub>L</sub>	<i>R</i> <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>К</i> <sub>DR</sub> , моль <sup>2</sup> /кДж <sup>2</sup>	Е, кДж/моль	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>В</i> , кДж/моль	<i>А</i> <sub>Т</sub> , л/г	<i>R</i> <sup>2</sup>
Индигокармин												
ЭДА	0.432	0.044	0.826	0.35	0.90	0.650	$8 \times 10^{-7}$	0.790	0.718	24.78	4.30	0.456
ПДА	1.068	0.018	0.995	0.79	0.93	0.982	$3 \times 10^{-7}$	1.290	0.968	51.49	1.68	0.962
БДА	0.078	0.204	0.962	1.13	1.59	0.763	$3 \times 10^{-8}$	4.082	0.863	12.26	4.50	0.794
	I	1	1	I	Π	иразол	оновый желты	IЙ			I I	
ЭДА	0.089	0.183	0.932	1.11	0.89	0.978	$9 \times 10^{-8}$	2.357	0.982	36.30	1.40	0.943
ПДА	0.083	0.194	0.915	1.23	0.90	0.941	$6 \times 10^{-7}$	0.912	0.981	42.90	1.38	0.968
БДА	0.066	0.232	0.903	1.52	0.66	0.967	$4 \times 10^{-8}$	3.535	0.980	37.16	2.80	0.965

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022



Рис. 1. Комплекс олигомера полиамфолитного гидрогеля (светло-серая структура) с пиразолоновым желтым (темносерая структура) по результатам молекулярно-динамического моделирования.

бинина–Радушкевича ( $R^2 > 0.98$ ). Таким образом, при сорбции индигокармина молекулы красителя связываются только с одной функциональной группой полиамфолитных гидрогелей, а основными силами взаимодействия между молекулами пиразолонового желтого и группами гидрогелей являются силы Ван-дер-Ваальса. Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции анионных красителей (E) полиамфолитными гидрогелями по модели Дубинина–Радушкевича (<8 кДж/моль) свидетельствуют о протекании процесса по механизму физической сорбции. Значения безразмерного коэффициента  $R_L$  (0 <  $R_L$  < 1) Ленгмюра указывают на благоприятную сорбцию.

Компьютерное моделирование показало, что анионы пиразолонового желтого способны образовывать водородные связи с полиамфолитным гидрогелем ЭДА (рис. 1). В образовании водородных связей участвуют сульфоновые и карбонильные группы аниона индигокармина, сульфоновые и карбоксильная группы аниона пиразолонового желтого, аммонийные, амидные и карбоксильные группы НРАМ.

Таким образом, во взаимодействии гидрогелей с красителями участвуют не только силы Вандер-Ваальса, согласно рассчитанным значениям *Е* по модели Дубинина—Радушкевича, но и образующиеся водородные связи.

Результаты проведенных исследований показали, что полиамфолитные гидрогели на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов обладают высокой сорбционной способностью по отношению к анионным красителям. Наибольшая эффективность десорбции полученных гидрогелей достигается для пиразолонового желтого (до 75%). Рассчитанные значения кажущейся энергии сорбции показали, что процесс взаимодействия анионных красителей и гидрогелей протекает по механизму физической сорбции. Сорбция индигокармина хорошо описывается моделью Ленгмюра, а азокрасителя – моделью Дубинина-Радушкевича. Результаты моделирования методом молекулярной динамики показали, что во взаимодействии красителя и полиамфолитного гидрогеля участвуют не только силы Ван-дер-Ваальса, но и водородные связи. Полученные полиамфолитные гидрогели на основе гидролизованного полиакриламида и алифатических диаминов могут быть использованы в качестве сорбентов для удаления анионных красителей из водных растворов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaplan M., Kasgoz H.* // Polym. Bull. 2011. V. 67. P. 1153. https://doi.org/10.1007/s00289-011-0444-9

- Конькова Т.В., Рысев А.П., Малькова Ю.О. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. Вып. 1. С. 28. https://doi.org/10.31857/S004445372101012X
- Xu Sh., Wang J., Wu R. et al. // Chem. Eng. J. 2006. V. 117. P. 161. https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.12.012
- 4. Chowdhury M.F., Khandaker S., Sarker F. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. P. 114061. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114061
- 5. *Тарасов А.Е., Родин М.Д., Евдокимов П.П. и др. //* Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 5. С. 62. https://doi.org/10.31857/S0044461821050108
- 6. *Ali I.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5073. https://doi.org/10.1021/cr300133d
- Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Klivenko A.N. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. P. 43784. https://doi.org/10.1002/APP.43784

- 8. Липин В.А., Суставова Т.А., Евдокимов А.Н., Горкина Т.Е. Способ получения полиамфолита. Пат. РФ 2714670 // Б.И. 2020. № 5.
- 9. Липин В.А., Евдокимов А.Н., Суставова Т.А., Петрова Ю.А. // Вестн. ТвГУ. Серия: Химия. 2020. № 4. С. 149. https://doi.org/10.26456/vtchem2020.4.17
- Encyclopedia of Analytical Science / Editors P. Worsfold, A. Townshend, C. Poole. 2<sup>nd</sup> ed. UK: Elsevier, 2005. P. 371–377. https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00271-5.
- 11. *Korth M.* // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 3808. https://doi.org/10.1021/ct100408b
- Hermans J. // Adv. Protein Chem. 2005. V. 72. P. 105. https://doi.org/10.1016/s0065-3233(05)72004-0
- Inyinbora A.A., Adekola F.A., Olatunji G.A. // Water Resour. Ind. 2016. V. 15. P. 14. https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.06.001

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 661.183

# ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО КРИПТОНУ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ КОМПОЗИТА ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ФЕНОЛ-ЛИГНИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

© 2022 г. В. В. Самонин<sup>а,\*</sup>, Е. Д. Хрылова<sup>а</sup>, Е. А. Спиридонова<sup>а</sup>, М. Л. Подвязников<sup>а</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия \*e-mail: samonin@lti-gti.ru Поступила в редакцию 21.06.2021 г. После доработки 01.09.2021 г. Принята к публикации 01.09.2021 г.

Исследована пористая структура гранулированных активированных углей из композита гидролизного лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы, определены объемы характерных типов пор, характеристическая энергия адсорбции и основные технические характеристики. Показана возможность получения микропористых, механически прочных сорбентов на основе отхода 3 класса опасности — гидролизного лигнина при введении в состав исходного сырьевого композита фенол-лигнино-формальдегидной смолы. Установлено, что степень обгара 35% является оптимальной для активных углей из данного вида сырья и позволяет получить сорбент с объемом микропор  $0.36 \text{ см}^3/\text{г}$  и механической прочностью на истирание не менее 82%, что не уступает по сорбционным и техническим характеристикам промышленно выпускаемым активированным углям. Показано, что карбонизат из лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы обладает ярко выраженными молекулярно-ситовыми свойствами, при этом объем пор  $0.30 \text{ см}^3/\text{см}^3$  доступен только для молекул с диаметром не более 0.44 нм. На примере сорбции криптона оценена возможность применения активных углей из лигнина для сорбции радиоактивных благородных газов.

*Ключевые слова:* пористая структура, активированный уголь, лигнин, сорбция **DOI:** 10.31857/S0044453722020236

Благодаря своим физико-химическим свойствам, активированный уголь является уникальным сорбентом, с использованием которого можно решать вопросы химической и биологической безопасности человека и окружающей среды.

В течение последних нескольких лет средний ежегодный прирост мирового потребления активированного угля составлял около 5.5% и по итогам 2019 года составлял порядка 1.85—1.90 млн т. В 2000 году выпуск активированных углей в России не превышал 7 тыс. т/год и только с 2016 года начался заметный рост объемов производства. В 2020 году российскими предприятиями было выпущено 12 059.3 т активированного угля [1]. Отсутствие качественных отечественных активированных углей приводит к проблемам в таких отраслях как газопереработка, гидрометаллургия золота, очистка газовых выбросов АЭС, питьевое водоснабжение, детоксикация почв, противогазовая техника [2].

Для адсорбции газов и паров используют микропористые гранулированные активные угли. С этой целью отечественная промышленность выпускает в настоящее время, как правило, из трех видов сырья, следующие марки газовых и рекуперационных активных углей: АГ-2, СКТ, АР, СКТ-3, АРТ, БАУ (БАУ-А; БАУ-К; БАУ-МФ). Угли АГ-2 (марок А и Б) и АР (марок АР-А, АР-Б, АР-В) получают из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации. Уголь СКТ синтезируют из торфа, а угли СКТ-3 и АРТ (марок АРТ-1 и АРТ-2) – из торфа и каменноугольной пыли методом химической активации, уголь БАУ получают из древесного угля марки А, обработкой его водяным паром при температуре более 800°С. Активные угли для газоочистки характеризуются объемом микропор в пределах 0.24-0.48 см<sup>3</sup>/г при суммарном объеме пор 0.52-1.00 см<sup>3</sup>/г, насыпная плотность их составляет 0.30-0.60 г/см<sup>3</sup>.

Основной объем (80–85%) активированного угля производится из невозобновляемых ресурсов, таких как ископаемые угли, древесина и торф [2, 3]. Одним из эффективных путей структуриро-

вания углеродсодержащих материалов, в том числе и торфа, для получения высокоактивных сорбентов с заданной пористой структурой является метод химической активации. Использование раствора сернистого калия для пропитки торфа и последующей карбонизации, и активации позволяет получать активные угли типа СКТ с объемом микропор 0.35–0.60 см<sup>3</sup>/г, прочностью не менее 60% и высокими сорбционными свойствами, в том числе по отношению к инертным и благородным газам, за счет наличия в структуре материала гетероатома серы [4].

Образующийся в технологическом цикле гидролизного производства путем перколяции серной кислоты через слой древесины лигнин, представляет собой сложную смесь продуктов гидрораспада древесины. литического которая включает в себя измененный лигнин растительной клетчатки, полисахариды, лигногуминовые вещества, неотмытые минеральные и органические кислоты (преимущественно серная, муравьиная, уксусная) и зольные элементы [5]. По своему химическому составу лигнин является перспективным материалом для получения активных углей. На свалках гидролизных предприятий находится более 2 млн тонн гидролизного лигнина [6]. Таким образом, в силу экологической опасности и многотоннажности лигниновых отходов, использование их в качестве сырья для получения качественных активированных углей также весьма актуально.

Несмотря на ряд ценных достоинств лигнина, таких как возможность грануляции без связующего и дешевизну, активированные угли на его основе имеют большой объем макропор и низкую механическую прочность. Введение в состав лигнина специфических связующих, например, фенол-лигнино-формальдегидной смолы, позволит увеличить прочность адсорбентов, снизить объем крупных пор и повысить объем микропор. Целью данной работы является изучение пористой структуры и сорбционных свойств активного угля, получаемого из композита лигнина и феноллигнино-формальдегидной смолы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали углеродные сорбенты из композита гидролизного лигнина и фенол-лигниноформальдегидной смолы.

В качестве сырья для получения активированных углей использовали гидролизный лигнин ЗАО "Петроспирт" (территория Ленинградского гидролизного завода) и фенол-лигнино-формальдегидную смолу ФЛА-4 ОАО "ВНИИБ".

Лигнин, после помола до фракции менее 160 мкм, смешивали с водой или водным раствором фенол-лигнино-формальдегидной смолы и формовали на шнек-грануляторе. В смешанных образцах содержание смолы составляло 60 мас. %, что позволяло обеспечить достаточную прочность получаемого активированного угля. Сформованные гранулы подвергали карбонизации при температуре (650–700)°С и последующей активации при температуре (800–850)°С.

Качество полученных сорбентов оценивалось по методикам, принятым для аттестации активированных углей.

Насыпная плотность определялась в соответствии с ASTM D 2854; зольность в соответствии с ASTM D 2866. прочность на истирание в соответствии с ASTM D 3802, кажущаяся плотность – волюмометрии. методом пикнометрическая плотность пикнометрическим методом с использованием в качестве пикнометрической жидкости бензола и четыреххлористого углерода. Параметры микропористой структуры рассчитывались из изотермы адсорбции бензола, определенной адсорбционно-вакуумным методом. Для определения предельного объема сорбционного пространства использовали эксикаторный метод. Адсорбция криптона определялась в замкнутой циркуляционной установке методом меченых атомов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведено сравнение результатов исследования пористой и микропористой структуры и технических характеристик гранулированных активированных углей из композита гидролизного лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы полученных при различной степени обгара.

Зависимость технических характеристик полученных адсорбентов от степени обгара представлена в табл. 1.

Представленные в табл. 1 результаты показывают, что карбонизат смешанного образца имеет большую кажущуюся плотность по сравнению с карбонизатом образца из лигнина, что дает основание предположить, потенциальную возможность развития микропористости в процессе дальнейшей активации.

С ростом обгара пикнометрическая плотность всех образцов возрастает, причем если при обгаре  $(15 \pm 2)\%$  еще не весь объем пор доступен для четыреххлористого углерода, то при обгаре  $(35 \pm 2)\%$  пикнометрические плотности, определенные по бензолу и четыреххлористому углероду практически совпадают и соответствуют значениям для активированных углей. Это позволяет утверждать, что при степени обгара  $(35 \pm 2)\%$  достигнута достаточная полнота формирования углеродного скелета адсорбента.

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что увеличение степени обгара приводит к снижению механической прочности образцов,

#### САМОНИН и др.

a %	Образец	$\Lambda = \sqrt{2\pi r^3}$	$S = 1/21 x^3$	ρ, Γ	/см <sup>3</sup>	A %	Н, %
0,70	(исходное сырье)	$\Delta$ , I/CM	0, 1/CM	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CCl <sub>4</sub>	Л, 70	
) (карбонизат)	Лигнин	0.35	0.66	1.86	1.47	5	89
	ФЛА-4	0.53	1.15	1.59	1.50	1	99
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.51	1.04	1.64	1.55	3	99
$15 \pm 2$	Лигнин	0.29	0.56	1.82	1.61	6	85
	ФЛА-4	0.44	0.90	1.67	1.62	3	99
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.45	0.91	1.70	1.60	4	98
$25 \pm 2$	Лигнин	0.28	0.51	1.92	1.71	8	80
	ФЛА-4	0.42	0.85	1.69	1.64	3	98
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.39	0.80	1.79	1.65	5	97
$35\pm2$	Лигнин	0.25	0.46	1.97	1.82	9	75
	ФЛА-4	0.39	0.72	1.78	1.71	3	97
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.36	0.69	1.92	1.89	7	96

Таблица 1. Зависимость технических характеристик углеродных адсорбентов от степени обгара

Обозначения:  $\alpha$  – степень обгара,  $\Delta$  – насыпная плотность,  $\delta$  – кажущаяся плотность,  $\rho$  – пикнометрическая плотность, A – зольность, H – прочность.

Таблица 2. Параметры пористой структуры активированных углей

α, %	Образец	$V_{\Sigma}$ , cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	$V_{\rm Ma}, {\rm cm}^3/{\rm cm}^3$	$V_{\rm me},  {\rm cm}^3/{\rm cm}^3$	$V_{_{\rm MH}},  {\rm cm}^3/{\rm cm}^3$
$15 \pm 2$	Лигнин	0.69	0.49	0.10	0.09
	ФЛА-4	0.46	0.24	0.08	0.14
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.47	0.18	0.09	0.19
$25 \pm 2$	Лигнин	0.73	0.50	0.09	0.10
	ФЛА-4	0.53	0.31	0.08	0.15
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.55	0.24	0.10	0.23
$35 \pm 2$	Лигнин	0.76	0.56	0.09	0.11
	ФЛА-4	0.60	0.32	0.09	0.19
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.64	0.28	0.11	0.25

Обозначения: α – степень обгара, V<sub>Σ</sub> – суммарный объем пор, V<sub>ма</sub> – объем макропор, V<sub>ме</sub> – объем мезопор, V<sub>ми</sub> – объем микропор.

для образца из лигнина механическая прочность с увеличением обгара снижается на 20% и составляет 55%, вследствие чего, использование такого угля в динамических процессах адсорбции практически невозможно. Введение в состав исходного сырья фенол-лигнино-формальдегидной смолы приводит к уплотнению материала и увеличению его механической прочности, которая соответствует требованиям к высокопрочным промышленным активированным углям.

В некоторых областях использования активных углей, например, для очистки воды, особые требования предъявляются к зольности материала. Введение в состав низкозольной фенол-лигнино-формальдегидной смолы (зольность которой составляет 1%) позволяет снизить зольность активированных лигниновых углей на 20%. В работе изучены параметры пористой структуры, полученных активированных углей (табл. 2).

Как показывают результаты исследования пористой структуры полученных материалов, для активированных углей из лигнина, характерно наличие значительного объема макропор, который увеличивается с увеличением обгара, что приводит к снижению механической прочности. В то же время, увеличение степени обгара для образцов из лигнина не приводит к увеличению объема микропор. Введение же фенол-лигниноформальдегидной смолы в исходный лигнин сопровождается проникновением смолы в пространство между частичками лигнина и в структуру лигнина, с образованием более плотного композиционного углеродсодержащего сырьевого материала, что ведет к значительному снижению

α, %	Образец	$W_0,  { m cm}^3/{ m cm}^3$	Е, кДж/моль	$\overline{X}$ , нм
$15 \pm 2$	Лигнин	0.11	22	0.55
	ФЛА-4	0.14	21	0.56
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.22	21	0.56
$25\pm2$	Лигнин	0.11	21	0.58
	ФЛА-4	0.15	20	0.59
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.23	20	0.59
$35 \pm 2$	Лигнин	0.13	20	0.60
	ФЛА-4	0.20	20	0.61
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.25	19	0.64

Таблица 3. Параметры микропористой структуры активированных углей

Обозначения:  $\alpha$  – степень обгара,  $W_0$  – предельный объем адсорбционного пространства, E – характеристическая энергия адсорбции,  $\overline{X}$  – полуширина микропор.

доли макропор и увеличению доли микропор в пористой структуре полученных смешанных образцов углеродных адсорбентов. В процессе активации происходит постепенное выгорание фрагментов структуры исходных углеродсодержащих сырьевых материалов, имеющих различную термическую устойчивость и реакционно-способность. Уголь из лигнина получается (активируется) на более ранних стадиях, чем уголь из смолы (раскрытие пор происходит уже при степени обгара 15%). В смешанном образце в процессе активирования "смоляная" составляющая вносит свой определяющий вклад в развитие пористой и, особенно, микропористой структуры получаемого углеродного адсорбента. При этом объем микропор углеродного адсорбента из смешанного сырья превышает аналогичную характеристику как угля из лигнина, так и угля из фенол-лигнино-формальдегидной смолы.

На основании изотерм адсорбции паров бензола проведен расчет параметров микропористой структуры полученных активированных углей (табл. 3).

Как показывают результаты исследования параметров микропористой структуры, при увеличении степени обгара, наряду с ростом предельного объема сорбционного пространства, происходит некоторое увеличение размера микропор и снижение характеристической энергии адсорбции, рассчитанной по уравнению ТОЗМ М.М. Дубинина, величина которой снижается от 21 до 19 кДж/моль для образца из смешанного сырья при увеличении обгара от 15 до 35%.

В табл. 4 представлены результаты определения предельного объема сорбционного пространства по адсорбатам с различным критическим диаметром молекул.

Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что с ростом степени обгара развивается как объем, так и размер микропор, что дает возможность достижения контролируемой оптимальной степени обгара. Результатом введения в состав сорбента фенол-лигнино-формальдегидной смолы является увеличение при прогрессирующей активации объема и размера мелких пор, недоступных для сравнительно крупных молекул бензола – изооктана – четыреххлористого углерода, что наглядно видно из сопоставления предельных объемов сорбционного пространства. При увеличении степени обгара с 25 до 35% предельный объем сорбционного пространства практически не изменяется, при этом доля пор с размером более 0.69 нм повышается с 61 до 84%.

Карбонизованный смешанный образец, в отличие от образцов из лигнина и фенол-лигниноформальдегидной смолы, обладает ярко выраженным молекулярно-ситовым эффектом и объем пор 0.30 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> доступен только для молекул с диаметром 0.44 нм. При этом для молекулы четыреххлористого углерода доступен только объем пор 0.04 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Проведение активации материала до обгара 35% способствует к практически выравниванию объемов пор доступных для молекул с различным критическим диаметром. Например, для молекул метанола (0.44 нм) доступный объем пор для активного угля из смешанного сырья составляет 0.43 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>, а для молекул ноктана (0.49 нм) и вплоть до четыреххлористого углерода (0.69 нм) 0.36-0.38 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>, что является близкими величинами.

Активированный уголь из лигнина и феноллигнино-формальдегидной смолы, при высокой механической прочности, по параметрам пористой структуры не уступает промышленным углям, используемым для очистки газов и паров, и адсорбции из жидкой фазы (табл. 5).

Таким образом, по результатам исследований установлено, что введение фенол-лигнино-формальдегидной смолы в лигнин на стадии смеше-

Степень		$W_{\rm s},{ m cm^3/cm^3}$						
обгара, %	Образец	СН <sub>3</sub> ОН 0.44 нм	<i>н</i> -октан 0.49 нм	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub> 0.58 нм	изооктан 0.67 нм	ССl <sub>4</sub> 0.69 нм		
0 (карбонизат)	Лигнин	0.12	0.12	0.08	0.04	0.03		
	ФЛА-4	0.23	0.20	0.16	0.11	0.08		
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.30	0.07	0.07	0.07	0.04		
$15 \pm 2$	Лигнин	0.19	0.18	0.19	0.17	0.13		
	ФЛА-4	0.24	0.24	0.22	0.18	0.13		
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.36	0.28	0.28	0.28	0.23		
$25 \pm 2$	Лигнин	0.31	0.20	0.19	0.19	0.16		
	ФЛА-4	0.25	0.25	0.23	0.19	0.14		
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.41	0.40	0.31	0.27	0.25		
$35\pm2$	Лигнин	0.41	0.20	0.20	0.21	0.19		
	ФЛА-4	0.32	0.30	0.28	0.23	0.19		
	Лигнин + 60% ФЛА-4	0.43	0.38	0.36	0.37	0.36		

Таблица 4. Предельные объемы сорбционного пространства по различным адсорбатам (указан критический размер молекул сорбатов [7])

Обозначения:  $\alpha$  – степень обгара,  $W_s$  – предельный объем сорбционного пространства.

Таблица 5. Характеристики активных углей

Образец	$V_{\rm Ma},{ m cm}^3/{ m r}$	$V_{\rm Me},{\rm cm}^3/\Gamma$	$V_{_{\rm MH}}$ , см <sup>3</sup> /г	П, %
Лигнин + 60% ФЛА-4	0.41	0.16	0.36	82
(обгар 35%)				
БАУ-А*	0.35-1.45	0.08-0.10	0.22-0.25	не менее 60
АДГ-ІІ	0.13-0.25	0.03-0.12	0.50-0.85	не менее 75
CKT-3	0.25-0.32	0.06-0.09	0.37-0.46	не менее 71
АЦБ-1	0.17-0.19	0.16-0.26	0.42-0.47	не менее 75

Обозначения:  $V_{\rm Ma}$  – объем макропор,  $V_{\rm Me}$  – объем мезопор,  $V_{\rm Mu}$  – объем микропор,  $\Pi$  – механическая прочность при истирании. Звездочкой отмечены значения характеристик промышленных активных углей [8].

ния, позволяет получать активированные угли с объемом микропор 0.36 см<sup>3</sup>/г и механической прочностью на истирание не менее 82%. Установлено, что степень обгара 35% является оптимальной для активных углей из данного вида сырья. Карбонизат из лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы обладает ярко выраженным молекулярно-ситовым эффектом, при этом объем пор 0.30 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> доступен только для молекул с диаметром 0.44 нм. Полученный активированный уголь по параметрам пористой структуры не уступает промышленным российским углям, превышая их по механической прочности на истирание в 1.1-1.7 раза.

Одним из направлений использования активированных углей является очистка радиоактивных инертных газов, образующихся при делении топлива. Один из способов повышения сорбции благородных газов, снижение температуры отходящих газов и охлаждение сорбента. В работе исследована возможность применения активированных углей на основе лигнина и фенол-лигнино-формальдегидной смолы для очистки от радиоактивных благородных газов в широком диапазоне температур. Коэффициенты адсорбции криптона, численно равные объему сухого воздуха, полностью очищаемого от криптона в статических условиях, приведены в табл. 6. В качестве эталона для сравнительной оценки сорбционных свойств по благородным газам использовали активированный уголь типа СКТ-3, который является одним из лучших российских углеродных адсорбентов для этой цели.

Как показали проведенные исследования, адсорбция криптона образцом, полученным из смешанного сырья (лигнин + 60% ФЛА-4) выше, чем на угле СКТ-3 во всем интервале температур. Можно предположить, что высокая сорбционная способность по криптону (молекуле с размером

Таблица 6. Коэффициенты адсорбции криптона

α %	Образен	$\Gamma_{\rm Kr},{\rm cm}^3/{\rm cm}^3$						
0,70	o opusod	+20°C	0°C	-20°C	-40°C	-60°C		
0 (карбонизат)	Лигнин	23	35	56	99	193		
	Лигнин + 60% ФЛА-4	14.5	18	25	35	52.5		
$15 \pm 2$	Лигнин	42	58	85	135	235		
	Лигнин + 60% ФЛА-4	58	83	118	186	312		
$25\pm2$	Лигнин	49	68	98	152	262		
	Лигнин + 60% ФЛА-4	89	116	158	229	347		
$35\pm2$	Лигнин	56	77	111	176	287		
	Лигнин + 60% ФЛА-4	105	135	178	246	363		
	CKT-3	36	52	81	162	332		

Обозначения: α – степень обгара, Г<sub>Кг</sub> – коэффициент адсорбции криптона.

0.39 нм), у образца из смешанного сырья высока вследствие наличия значительного объема пор с малым размером (d = 0.44 нм), определенным по метанолу (табл. 4). Значительная сорбционная способность по плохосорбирующемуся благородному газу криптону как активным углем СКТ-3, так и образцом, полученным из смешанного сырья (лигнин + 60% ФЛА-4) обусловлена наличием в составе углей гетероатома серы, который в большой степени повышает дисперсионное взаимодействие адсорбента с молекулами криптона. Присутствие остаточного количества серы в образцах обусловлено технологией их получения. Для углей серии СКТ (сернисто-калиевые торфяные) характерно внесение серы на стадии формирования углей, а для получаемого в данной работе образца, сера находится в исходном лигнине, который образуется при перколяции серной кислоты через слой измельченной древесины. Отмывка образцов не приводит к абсолютному удалению серы из адсорбентов, вследствие чего присутствующий в угле гетероатом серы усиливает сорбционные свойства поглотителей. Особенность внедрения серы в структуру материала и ее состояние в адсорбенте во многом определяют сорбционные характеристики активного угля. Как видно из табл. 6, при температуре 20°С различие в сорбционной способности углей значительно, вероятно за счет различного состояния серы в угле вследствие различных приемов ее введения в адсорбент. При снижении температуры до -60°С эта избирательность утрачивается, вследствие определяющего влияния при данных условиях дисперсионного взаимодействия, обусловленного размерным фактором.

Как показали проведенные исследования, адсорбционная способность полученных активных углей по криптону во всем интервале температур превышает сорбционную емкость угля СКТ-3.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Обзор рынка активированного (активного) угля в России, СНГ и мире (10 издание). http://www.infomine.ru/files/catalog/169/file\_169\_e ng.pdf(дата обращения 07.06.2021).
- 2. *Мухин В.М.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 3. С. 309. https://doi.org/10.15372/KhUR20160305
- Бамбалов Н.Н. // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 6. Bambalov N.N. // Solid Fuel Chemistry. 2012. Vol. 46. № 5. Р. 282. https://doi.org/10.3103/S0361521912050023
- Мухин В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ, 2012. 305 с. ISBN 9785723709058.
- 5. Болтовский В.С. // Тр. БГТУ. 2014. № 4 (168). С. 105.
- Цветков М.В. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 7. С. 988. DOI . *Tsvetkov M.V.* Rus. J. of Applied Chemistry. 2018. V.91. № 7. Р. 1129. DOI https://doi.org/10.1134/S1070427218070108. https://doi.org/10.1134/S0044461818070095
- 7. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 593 с.
- Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть I – СПб: "Мир и Семья", 2002. 988 с.

275

# \_\_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 621.039.33

# РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ БОРА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. П. И. Иванов<sup>*a*</sup>, А. В. Хорошилов<sup>*a*,\*</sup>

<sup>а</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия \*e-mail: avkhor@inbox.ru Поступила в редакцию 05.08.2021 г.

После доработки 25.08.2021 г. Принята к публикации 26.08.2021 г.

Исследованы фазовое и изотопное равновесия двухфазной системы "водный раствор борной и винной кислот – три-*н*-октиламин в *о*-ксилоле" при температуре 295 ± 2 К. Показано, что при концентрации винной кислоты в водном растворе и три-*н*-октиламина в органической фазе по 0.5 М изменение исходного содержания борной кислоты в водной фазе в интервале 0.070–0.75 М приводит к уменьшению коэффициента распределения бора (*D*) от 120 ± 21 до 1.9 ± 0.1. Одновременно показано, что исследуемая система характеризуется относительно высокими значениями однократного изотопного эффекта ( $\epsilon$ ), лежащими в интервале от 0.0180 ± 0.0035 до 0.033 ± 0.0035 при концентрации H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.3–0.75 M, соизмеримыми со значениями  $\epsilon$ для наиболее эффективных промышленных технологий, таких как химобменная ректификация BF<sub>3</sub> · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O ( $\epsilon$  = 0.016) и химический изотопный обмен в анизольном способе ( $\epsilon$  = 0.024–0.030).

*Ключевые слова:* изотопы бора, химический изотопный обмен, коэффициент распределения, однократный изотопный эффект, коэффициент обогащения изотопов бора **DOI:** 10.31857/S004445372202011X

Производство стабильных изотопов бора <sup>10</sup>В и <sup>11</sup>В базируется на технологиях с применением галогенидов бора, а точнее – трифторида бора BF<sub>3</sub>. Это низкотемпературная ректификация BF<sub>3</sub> [1, 2], химобменная ректификация молекулярного комплекса трифторида бора с диметиловым эфиром BF<sub>3</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O [3, 4] и химический изотопный обмен между газообразным BF<sub>3</sub> и его комплексным соединением с метилфениловым эфиром (анизолом) [5-7]. При этом в лабораториях разных стран мира активно идут исследования, направленные на совершенствование указанных технологий [8-14], переработку <sup>10</sup>В в востребованные химические формы [15], а также разработку иных способов разделения [16–19], включая физические [18, 19].

В качестве альтернативного процесса разделения изотопов бора возможен химический обмен между борной (ортоборной) кислотой в виде ее водного раствора и анионом  $B(OH)_4^-$  в анионите (процесс ионного обмена) [20–23]. К сожалению, такой способ основан на химическом обращении потоков фаз и из-за большого расхода реагентов (NaOH, HCl) не может рассматриваться как экономически конкурентоспособный. Иной вариант ионного обмена – исследуемая в последние годы ионообменная хроматография [24–28], в том числе ВЭЖХ [27]. Несмотря на экологическую привлекательность вариантов ионного обмена с участием борной кислоты, необходимость применения твердой фазы имеет существенный недостаток — малую пропускную способность по рабочему веществу и, соответственно, малую производительность.

Преодоление указанных недостатков достигается использованием химического изотопного обмена в системе жидкость-жидкость, когда одна фаза представляет собой водный раствор Н<sub>3-</sub> BO<sub>3</sub>, а вторая — ее раствор в органическом растворителе или соединение с дополнительным веществом неводном растворителе. Первое в сообшение о таком способе было опубликовано в 1960 г. по результатам изучения системы "водный раствор Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> – изоамиловый спирт", для которой однократный изотопный эффект составил  $\alpha = 1.0027$  [29]. Близкие значения коэффициента разделения изотопов бора ( $\alpha = 1.005 - 1.007$ ) были получены в ходе изучения системы "Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> в воде – трибутилфосфат" [30], отнесенные авторами работы к фазовому изотопному эффекту.

Более высокие значения коэффициента разделения измерены для ряда систем жидкость—жидкость, когда органическая фаза представляла собой вторичные амины — диэтил-, дипропил- и



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента распределения *D* бора (в виде борной кислоты) в системе "водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *о*-ксилоле" от концентрации ТОА в органической фазе.

дибутиламин [31]. Уровень значений  $\alpha$  в указанных системах оказался довольно высок и составил 1.020—1.028, соответствуя процессам химического изотопного обмена. При этом, как отмечают авторы [31], было обнаружено изменение направления концентрирования изотопа <sup>10</sup>B, когда он, в отличие от ранее указанных систем, концентрировался в водной фазе.

Предлагаемая работа посвящена продолжению изучения химического изотопного обмена бора между борной кислотой в водном растворе и ее соединением в органической фазе. Цель работы – определение коэффициента разделения изотопов бора и исследование распределения борной кислоты между фазами при использовании раствора три-*н*-октиламина (ТОА) в *о*-ксилоле.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы борной кислоты готовили гравиметрическим методом из сухой H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> квалификации "х.ч.", измеряя навеску кислоты на электронных весах "Vibra AJH-420 CE" ("Shinko Denshi", Япония) с точностью  $1 \times 10^{-3}$  г и растворяя борную кислоту в свежеприготовленной дистиллированной воде. Аналогичным образом в водный раствор вводили транспортный агент – винную кислоту (рацемическая смесь D- и L-изомеров квалификации "ч.д.а.") – для переноса Н<sub>3-</sub> ВО<sub>3</sub> в органическую фазу. Последнюю готовили объемным методом, растворяя три-н-октиламин (ТОА) квалификации "ч" в о-ксилоле квалификации "ч.д.а.". Приготовленные растворы приводили в контакт при комнатной температуре (295  $\pm$  $\pm 2$  K), интенсивно перемешивали до образования эмульсии и выдерживали до полного расслоения фаз (время контактирования составляло 24 ч). По окончанию времени контактирования фазы разделяли в делительной воронке и отбирали пробы каждой из фаз для дальнейшего определения количественного содержания бора и его изотопного анализа.

Определение концентрации бора выполняли спектрофотометрическим методом на двухлучевом сканирующем спектрометре УФ-Вид-диапазона GBC Cintra 303 (Cintra; Австралия) по методике [32], а изотопный состав измеряли относительно стандарта "SRM 951" (NBS; США) на масс-спектрометре аргоновой индуктивно связанной плазмы "XSeries 2" ("Thermo Scientific", США) в режиме peak jumping с использованием методики [33]. Для исходной и равновесной водных фаз значение рН измеряли рН-метром "Анион 4100" ("Инфраспак-Аналит"; РФ) с комбинированным рН-электродом "ЭСК-10601/7" и дат-"ДТ 1" чиком температуры в режиме автоматической температурной коррекции.

Для выбора концентрации амина в *о*-ксилоле изучали распределение борной кислоты в исследуемой системе (рис. 1). Согласно результатов выполненных экспериментов, в дальнейших исследованиях концентрация ТОА в *о*-ксилоле составила 0.5 М.

Результаты изучения фазового равновесия в системе "водный раствор борной и винной кислот — ТОА в *о*-ксилоле" при соотношении объемов фаз O: B = 1:1 и варьировании исходной концентрации  $H_3BO_3$  представлены в табл. 1 как средние значения трех серий экспериментов. Полученные значения концентрации борной кислоты в равновесных водной и органической фазах описываются уравнением:

$$C_{\rm opr}^* = 0.0726 \ln C_{\rm BOI}^* + 0.6324 \tag{1}$$

(с коэффициентом корреляции r = 0.9296) и в исследованном диапазоне равновесных концентраций свидетельствуют о возможном образовании ассоциатов в органической фазе и достижении ее насыщения бором (борной кислотой). Кроме того, как следует из табл. 1, значения коэффициента распределения бора во всем исследованном интервале равновесных концентраций D > 1, что при разделении изотопов бора должно позволить использовать меньший объем органической фазы по сравнению с объемом водной. Так, например, при наибольшем значении исходной концентрации  $H_3BO_3$  в водном растворе  $C^*_{\text{вод}} = 0.75 \pm 0.01$  M, практически равной растворимости борной кислоты в воде при комнатной температуре, коэффициент распределения бора близок к двум (D = $= 1.9 \pm 0.1$ ) и более чем на порядок величины превосходит наибольшие значения D, характерные для ранее изученных систем с вторичными аминами [31].

Результаты изотопного анализа бора в равновесных водной и органической фазах на примере рассматриваемой системы с исходными концентрациями  $H_3BO_3$  в водной фазе, равными 0.3, 0.5 и 0.75 M, выраженные в виде изотопных отноше-

Исходна фа	я водная 13а	Равної водная	зесная 1 фаза	Равновесная органическая фаза	D
$C_{\scriptscriptstyle \mathrm{BOJ}}^0,\mathrm{M}$	$\mathrm{pH}\pm0.05$	<i>С</i> <sub>вод</sub> , М	$\mathrm{pH}\pm0.05$	$C^*_{ m opr}$ , M	
$0.0700 \pm 0.0010$	1.30	$0.00058 \pm 0.00010$	1.87	$0.069658 \pm 0.000075$	$(12.0 \pm 2.1) \times 10$
$0.1500 \pm 0.0021$	1.11	$0.0026 \pm 0.0013$	2.00	$0.1479 \pm 0.0013$	$(5.7 \pm 2.8) \times 10$
$0.3000 \pm 0.0042$	0.98	$0.0055 \pm 0.0032$	2.12	$0.296\pm0.018$	$(5.3 \pm 2.4) \times 10$
$0.4000 \pm 0.0056$	0.94	$0.0138 \pm 0.0027$	2.22	$0.3877 \pm 0.0027$	$28.1\pm5.5$
$0.5000 \pm 0.0071$	0.91	$0.058\pm0.012$	2.32	$0.444\pm0.012$	$7.6 \pm 1.6$
$0.6000 \pm 0.0085$	0.85	$0.1258 \pm 0.0091$	2.32	$0.4761 \pm 0.0091$	$3.78\pm0.34$
$0.750\pm0.011$	0.81	$0.263\pm0.013$	2.23	$0.490\pm0.013$	$1.87\pm0.10$

**Таблица 1.** Фазовые характеристики двухфазной системы "водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *о*ксилоле" при концентрации 0.5 М ТОА в *о*-ксилоле

**Таблица 2.** Результаты изотопного анализа бора в двухфазной системе "водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *о*-ксилоле" при концентрации ТОА в *о*-ксилоле 0.5 М

$C_{\scriptscriptstyle  m BOJ}^0,{ m M}$	$R^*_{\scriptscriptstyle m BOJ}$	[ <sup>10</sup> В] <sub>вод</sub> , ат. %	$R^*_{ m opr}$	[ <sup>10</sup> В]* <sub>орг</sub> , ат. %
$0.3000 \pm 0.0042$	$4.1504 \pm 0.0098$	$19.416 \pm 0.046$	$4.077\pm0.011$	$19.697 \pm 0.051$
$0.5000 \pm 0.0071$	$4.1636 \pm 0.0098$	$19.366\pm0.046$	$4.062\pm0.011$	$19.756 \pm 0.051$
$0.750\pm0.011$	$4.1627 \pm 0.0097$	$19.370\pm0.045$	$4.027\pm0.010$	$19.894\pm0.051$

ний  $R = [{}^{11}B]/[{}^{10}B]$  и концентраций изотопа  ${}^{10}B$ , представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что изотоп <sup>10</sup>В концентрируется в органической фазе, причем, чем выше концентрация борной кислоты в исходном водном растворе, тем больше разность между концентрациями изотопа <sup>10</sup>В в равновесных органической и водной фазах.

Результаты определения коэффициента обогащения изотопов бора в исследуемой системе

$$\varepsilon = \alpha - 1, \tag{2}$$



**Рис. 2.** Коэффициент обогащения изотопов бора в системе "водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *о*-ксилоле" в зависимости от исходной концентрации  $H_3BO_3$  в водной фазе  $C_{Bod}^0$ .

где α — однократный коэффициент разделения изотопов бора, представляющий собой отношение изотопных отношений для равновесных водной и органической фаз

$$\alpha = R_{\text{BOJ}}^* / R_{\text{OPF}}^* = [{}^{^{10}}\text{B}]_{\text{OPF}} (100 - (3) + [{}^{^{10}}\text{B}]_{\text{BOJ}}) / \{[{}^{^{10}}\text{B}]_{\text{BOJ}} (100 - [{}^{^{10}}\text{B}]_{\text{BOJ}})\},$$

представлены на рис. 2 и 3, первый из которых отражает влияние на є исходной концентрации борной кислоты в водной фазе  $C_{\text{вод}}^0$ , а второй — коэффициента распределения бора *D*.

Как видно из представленных результатов, изотопный обмен в системе "водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *о*-ксилоле" ха-



**Рис. 3.** Коэффициент обогащения изотопов бора в системе "водный раствор борной и винной кислот – ТОА в *о*-ксилоле" в зависимости от коэффициента распределения бора (борной кислоты) *D*.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

рактеризуется относительно высокими значениями однократного изотопного эффекта, лежащими в интервале є от 0.0180  $\pm$  0.0035 до 0.0330  $\pm$  $\pm$  0.0035, что соизмеримо со значениями є для наиболее эффективных промышленных технологий, а именно, є = 0.016 для условий химобменной ректификации комплексного соединения трифторида бора с диметиловым эфиром BF<sub>3</sub> · (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O [3, 4] или є = 0.024 в анизольном способе химического обмена при температуре 323 К [5–7]. При этом коэффициент обогащения изотопов бора линейно возрастает с увеличением исходной концентрации H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, что аппроксимируется выражением

$$\varepsilon = 0.0351C_{\text{BOU}}^0 + 0.0075 \tag{4}$$

с высоким значением коэффициента корреляции r = 0.9999, а зависимость  $\varepsilon$  от коэффициента распределения носит степенной характер

$$\varepsilon = 0.03752 D^{-0.187} \tag{5}$$

при *r* = 0.9981.

В наиболее интересной с практической точки зрения области концентраций борной кислоты  $(C_{\text{вод}}^0 \approx 0.75 \text{ M})$  и, соответственно, значений коэффициента распределения бора  $(D \approx 1.9 \pm 0.1)$ , однократный коэффициент разделения изотопов этого элемента стремится к  $\alpha = 1 + \varepsilon = 1.03$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение винной кислоты (ВК) в исходный водный раствор H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> позволило существенно увеличить коэффициент распределения бора в исследуемой системе по сравнению с результатами без применения ВК [34]. Введение такой добавки, представляющей собой оксикарбоновую кислоту, приводит к ее взаимодействию с борной кислотой с образованием комплексного соединения в виде тетраэдра с центральным атомом бора:



и далее к образованию комплексной соли три-*н*октиламмония (аминокомплекса) в органической фазе. Изотопный обмен в рассматриваемом случае протекает по реакции

$${}^{10}B(OH)_3 + R_3NH \begin{bmatrix} \overrightarrow{O}, \overrightarrow{O^-} \\ \cdots & \overrightarrow{IB} \\ \overrightarrow{O} & \overrightarrow{O^-} \end{bmatrix} \Longrightarrow {}^{11}B(OH)_3 + R_3NH \begin{bmatrix} \overrightarrow{O}, \overrightarrow{O^-} \\ \cdots & \overrightarrow{IB} \\ \overrightarrow{O} & \overrightarrow{O^-} \end{bmatrix}$$
(7)

с концентрированием  $^{10}$ В в органической фазе, как и в большинстве реакций изотопного обмена [1— 7]. Относительно высокие значения однократного изотопного эффекта объясняются различным состоянием атома бора в обменивающихся соединениях, т.е. его трех- и четырехкоординированным состояниями. При этом теоретическое рассмотрение соответствующего изотопного эффекта в виде константы равновесия  $K_{10-11}$  обменной реакции

выполненное применительно к ионообменным процессам [22], привело к весьма близким по уровню значениям изотопного эффекта. Так, в интервале температур 288.1–313.1 К расчетные значения константы равновесия реакции (6) составили 1.0199–1.0187 соответственно, а при 298.1 К значение  $K_{10-11}$  оказалось равным 1.0194.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nettley P.T., Cartwright D.K., Kronberger H. // Int. Symp. on Isotope Separation. Amsterdam: North-Holl. Pub. Co., 1958. P. 385–407.
- 2. Амирханова И.Б., Асатиани П.Я., Борисов А.В. и др. // Атомная энергия. 1967. Т. 23. № 4. С. 336.
- Conn A.L., Wolf J.E. // Ind. Eng. Chem. 1958. V. 50. № 9. P. 1231.
- 4. Бондаренко Б.Р., Власенко В.А., Гвердиители И.Г. и др. // Isotopenpraxis. 1967. V. 3. № 3. Р. 97.
- 5. Панченков Г.М., Моисеев В.Д., Макаров А.В. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 112. № 4. С. 659.
- Palko A.A. // Ind. Eng. Chem. 1959, V. 51. № 2. P. 121–124.

- Волощук А.М., Джижийшвили Ш.И., Катальников С.Г. и др. // Производство изотопов: Сб. статей. М.: Атомиздат, 1973. С. 443.
- 8. *Katalnikov S.G., Ivanov V.A.* // Separation Science and Technology. 2001. V. 36. № 8&9. P. 1737.
- Khoroshilov A.V., Sizov A.P. / 7<sup>th</sup> International Conference on Isotopes. 4–8 September, 2011, Moscow. The Collection of Abstracts, 2011. P. 46.
- Хорошилов А.В., Сизов А.П., Мошняга А.В. // Перспективные материалы. Спец. вып. № 14. 2013. С. 395.
- 11. Abdollahi M., Ahmadi S.J. // Chemical Engineering and Processing, 2014. V. 76. P. 26.
- 12. *Huang Y., Cheng S., Xu J., Zhang W. //* The Second SREE Conference on Chemical Engineering. Procedia Engineering . 2011. V. 18. P. 151.
- 13. *Wu X., Bai P., Guo X., He N. //* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2014. V. 300. P. 897.
- Zhou F., Zhang J., Fu T., Bai P., Guo X. // Ibid. 2018. V. 316. P. 587.
- 15. *Hu X., Zeng J., Xiao N., Hu S.* // Nuclear Science and Technology, 2018. V. 6. № 2. P. 35.
- Ownby P.D. // Journal of Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 466.
- Хорошилов А.В., Степанов А.В., Лизунов А.В., Зернова Е.В. // Перспективные материалы. Спец. вып. № 8. 2010. С. 258.
- 18. Токманцев В.И., Палкин В.А. // Атомная энергия. 2017. Т. 123. № 1. С. 40.
- Wang Y.B., Pei G., Jiang D.J., Zhou M.S. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. 1696/ 012006.
- Urgel M.M., Iglesias J. et al. // J.E.N. 150-DQ/1 51. Madrid, 1965. 15 p.

- Blum J.M., Marteau S. // Energie Nucleare. 1972.
   V. 14. № 1. P. 33.
- 22. *Kakihana H., Kotaka M., Satoh S. et al.* // Bull. Chem. Soc. of Japan. 1977. V. 50. № 1. P. 158.
- Sakuma Y., Aida M., Okamoto M., Kakihana H. // Ibid. 1980. V. 53. № 7. P. 1860.
- 24. *Tsukamoto T., Oi T. et al.* // Isotopenpraxis. 1991. V. 27. № 2. P. 90.
- 25. Sonoda A., Makita Y., Hirotsu T. // Journal of Nuclear Science and Technology. 2006. V. 43. № 4. P. 437.
- 26. Zhou L., Wu K., Qin W. et al. // Science China Chemistry. 2015. V. 58. P. 1187.
- 27. Musashi M., Oi T., Matsuo M., Nomura M. // Chromatography A. 2008. V. 1201. № 1. P. 48.
- 28. *Gonca Saglam, Ahmet R. Özdural //* Boron. 2016. V. 1. Nº 1. P. 20.
- Кузнецова Е.М., Панченков Г.М., Филиппова Р.С., Малахов В.Ф. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 10. С. 2370.
- Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. // Journal of Physics: Conference Series, 2018, 1099/012006. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1099/1/012006
- Ivanov P.I., Khoroshilov A.V., Pyanin D.V. // Ibid. 2020. 1696 / 012017. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1696/1/012017
- 32. Иванов П.И., Хорошилов А.В., Гарипова Л.Х., Маковеева К.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 86.
- 33. *Хорошилов А.В., Силакова Е.Л., Иванов П.И.* // Там же. 2015. Т. 29. № 6. С. 56.
- 34. Демин С.В., Жилов В.И., Цивадзе А.Ю. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 705.

# \_\_\_\_ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ \_\_\_\_ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ \_\_

УДК 544.653+620.193.013+620.197.3

# ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В ИНГИБИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ЖЕЛЕЗА(III)

© 2022 г. Я. Г. Авдеев<sup>а,\*</sup>, Т. Э. Андреева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия

\*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 10.08.2021 г. Принята к публикации 12.08.2021 г.

Коррозия низкоуглеродистой стали Ст 3 в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащей Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, изучалась по массопотере образцов металла, а также с использованием вольтамперометрических измерений на вращающемся дисковом электроде. Коррозия стали в этой среде, включает реакцию анодной ионизации стали, протекающую в кинетической области, и две катодные парциальные реакции – выделение водорода и восстановления катионов Fe(III) до Fe(II), характеризующееся соответственно кинетическим и диффузионным контролем. Данные потенциометрии платинового электрода в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащей  $Fe_2(SO_4)_3$  и FeSO<sub>4</sub>, позволили установить, что катионы Fe(III) в этих средах связаны в комплексы с сульфат-анионами. Окислительная способность коррозионной среды, характеризуемая потенциалом редокс-пары Fe(III)/Fe(II), зависит от содержания в ней Fe(III) и хорошо описывается уравнением Нернста. С применением метода циклической вольтамперометрии платинового электрода в 2 М  $H_2SO_4$  в присутствии Fe(III), и путем оценки отклика катодного тока стального электрода на конвективный фактор в этой же среде определены значения коэффициентов диффузии катионов Fe(III). Установлено, что в ингибированных средах на стальном электроде может наблюдаться существенное снижение видимого коэффициента диффузии катионов Fe(III), в сравнении с неингибированной средой, что является результатом ограничений на проникновение этого катиона через защитный слой ингибитора к поверхности металла. Слабое торможение коррозии низкоуглеродистой стали в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащих Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, исследуемыми композиционными ингибиторами – результат ускоряющего действия катионов Fe(III) на три парциальных электродных реакции металла: восстановление Fe(III) и H<sup>+</sup>, характеризующиеся диффузионным и кинетическим контролем, а также анодную ионизацию железа.

*Ключевые слова:* диффузионная кинетика, кислотная коррозия, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, сульфат железа (III), ингибиторы коррозии, четвертичные аммониевые соли **DOI:** 10.31857/S0044453722020030

Эксплуатация растворов минеральных кислот в промышленных условиях, вследствие их контакта со стальными частями технологического оборудования или покрывающими их продуктами коррозии, сопряжена с накоплением в них солей Fe(III), которые существенно снижают эффективность защиты металлов в таких средах многими ингибиторами коррозии.

В упрощенном виде коррозия низкоуглеродистых сталей в растворах минеральных кислот (так называемых "не окислителей") описывается суммарной реакцией:

$$2H^{+} + Fe = Fe^{2+} + H_2,$$
(1)

которая является результатом преимущественного протекания парциальных реакций [1]: анодного растворения железа

$$Fe - 2e = Fe^{2+}, \qquad (2)$$

и катодного выделения водорода

$$2H^+ + 2e = H_2.$$
 (3)

Реакция (3) [1] включает доставку  $H^+$  из объема кислоты к поверхности металла (( $H^+$ )<sub>\*</sub> – ион водорода, находящийся на самом близком расстоянии от поверхности металла)

$$\mathbf{H}^{+} \to (\mathbf{H}^{+})_{*}, \tag{4}$$

стадию переноса заряда (реакция Фольмера)

$$\mathrm{H}^{+})_{*} + \mathrm{e} \to \mathrm{H}_{\mathrm{ad}}.$$
 (5)

Затем следует стадия химической (реакция Тафеля)

$$H_{ad} + H_{ad} \to (H_2)_{ad} \tag{6}$$

или электрохимической рекомбинации (реакция Гейровского)

$$H_{ad} + (H^{+})_{*} + e \to (H_{2})_{ad}.$$
 (7)

Совокупность стадий (5) и (6) называется механизмом Фольмера–Тафеля, а (5) и (7) – механизмом Фольмера–Гейровского. Считается, что на поверхности сталей при выделении водорода реализуются оба механизма [2].

Известные механизмы анодного растворения железа предложены Хойслером и Бокрисом. Хойслер считает [1], что в ходе реакции атомов Fe кристаллической решетки с адсорбированными OH<sup>-</sup> образуется соединение FeOH<sub>ad</sub>:

$$Fe + OH_{ad}^{-} \rightarrow FeOH_{ad} + e.$$
 (8)

Предполагается, что реакция перехода ионов Fe(II) через двойной слой катализируется этим соединением:

$$Fe + OH_{ad}^{-} + FeOH_{ad} \rightarrow (FeOH^{+})_{*} + FeOH_{ad} + 2e.$$
(9)

а соединений FeOH<sup>+</sup> медленно распадается:

$$(\text{FeOH}^+)_* + (\text{H}^+)_* \to (\text{Fe}^{2+})_* + \text{H}_2\text{O}.$$
 (10)

Бокрис [3] рассматривает FeOH как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:

$$Fe + OH^- \rightarrow FeOH + e,$$
 (11)

$$FeOH \rightarrow FeOH^+ + e,$$
 (12)

$$FeOH^+ \to Fe^{2+} + OH^-.$$
(13)

Колотыркин [4], Нобэ и Чин [5] допускают участие в анодной реакции железа не только ОН<sup>-</sup>, но и анионов, образующихся при диссоциации кислоты.

В растворах кислот, содержащих сильный дополнительный окислитель — соль Fe(III), также реализуется процесс

$$2Fe^{3+} + Fe = 3Fe^{2+},$$
 (14)

включающий анодную (2) и катодную

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$$
 (15)

реакции. В наших исследованиях показано [6], что на низкоуглеродистой стали в этих средах катодная реакция объединяет параллельно и независимо реализуемое выделение водорода, протекающее с кинетическим контролем, и восстановление катионов Fe(III) до Fe(II), характеризующееся диффузионным контролем. К сожалению, в доступной нам литературе отсутствует детальная информация о механизме коррозии сталей в таких средах, содержащих ингибиторы, что ограничивает разработку подходов к защите металлов в них.

В связи с вышеизложенным представляется важным установить особенности механизма коррозии низкоуглеродистых сталей в ингибированных растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III). В качестве коррозионной среды нами выбрана имеющая широкое промышленное применение серная кислота. В качестве ингибиторов коррозии изучены бинарные смеси четвертичных аммониевых солей (ЧАС) и иодида калия. Композиции ЧАС и галогенидов шелочных металлов, в первую очередь иодидов, известны как высокоэффективные ингибиторы коррозии сталей в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [7]. Среди ЧАС для исследования нами выбраны хлорид трибензилэтаноламмония (ТБЭАХ) и промышленно выпускаемый продукт катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид  $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$ , где n = 10-18). Важную информацию, необходимую для понимания деталей механизма коррозии сталей в кислых растворах, содержащих соли Fe(III), позволят получить их потенциометрическое [8] и вольтамперометрическое [9, 10] исследования в ходе которых возможно дать количественную оценку окислительной способности и подвижности в них катионов Fe(III).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Объекты и методы исследования

Для приготовления растворов использовали  $H_2SO_4$  ("х.ч."),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  ("х.ч."),  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  ("х.ч.") и дистиллированную воду. Исследованы ингибиторы коррозии — хлорид трибензилэтаноламмония ("ч."), катамин АБ (ТУ 9392-003-48482528-99) и иодид калия ("х.ч.") (ГОСТ 4232-74).

Скорость коррозии стали Ст 3 (состав, в мас. %: С – 0.14–0.22; Р – 0.04; Si – 0.15–0.33; Mn – 0.40–0.65; S – 0.05; Сг – 0.3; Ni – 0.3; N – 0.008; Си – 0.3; As – 0.08; остальное Fe) в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре t = 25 и 60°С определяли по потере массы образцов ( $\geq$ 3-х на точку) размером 50 мм × 20 мм × 3.0 мм из расчета 50 мл раствора кислоты на образец:

$$k = \Delta m S^{-1} \tau^{-1}, \tag{16}$$

 $\Delta m$  — изменение массы образца, г; *S* — площадь образца, м<sup>2</sup>,  $\tau$  — длительность коррозионных испытаний, ч. Продолжительность опытов — 2 ч. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам степеней торможения

$$Z = (k_0 - k_{\rm \tiny MH})k_0^{-1} \times 100\%, \tag{17}$$

где  $k_0$  и  $k_{\rm ин}$  — скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах величин Z за фоновый принимался раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

Для количественной характеристики влияния катионов Fe(III) на коррозию стали в растворах кислоты, при прочих равных условиях, использовали параметр приращения коррозионных потерь, выраженный в процентах. Его определяли, как разницу в скоростях коррозии стали в агрессивной среде в присутствии и отсутствии добавки соли Fe(III), отнесенную к скорости коррозии стали в среде без соли Fe(III).

Электрохимические измерения на Ст 3 проводили на вращающемся дисковом электроде (n == 460 об./мин) в деаэрированных водородом 2 М  $H_2SO_4$  при *t* = 25°C. Потенциалы стали измеряли относительно хлоридсеребряного электрода. Стальной электрод зачишали наждачной бумагой М20 и обезжиривали ацетоном. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ЭЛ-02.061 в потенциодинамическом режиме при скорости поляризации 0.0005 В/с. Перед наложением поляризации электрод выдерживали в исследуемом растворе 30 мин для установления потенциала свободной коррозии Екор, а затем снимали кривые анодной и катодной поляризации стали. После их снятия изучали зависимость катодного тока при E = -0.30 В от скорости врашения электрода (0, 460, 780, 1090, 1400 об./мин). За 30 мин до проведения исследований и в ходе выполнения опытов исследуемые растворы деаэрировались водородом, получаемым в электролизере из раствора NaOH. Влияние ингибиторов на электродные реакции оценивали по величинам коэффициента торможения

$$\gamma = i_0 i_{\rm MH}^{-1},\tag{18}$$

где  $i_0$  и  $i_{ин}$  — плотности токов в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой. При расчетах величин  $\gamma$  за фоновый принимался раствор, содержащий в качестве добавок только катионы Fe(III) соответствующей концентрации.

В качестве базовой скорости вращения стального дискового электрода, при проведении электрохимических исследований, нами выбрано наименьшее из обсуждаемых значений – 460 об./мин. При такой частоте вращения плотности кинетического и диффузионного токов, характеризующих катодную реакцию, реализующуюся на электроде в условиях проведенного эксперимента, наиболее близкие. Такое положение позволяют нам надеяться на получение более

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

корректной оценки влияния добавок Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и ингибиторов коррозии на парциальные катодные реакции стали.

Потенциометрические измерения в растворах кислот, содержащих Fe(III) и Fe(II), выполняли в термостатируемой стеклянной электрохимической ячейке с вынесенным пространством для насыщенного хлоридсеребряного электрода. В качестве рабочего электрода использовалась гладкая платина (1.5 см<sup>2</sup>), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Разность потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения определяли при помощи потенциостата ПИ-50.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) платинового электрода в исследуемых средах проводили при помощи потенциостата ЭЛ-02.061 в термостатируемой стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством для электродов. Рабочим электродом служила платиновая проволока ( $S = 15.9 \text{ мм}^2$ ), электродом сравнения хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод — платиновая пластина ( $S = 1.5 \text{ см}^2$ ). Сканирование потенциала проводили от 1.4 В до 0.0 В, а затем от 0.0 В до 1.4 В. Скорость сканирования составляла 0.10 В/с.

Потенциометрические и ЦВА исследования выполнялись в средах предварительно в течение 30 мин и в ходе выполнения опытов деаэрированных аргоном ("х.ч."). Перед проведением эксперимента рабочий Pt-электрод обезжиривали ацетоном, 3 мин выдерживали в концентрированной HNO<sub>3</sub>, промывали дистиллированной водой.

Величины электродных потенциалов приводятся в статье по стандартной водородной шкале.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Добавка  $Fe_2(SO_4)_3$  в 2 М  $H_2SO_4$  существенно увеличивает скорость коррозии в ней низкоуглеродистой стали (табл. 1). Введение 0.20 М Fe(III) в 2 М  $H_2SO_4$  ( $t = 25^{\circ}C$ ) обеспечивает 176% приращения коррозионных потерь. Повышение t раствора до 60°С усиливает влияние катионов Fe(III) на коррозию стали. При этом доля приращения коррозионных потерь за счет присутствия Fe(III) снижается, вследствие высокой скорости коррозии металла в самой кислоте.

В 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> добавка 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ существенно снижает коррозию стали Ст 3, замедляя ее в 20 и 97 раз при t = 25 и 60°С соответственно. Присутствие в растворе кислоты Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> отрицательно сказывается на замедлении коррозии стали композицией ингибиторов. Чем выше концентрация  $C_{\text{Fe(III)}}$ , тем сильнее негативное влияние. Так, при  $C_{\text{Fe(III)}} = 0.20$  М замедление коррозии стали составляет лишь 2.3 и

**Таблица 1.** Скорости коррозии стали Ст 3 в 2 М  $H_2SO_4$  (k,  $r/(m^2 ч)$ ), приращение коррозионных потерь за счет присутствия в растворе сульфата Fe(III) ( $k_{Fe(III)}$ ), степени торможения композиционными ингибиторами общей коррозии (Z, %) и приращения коррозионных потерь за счет присутствия в растворе сульфата Fe(III) ( $Z_{Fe(III)}$ )

							()				
C <sub>Fe(III)</sub> , Фон			5 1	5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ				5 мМ Катамин АБ + 5 мМ KI			
Μ	k	k <sub>Fe(III)</sub>	k	Ζ	k <sub>Fe(III)</sub>	$Z_{\rm Fe(III)}$	k	Ζ	k <sub>Fe(III)</sub>	$Z_{\rm Fe(III)}$	
					25°C						
0	11.7	0	0.59	95	0	—	0.42	96	0	—	
0.02	14.2	2.5	1.6	89	1.0	60	1.1	92	0.68	73	
0.20	32.3	20.6	14.1	56	13.5	34	13.7	59	13.3	35	
			1		60°C	1	1	1	1	1	
0	91.4	0	0.94	99	0	—	0.85	99	0	—	
0.02	102	10.6	4.3	96	3.4	68	3.9	96	3.1	71	
0.05	106	14.6	7.3	93	6.4	56	10.8	90	10.0	32	
0.10	116	24.6	14.7	87	13.8	44	19.7	83	18.9	23	
0.20	136	44.6	24.7	82	23.8	47	39.9	71	39.1	12	

5.5 раза при t = 25 и 60°С, а приращение коррозионных потерь значительно 2300 и 2500% соответственно.

В 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> добавка 5 мМ катамина AБ + 5 мМ КІ лучше тормозит коррозию стали в сравнении со смесью ТБЭАХ + КІ, замедляя ее в 28 и 110 раз при t = 25 и 60°С соответственно. Присутствие в растворе кислоты Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> также отрицательно сказывается на замедлении коррозии стали, особенно при повышении  $C_{\text{Fe(III)}}$ . При  $C_{\text{Fe(III)}} = 0.20$  М замедление коррозии стали составляет 2.4 и 3.4 раза при t = 25 и 60°С, а приращение коррозионных потерь еще существеннее — 3200 и 4600% соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о неудовлетворительной защите обоими композиционными ингибиторами стали в 2 М  $H_2SO_4$  в случае наличия в ней высокого содержания  $Fe_2(SO_4)_3$ . Анализ значений степени торможения этими ингибиторами общей коррозии (*Z*) и приращения коррозионных потерь за счет присутствия в растворе  $Fe_2(SO_4)_3$  ( $Z_{Fe(III}$ )) позволяет сделать предположение, что плохая защита стали в таких средах во многом определяется слабым торможением ингибитором восстановления катионов Fe(III) до Fe(II). Подтвердить такое предположение возможно изучив особенности протекания электродных реакций стали в этих средах.

Важным шагом к пониманию процессов, происходящих в системе агрессивная среда — металл, является исследование свойств собственно коррозионной среды. Наиболее простым в техническом плане способом изучения свойств растворов кислот, содержащих ионы металлов окислителей, служит потенциометрия [11, 12]. В 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащей 0.10 М Fe(III) + Fe(II), потенциал Ptэлектрода в растворе определяется протекающей на его поверхности равновесной реакцией:

$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+},$$
 (19)

а окислительная способность системы возрастает с увеличением содержания в ней  $Fe_2(SO_4)_3$  (рис. 1) и, как следовало ожидать, удовлетворительно описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}, \quad (20)$$

где  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал редокс-пары Fe(III)/Fe(II),  $a_{\text{Fe(III)}}$  и  $a_{\text{Fe(III)}}$  – активные концентрации Fe(III) и Fe(II) в растворе. Однако значения потенциалов Pt электрода в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Fe(III) + Fe(II) существенно ниже, чем справочные данные. Например, в изучаемой нами системе  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} = 0.665$  В, хотя справочная величина составляет 0.771 В [13]. Снижение окислительной способности катионов Fe(III) в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> является результатом их связывания в коррозионной среде в комплексные соединения анионами SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Сообщаемые в ли-

нения анионами  $SO_4^{2-}$  и  $HSO_4^-$ . Сообщаемые в литературе константы нестойкости таких комплексов приведены в табл. 2.

Результаты потенциометрии качественно объясняют эффекты, наблюдаемые при коррозионных испытаний. Присутствие в коррозионной среде солей Fe(III) существенно повышает ее редокс потенциал и, как следствие, агрессивность в отношении стали. Несмотря на снижение окислительной способности катионов Fe(III) в результате их связывание в комплексы сульфат анионами, их окислительная способность остается достаточно высокой. Даже в присутствии очень низкой  $C_{\text{Fe(III)}} = 0.001$  М значение  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}$ 

0.560 В. Наличие в растворе  $H_2SO_4$  соли Fe(III) влияет на термодинамическое свойство системы, увеличивая ее окислительную способность. Чем выше содержание Fe(III), тем выше этот эффект. При этом, содержащийся в коррозионной среде окислитель — катионы Fe(III) преимущественно существуют в форме сульфатных комплексов.

Более полную информацию о свойствах системы 2 М  $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$  могут дать ее исследования с применением метода ЦВА. Вольтамперограммы Pt-электрода в этих средах (рис. 2, табл. 3) имеют два пика. Первый, лежащий в области более отрицательных потенциалов катодный пик, соответствует восстановлению катионов Fe(III) на Pt-электроде:

$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+},$$
 (21)

второй, анодный пик, соответствует окислению образовавшихся катионов Fe(II):

$$Fe^{2+} - e^{-} = Fe^{3+}$$
. (22)

Исследуемая система не является равновесной, поскольку для нее не выполняются критерии, когда разделение потенциалов анодного и катодного пиков  $E_{\rm pa} - E_{\rm pc} \le 0.057$  В и соотношение токов анодного и катодного пиков  $I_{\rm pa}/I_{\rm pc} = 1$ . Однако на вольтамперограммах присутствуют оба пика катодный и анодный, что позволяет трактовать ее как квазиравновесную [17].

Окислительная способность катионов Fe(III) в сернокислой среде определяется значениями потенциала полуволны:

$$E_{1/2} = \frac{E_{\rm pc} + E_{\rm pa}}{2},\tag{23}$$

который часто рассматривается как окислительно-восстановительный потенциал системы. При этом в исследуемых средах значения  $E_{1/2}$  близки к  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ}$ , определенному потенциометрическим методом, что также указывает на существование катионов Fe(III) в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в форме комплексных соединений с сульфат-анионами. Увеличение  $C_{\text{Fe(III)}}$  в коррозионной среде вызывает рост  $I_{\text{pc}}$  и  $I_{\text{pa}}$ .

Значение максимумов токов вольтамперных кривых характеризуется уравнением Рэндлса—Шевчика [17]:

$$I_{\rm p} = PzFSC(zFvD/RT)^{0.5},$$
(24)

где z – число электронов, участвующих в редокспроцессе (z = 1 для редокс-пары Fe(III)/Fe(II)); F– число Фарадея (96500 Кл/моль); S – площадь поверхности электрода ( $M^2$ ); C – концентрация электрохимически активного вещества (моль/ $M^3$ ); D – коэффициент диффузии ( $M^2$ /c); v – скорость развертки потенциала (B/c); R – универсальная газовая постоянная, T – абсолют-



**Рис. 1.** Потенциалы платинового электрода в деаэрированной аргоном 2 М  $H_2SO_4$ , содержащих 0.10 М Fe(III) + Fe(II), в зависимости от соотношения концентраций Fe(III) и Fe(II), 1 - справочные данные [13], 2 - экспериментальная зависимость. Линии – теоретическая зависимость, полученная из уравнения Нернста. Точки – экспериментальные данные.

ная температура. P – параметр, являющийся функцией  $zFv\tau/RT$ , где  $\tau$  – время.

Уравнение (24) описывает редокс-процессы, реализующиеся в равновесных системах. Однако отмечается, что его можно применять для описания квазиобратимых и даже необратимых систем [17]. Критерием применимости этого уравнения, для описания катодного процесса Pt-электрода в 2 М  $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$  являются линейные зависимости  $I_{pc}$  от  $v^{0.5}$  и  $C_{Fe(III)}$  (рис. 3). Полученный результат позволяет нам сделать вывод о корректности применения уравнения (24) для расчета величины коэффициента диффузии катионов Fe(III) ( $D_{Fe(III)}$ ) в исследуемой среде (табл. 3). Ранее нами показано [6], что  $D_{Fe(III)}$  является важной величиной, во многом определяющей скорости

**Таблица 2.** Логарифмы общих констант устойчивости (lg  $\beta$ ) комплексов Fe(III) с сульфат анионами, t = 20-30°C

Комплексное соединение	$\lg\beta$	Источник
[FeSO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	4.18	[14]
	4.04	[15]
$[Fe(SO_4)_2]^-$	7.4	[14]
	5.38	[15]
[FeHSO <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	2.48	[16]



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы платинового электрода в деаэрированной аргоном 2 М  $H_2SO_4$ , содержащей  $Fe_2(SO_4)_3$ , в зависимости от скорости развертки потенциала при  $C_{Fe(III)} = 0.10$  М (а) и концентрации Fe(III) в растворе (б).

коррозии низкоуглеродистой стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III).

Наиболее значимую информацию о механизме коррозии стали в растворах кислот дает понимание особенностей протекания на ней электродных реакций. В 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> форма поляризационных кривых (ПК) низкоуглеродистой стали свойственна для коррозии, протекающей в области потенциалов ее активного растворения (рис. 4, табл. 4). В этой среде наклон катодной поляризации стали  $(b_c)$  соответствует теоретически предсказываемому значению 0.10 В, но анодная поляризация металла (b<sub>a</sub>) выше теоретического значения 0.04 В [18]. Увеличение наклона b<sub>a</sub> стали является результатом формирования в ходе растворения металла на его поверхности слоя шлама, наблюдаемого визуально. Присутствие в растворе кислоты Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> смещает потенциал свободной коррозии стали (Екор) в область более положительных потенциалов, что является результатом растормаживания этой добавкой катодной реакции. Катионы Fe(III) практически не влияют на анодный процесс, но имеет место положительный порядок катодной реакции по их концентрации. Начальный участок катодных ПК характеризуется предельным током (*i*<sub>lim</sub>). Напротив, наклон анодной поляризации соответствует фоновой.

Наличие в растворе  $H_2SO_4$  добавок  $Fe_2(SO_4)_3$ практически не влияет на характер протекания анодной реакции, которая, как в отсутствии, так и в присутствии сульфата Fe(III) протекает в соответствии с уравнением реакции (2). Характер катодных ПК указывает на участие Fe(III) в катодной реакции. В концентрированных растворах кислот (pH < 2) катодная реакция, соответствующая уравнению (3), протекает в области кинетического контроля [19], что подтверждается характером катодных ПК, полученных нами. В присутствии сульфата Fe(III) они осложнены предельным током, что указывает на изменение механизма катодной реакции. Наблюдаемый предельный ток может быть обусловлен диффузионными ограничениями, связанными с доставкой к поверхности стали окислителей —  $H^+$  и Fe<sup>3+</sup>, присутствующих в растворе кислоты. Поскольку концентрация Н<sup>+</sup> более чем на порядок величины выше, чем  $C_{\text{Fe(III)}}$ , то предельный ток будет резуль-

**Таблица 3.** Потенциалы катодного и анодного пиков ( $E_{\rm pc}$  и  $E_{\rm pa}$ ), разделение потенциалов анодного и катодного пиков ( $E_{\rm pa} - E_{\rm pc}$ ), потенциалы полуволны ( $E_{1/2}$ ), токи катодного и анодного пиков ( $I_{\rm pc}$  и  $I_{\rm pa}$ ), соотношение токов анодного и катодного пиков ( $I_{\rm pc}/I_{\rm pc}$ ) Рt-электрода в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащей Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, а также значения коэф-фициентов диффузии катионов Fe(III)

$C_{\rm Fe(III)},  {\rm M}$	$E_{ m pc}$	$E_{\rm pa}$	$E_{\rm pa}-E_{\rm pc}$	E <sub>1/2</sub>	$I_{\rm pc}$	I <sub>pa</sub>	$I_{\rm pa}/I_{\rm pc}$	$D \times 10^{-3}$
0.01	0.61	0.72	0.11	0.67	0.18	0.22	1.22	0.17
0.04	0.56	0.78	0.22	0.67	0.70	0.63	0.90	0.17
0.10	0.55	0.78	0.23	0.67	1.8	1.7	0.94	0.17

Примечание. *E* в B, *I* в мА, v = 0.10 B/c, *D*, мкм<sup>2</sup>/c,  $t = 25^{\circ}$ C.



**Рис. 3.** Зависимости токов катодных пиков платинового электрода в деаэрированной аргоном 2 М  $H_2SO_4$ , содержащей  $Fe_2(SO_4)_3$ , от скорости развертки потенциала при  $C_{Fe(III)} = 0.10$  М (а) и концентрации Fe(III) в растворе при  $\nu = 0.10$  Вс<sup>-1</sup> (б).



**Рис. 4.** Поляризационные кривые стального диска CT3 в 2 М  $H_2SO_4$  (а), ингибированной 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ KI (б) и 5 мМ катамина AБ + 5 мМ KI (в), в присутствии Fe(III) (моль/л): 1 - 0, 2 - 0.02, 3 - 0.05, 4 - 0.10, 5 - 0.20; n = 460 об/мин.

татом диффузионных ограничений в доставке катионов Fe(III) к поверхности стали. Для подтверждения этого предположения требуется исследовать влияние потока электролита на скорость катодной реакции стали, которое проводят с помощью дискового электрода, изменяя частоту вращения которого регулируют течение жидкости вблизи поверхности металла [19].

Нами показано [6], что в области катодных потенциалов на стали в растворах минеральных кислот, содержащих соли Fe(III), протекают две независимых реакции восстановления  $H^+$  и Fe<sup>3+</sup>, описываемых реакциями (3) и (15), а катодный ток складывается из двух парциальных токов. Для катодного процесса определяемого реакцией (3), протекающей в кинетической области, и реакцией (15), контролируемой диффузией, применимо уравнение:

$$i_{\rm c} = i_{\rm k} + i_{\rm d},\tag{25}$$

где  $i_k$  и  $i_d$  — плотности кинетического и диффузионного токов. В случае ламинарного движения

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022

**Таблица 4.** Значения потенциалов коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ) стали Ст3, тафелевых наклонов поляризационных кривых ( $b_c$  и  $b_a$ ), плотности катодного и анодного токов ( $i_c$  и  $i_a$ ) и коэффициенты торможения катодной и анодной реакции ( $\gamma_c$  и  $\gamma_a$ ) при E = -0.30 и -0.05 В соответственно

Ингибитор	$C_{\rm Fe(III)},{ m M}$	$-E_{\rm kop}$	b <sub>c</sub>	i <sub>c</sub>	$\gamma_{\rm c}$	b <sub>a</sub>	i <sub>a</sub>	$\gamma_{a}$
_	0	0.20	0.1	29.2	_	0.07	1260	_
	0.02	0.17	i <sub>lim</sub>	46.2	_	0.07	1270	_
	0.05	0.15	i <sub>lim</sub>	77.9	_	0.07	1340	_
	0.10	0.14	i <sub>lim</sub>	119	_	0.07	1340	_
	0.20	0.13	i <sub>lim</sub>	231	_	0.07	1350	_
5 мМ ТБЭАХ +	0	0.07	i <sub>lim</sub>	10.7	2.7	0.07	69	18.3
+ 5 мМ KI	0.02	0.07	i <sub>lim</sub>	21.5	2.2	0.07	308	4.1
	0.05	0.07	i <sub>lim</sub>	44.6	1.8	0.07	415	3.2
	0.10	0.07	i <sub>lim</sub>	84.6	1.4	0.07	523	2.6
	0.20	0.07	i <sub>lim</sub>	215	1.1	0.07	623	2.1
5 мМ катамина	0	0.08	i <sub>lim</sub>	3.1	9.4	0.07	269	4.7
АБ + 5 мМ KI	0.02	0.08	i <sub>lim</sub>	6.5	7.1	0.07	507	2.5
	0.05	0.08	i <sub>lim</sub>	18.5	4.2	0.07	569	2.4
	0.10	0.08	i <sub>lim</sub>	43.8	2.7	0.07	815	1.6
	0.20	0.08	i <sub>lim</sub>	84.6	2.7	0.07	885	1.5

Примечание. *E* в B, *i* в A/м<sup>2</sup>, n = 460 об./мин,  $t = 25^{\circ}$ C,  $i_{\text{lim}}$  – предельный ток.

жидкости вблизи поверхности вращающегося металлического диска значение  $i_d$  прямо пропорционально корню квадратному из частоты вращения дискового электрода (*n*), а выражение (25) принимает вид:

$$i_{\rm c} = i_{\rm k} + f n^{1/2}.$$
 (26)

В 2 М  $H_2SO_4$  + Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> экспериментальная зависимость *i*<sub>c</sub> от *n*<sup>1/2</sup> имеет линейный вид (рис. 5, табл. 5). В 2 М  $H_2SO_4$  отсутствует отклик катодного тока на изменение частоты вращения стального диска, что указывает на кинетическую природу реакции (3). В присутствии Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> кинетическая составляющая катодного тока такая же, как и в их отсутствии, что указывает на независимость реакций (3) и (15). Кроме этого ясно, что реакция (3) происходит в кинетической, а реакция (15) – в диффузионной области.

Диффузионный ток, обусловленный восстановлением Fe(III) на стальном катоде, при ламинарном течении жидкости описывается уравнением [19]:

$$\dot{u}_{\rm d} = 0.62zFC^*D^{2/3}\eta^{-1/6}n^{1/2},$$
 (27)

где z – число электронов участвующих в реакции, протекающей на электроде, F – число Фарадея,  $C^*$  – концентрация Fe(III) в глубине раствора, D – коэффициент диффузии электроактивной



**Рис. 5.** Зависимости плотности катодного тока от частоты вращения стального диска Ct3 в 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a), ингибированной 5 мМ TБЭАХ + 5 мМ KI (б) и 5 мМ катамина AБ + 5 мМ KI (в), в присутствии Fe(III) (моль/л): 1 - 0, 2 - 0.02, 3 - 0.05, 4 - 0.10, 5 - 0.20; E = -0.30 B, t = 25°C.

**Таблица 5.** Значения постоянных  $i_k$  и *f* в уравнении  $i_c = i_k + fn^{1/2}$  при E = -0.30 В и эффективных коэффициентов диффузии катионов Fe(III) для катодной реакции стального вращающегося дискового электрода в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащей Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

	Смесь ингибиторов										
$C_{\rm Fe(III)},{ m M}$		_		-	ГБЭАХ + К	I	Катамин АБ + KI				
	i <sub>k</sub>	f	$D \times 10^{-3}$	i <sub>k</sub>	f	$D \times 10^{-3}$	i <sub>k</sub>	f	$D \times 10^{-3}$		
0	61.5	0	—	10.7	0	_	3.1	0	_		
0.02	61.5	1.0	$0.14\pm0.02$	11.9	0.5	0.05	4.2	0.1	0.004		
0.05	61.5	2.6		12.3	1.9	0.09	11.5	0.3	0.006		
0.10	61.5	4.8		19.2	4.3	0.11	15.4	1.8	0.03		
0.20	61.5	11.0		30.8	10.7	0.15	21.5	_	—		

Примечание.  $i_{\rm k}$  в А/м<sup>2</sup>, *f* в А мин<sup>1/2</sup>/(м<sup>2</sup> об.<sup>1/2</sup>), *D*, мкм<sup>2</sup>/с, *t* = 25°С.

частицы,  $\eta$  – кинематическая вязкость жидкости  $(0.011 \text{ см}^2/\text{с} [20]), n -$ угловая скорость вращения диска. С использованием уравнения (27) представляется возможность рассчитать  $D_{\text{Fe(III)}}$  в 2 М  $H_2SO_4$  (табл. 4). Полученные значения величин  $D_{\rm Fe(III)}$  имеют хорошую сходимость с данными, полученными методом ЦВА (табл. 3). Разница значения  $D_{\text{Fe(III)}}$ , полученного методом ЦВА на Pt-электроде, и среднего значения той же величины, рассчитанной по результатам измерений на стальном вращающемся диске, не превышает 18%. С нашей точки зрения, более корректные результаты по определению  $D_{\text{Fe(III)}}$  дает метод ЦВА. Определение величин D<sub>Fe(III)</sub> проведением измерений в реальной коррозионной среде менее точно, поскольку в ней реализуется несколько параллельно протекающих процессов. Более низкие значения  $D_{\rm Fe(III)},$ полученные путем измерений на стальном вращающемся диске, во многом обусловлены экранированием поверхности металла пузырьками водорода, выделяющегося при катодных потенциалах. К сожалению, определение D<sub>Fe(III)</sub> методом ЦВА Pt-электрода технически возможно только в модельных растворах кислот, содержащих исключительно соли Fe(III).

Растворы кислот, дополнительно содержащие ингибиторы коррозии, менее пригодны для изучения этим методом. В связи с этим в дальнейших исследованиях при изучении влияния смесевых ингибиторов коррозии на электродные реакции стали в 2 М  $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ , будет использован менее точный в исследуемых средах, но более универсальный метод определения  $D_{Fe(III)}$  из данных полученных на вращающемся диске.

Принципиально важным результатом, полученным нами при исследовании фоновых растворов  $H_2SO_4$ , содержащих  $Fe_2(SO_4)_3$ , является вывод о независимости протекания реакций (3) и (15) при коррозии низкоуглеродистой стали в этих средах. При дальнейшем обсуждении результа-

тов, связанных с ингибированием коррозии стали в таких средах, будем исходить из предположения, что оба этих катодных процесса также реализуются независимо.

Введение в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> композиционных ингибиторов – 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ КІ и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ KI существенно влияет на параметры электродных реакций стали Ст3 (рис. 4, табл. 4). В присутствии этих ингибиторов происходит торможение обоих электродных реакций низкоуглеродистой стали, причем значения Екор смещены в область положительных потенциалов в сравнении с фоновой средой на 0.13 и 0.12 В, соответственно, что указывает на преимущественное замедление этими добавками анодной реакции. В ингибированных средах наклон катодной поляризации, в сравнении с фоновым раствором кислоты, увеличен до предельного тока, свидетельствуя об образовании смесями ЧАС с KI на поверхности стали зашитной пленки ингибитора. В этих средах отсутствует отклик катодного тока на частоту вращения стального дискового электрода (рис. 5, табл. 5), а катодный процесс, как и  $B 2 M H_2 SO_4 B$  отсутствии Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, состоит из peакции (3), протекающей с кинетическим контролем. При этом в ингибированных средах, особенно в присутствии катамина AB + KI, значения  $i_k$ ниже, чем в фоновой среде.

Наличие в коррозионной среде  $Fe_2(SO_4)_3$  существенно ухудшает торможение ингибиторами катодной и анодной реакций стали, причем этот эффект усиливается при увеличении содержания в растворе Fe(III) (рис. 4, табл. 4). Наблюдается отклик катодного тока на частоту вращения дискового электрода (рис. 5, табл. 5). В такой системе катодный ток будет складываться из кинетического, обусловленного реакцией (3), и диффузионного, определяемого реакцией (15), токов. Увеличение содержания в ингибированной кислоте  $Fe_2(SO_4)_3$  приводит к росту обеих величин  $i_k$  и  $i_d$ . Получается, что в ингибированной кислоте соли

	Ингибитор										
$C_{\rm Fe(III)},{ m M}$	-	_	5	мМ ТБЭА	Х + 5 мМ 1	KI	5 мМ катамин АБ + 5 мМ KI				
	i <sub>k</sub>	i <sub>d</sub>	i <sub>k</sub>	$Z_{\rm k}$	i <sub>d</sub>	$Z_{\rm d}$	i <sub>k</sub>	Z <sub>k</sub>	i <sub>d</sub>	Zd	
0	61.5	0	10.7	83	0	_	3.1	95	0	_	
0.02	61.5	18.5	11.9	81	8.1	56	4.2	93	1.6	91	
0.05	61.5	61.6	12.3	80	31.9	48	11.5	81	5.4	91	
0.10	61.5	92.3	19.2	69	77.0	17	15.4	78	36.9	60	
0.20	61.5	215	30.8	50	200	7	21.5	65	81.6	62	

**Таблица 6.** Значения кинетического ( $i_k$ ) и диффузионного ( $i_d$ ) парциальных катодных токов и степени торможения ингибиторами этих парциальных катодных токов ( $Z_k$  и  $Z_d$ ) для стального дискового электрода СтЗ (460 об./мин) в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Примечание. *i* в  $A/m^2$ , *Z* в %; *E* = -0.30 В.

Fe(III), ускоряют катодную реакцию, участвуя в ней не только в качестве дополнительного деполяризатора, но и снижают торможение ингибиторами катодного выделения водорода, что в целом негативно сказывается на защите стали.

Проведем количественную оценку влияния исследуемых ингибиторов на кинетическую и диффузионную составляющие катодного процесса на стали. Для этого рассчитаем значения *i*<sub>k</sub> и *i*<sub>d</sub> стали в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости вращения электрода 460 об./мин (табл. 6). С увеличением содержания Fe(III) в растворе доля катодной реакции за счет его восстановления растет. В неингибированном растворе, содержащем 0.02 М Fe(III), она составляет 21.3%, в присутствии 0.20 М Fe(III) – 77.8%. Аналогичная картина наблюдается в ингибированных растворах. В кислоте содержащей 0.02 и 0.2М Fe(III) в присутствии смеси ТБЭАХ + + КІ доля восстановления катионов Fe(III) составляет 40.5 и 86.7%, а в растворе, содержащем смесь катамина АБ + KI, - 27.6 и 78.9% соответственно. Значения степеней торможения ингибиторами парциальных катодных токов показывают, что при прочих равных условиях, смеси на основе ЧАС преимущественно тормозят катодное выделение водорода. Повышение концентрации катионов Fe(III) одновременно снижает торможение смесями ингибиторов восстановления протонов и катионов Fe(III).

Важно понять, как наличие в коррозионной среде ингибиторов повлияет на величину  $D_{\text{Fe(III)}}$ . Наблюдаемые в ингибированной 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, особенно в присутствии катамина АБ + KI, величины  $D_{\text{Fe(III)}}$  ниже значений, характерных для фоновой среды с теми же параметрами (табл. 5). Однако повышение содержания в кислоте Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> увеличивает  $D_{\text{Fe(III)}}$ . В присутствии композиции ТБЭАХ + KI добавка 0.20 М Fe(III) повышает величины  $D_{\text{Fe(III)}}$  до фонового. Для композиции катамина АБ + KI рост  $D_{\text{Fe(III)}}$  при увеличении  $C_{\text{Fe(III)}}$  выражен слабее. Сразу оговоримся, что в отличие

от 2 М  $H_2SO_4$ , содержащей  $Fe_2(SO_4)_3$ , в ингибированных средах уравнение (27) позволяет рассчитать не истинные значения  $D_{\text{Fe(III)}}$ , а эффективные. Сложно представить, что введение в раствор кислоты незначительных по содержанию добавок ингибитора (10 мМ) способно столь существенно изменить истинную величину  $D_{\text{Fe(III)}}$  в нем. Причина здесь другая – молекулы ингибитора, адсорбируясь на поверхности стали, формируют полимолекулярные защитные слои. Для восстановления катион Fe(III) должен, преодолев этот слой, достигнуть поверхности стали. Скорость такого процесса будет определяться диффузией катиона Fe(III) в защитном слое, сформированном ингибитором коррозии. Именно величины D<sub>Fe(III)</sub> в приповерхностном защитном слое ингибитора во многом будут определять значения эффективных  $D_{\text{Fe(III)}}$ , полученных по уравнению (27). Повышение содержания  $Fe_2(SO_4)_3$  в растворе приводит к легралации на поверхности стали зашитного слоя ингибитора, что будет облегчать диффузию катионов Fe(III) к поверхности металла. При этом величина  $D_{\text{Fe(III)}}$  будет увеличиваться вплоть до значений, характерных для сред без ингибитора коррозии. В нашем случае, такая ситуация характерна для 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ингибированной ТБЭАХ + КІ. Таким образом, в фоновых растворах  $H_2SO_4$ , содержащих  $Fe_2(SO_4)_3$ , диффузионный ток стального электрода, обусловленный восстановлением катионов Fe(III), лимитируется значением величины  $D_{\rm Fe(III)}$  в этой среде. В аналогичных средах, дополнительно содержащих ингибитор, — величиной  $D_{\text{Fe(III)}}$  в защитном слое ингибитора, формирующемся на стальном электроде.

Другим подходом к получению сведений о влиянии конвективного фактора на скорость электродной реакций является анализ зависимости 1/i от  $1/n^{0.5}$ , которая описывается уравнением [19–22]:



**Рис. 6.** Зависимость обратной плотности катодного тока от обратного квадратного корня из частоты вращения стального диска Ст3 в 2 М  $H_2SO_4$  (а), ингибированной 5 мМ ТБЭАХ + 5 мМ KI (б) и 5 мМ катамина АБ + 5 мМ KI (в), в присутствии Fe(III) (моль/л): 1 - 0, 2 - 0.02, 3 - 0.05, 4 - 0.10, 5 - 0.20; E = -0.30 В,  $t = 25^{\circ}$ С. Представленные линии соответствуют значениям постоянных  $i_k$  и f, приведенным в табл. 5; i в А/м<sup>2</sup>, n в об./мин.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\infty}} + K \frac{1}{n^{1/2}},$$

где  $i_{\infty}$  — величина истинного кинетического тока, К – коэффициент пропорциональности, зависящий от η и D. Экстраполяция линейной зависимости 1/i от  $1/n^{0.5}$  к  $n \to \infty$  (т.е.  $1/n^{0.5} \to 0$ ) позволяет определить величину истинного кинетического тока, выражающую скорость реакции при неизмененной прохождением электрического тока концентрации реагирующих веществ. Установление значений истинного кинетического тока используется как метод прямого определения величины константы скорости реакции. Поскольку в исследуемой нами системе деполяризаторами являются две частицы, решение такой задачи не представляется возможным. Несмотря на это, анализ влияния присутствия Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> на значения этой величины, особенно в ингибированных средах, представляется важным (рис. 6, табл. 7). Как в фоновой, так и ингибированных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в отсутствие солей Fe(III) значения  $i_c$  соответствуют  $i_{\infty}$ , что характерно для процесса протекающего с кинетическим контролем. Напротив, при наличии в этих растворах Fe(III) значения  $i_c < i_{\infty}$ . Чем больше содержание Fe(III) в растворах, тем выше наблюдаемые значения  $i_{\infty}$ . Влияние катионов Fe(III) на значения величины *i*<sub>∞</sub> неравноценное в присутствии композиционных ингибиторов. Так, в ингибированном ТБЭАХ + KI растворе  $H_2SO_4$  в присутствии  $C_{Fe(III)} \ge$  $\geq 0.05$  М значение  $i_{\infty}$  выше, чем в неингибированной среде. При прочих равных условиях, смесь катамина AБ + KI обеспечивает значение  $i_{\infty}$  существенно ниже, чем в средах без ингибитора. Полученные данные также наглядно подтверждают большую эффективность композиции катамина АБ + KI в замедлении катодной реакции стали в кислой среде в присутствии солей Fe(III).

При сравнении результатов электрохимических исследований и коррозионных испытаний (25°С) возникает кажущееся противоречие. По данным массопотери стальных образцов в присутствии обоих ингибиторных композиций при  $C_{\rm Fe(III)} = 0.20 \, {\rm M}$  скорости коррозии близки, но исходя из данных электрохимии смесь катамина АБ + КІ более эффективна в замедлении катодной реакции. Необходимо понимать, что эта композиция ингибиторов существеннее тормозит восстановление Fe(III), протекающее в диффузионном режиме, а не восстановление протонов, реализующимся в кинетической области. В статических условиях коррозия протекает преимущественно за счет процесса, с кинетическим контролем. Роль диффузионных процессов минимальна и определяется лишь естественной конвекцией раствора.

Обсудим возможные причины снижения тормозящего действия исследуемых смесей ингибиторов на электродные реакции стали в присутствии  $Fe_2(SO_4)_3$ . В основе механизма действия органических ингибиторов лежит их адсорбция на поверхности стали. Адсорбируясь на стали молекулы органических соединений блокируют ее поверхность, что, во многом, определяет торможение ими электродных реакций. Более существенная защита происходит, когда органическое соединение, адсорбируясь на поверхности металла, образует не монослой ингибитора, а его полислой. В исследуемой нами системе органические соединения — катион ЧАС. В растворах  $H_2SO_4$ поверхность стали заряжена положительно, что

	Ингибитор								
$C_{\rm Fe(III)},{ m M}$	—	5 мМ ТБЭА	X + 5 мМ KI	5 мМ катамин АБ + 5 мМ KI					
	$i_{\infty}$	$i_{\infty}$	$Z_{\infty}$	$i_{\infty}$	$Z_{\infty}$				
0	61.3	10.7	83	3.1	95				
0.02	130	58	55	12	91				
0.05	300	360	-20	34	81				
0.10	630	1000	-59	290	71				
0.20	2500	3300	-32	-	—				

**Таблица 7.** Эффективные значения истинных кинетических токов катодной реакции ( $i_{\infty}$ ) и степени торможения этих токов ингибиторами ( $Z_{\infty}$ ) для стального дискового электрода Ст3 в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Примечание. *і* в  $A/m^2$ , *Z* в %; *E* = -0.30 В

препятствует адсорбции на ней органических катионов [23]. Совместное введение в раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> катионов ЧАС и І⁻ приводит к тому, что иодиды, адсобирируясь на стали, перезаряжают ее поверхность, способствуя облегчению сорбции органических катионов. В нашем случае, наличие в растворе Fe(III) приводит к частичному окислению иодидов до молекулярного иода, что будет ослаблять адсорбцию органических ингибиторов и их защитный эффект. Чем выше содержание  $Fe_2(SO_4)_3$  в коррозионной среде, тем сильнее он ухудшает адсорбцию ингибитора и, как следствие, замедление электродных реакций. Альтернативный и более общий полхол к снижению защитного действия ЧАС при коррозии сталей в кислых средах в присутствии солей Fe(III) предлагал Л.И. Антропов [24]. Присутствие в среде окислителя — соли Fe(III) смещает потенциал коррозии стали в область более высоких потенциалов, при которых поверхность металла имеет более положительный заряд. Как следствие, адсорбция органических катионов на такой поверхности более затруднена. В целом, оба эти подхода не вступают в противоречие друг с другом.

Таким образом, нами установлены причины ухудшения ингибиторной защиты низкоуглеродистых сталей в растворах кислот в присутствии солей Fe(III). Полученный результат важен в теоретическом и в практическом плане, поскольку показывает пути целенаправленного поиска соединений, способных комплексно замедлять коррозию стали в таких средах.

#### выводы

1. Наличие в растворах  $H_2SO_4$  соли Fe(III) приводит к ускорению коррозии стали в них в отсутствии и присутствии ингибиторов коррозии. При высоком содержании Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в растворе это приводит к полной потере ингибитором защитных свойств, что является следствием повышения агрессивности коррозионной среды из-за присутствия в ней дополнительного окислителя Fe(III). Окислительная способность, характеризуемая потенциалом редокс-пары Fe(III)/Fe(II), в этой системы ниже, предсказываемой теорией из-за связывания Fe(III) в комплексы сульфатанионами. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от содержания в ней Fe(III) хорошо описывается уравнением Нернста.

2. В растворах  $H_2SO_4$ , в отсутствии ингибитора, экспериментальное определение коэффициентов диффузии Fe(III) возможно методом циклической вольтамперометрии Pt-электрода или измерением зависимости тока их восстановления от частоты вращения дискового электрода, что дает близкие результаты. Это позволяет сделать вывод о возможности определения коэффициентов диффузии Fe(III) в ингибированных растворах  $H_2SO_4$  вторым методом.

3. В ингибированной 2 М  $H_2SO_4$  эффективные коэффициенты диффузии Fe(III) могут быть значительно ниже значений, наблюдаемых в аналогичных средах без ингибитора. Полученный эффект — результат диффузионных ограничений, связанных с их проникновением через слой ингибитора на поверхности стали, и не является следствием изменения истинного коэффициента диффузии этих катионов в самой агрессивной среде.

4. В 2 М  $H_2SO_4$  добавка  $Fe_2(SO_4)_3$  оказывает ускоряющее действие на катодный диффузион-TOK, обусловленный восстановлением ный Fe(III), но не влияет на катодное восстановление Н<sup>+</sup> и анодную ионизацию железа, характеризуюшиеся кинетическим контролем. Напротив, в ингибированной кислоте ускоряющее влияние катионов Fe(III) сказывается на две парциальные катодные и анодную электродные реакции стали. Негативное влияние катионов Fe(III) на ингибирование суммарной катодной реакции стали подтверждается значениями истинных кинетических токов, наблюдаемых в фоновых и ингибированных исследуемых средах в присутствии  $Fe_2(SO_4)_3$ . Слабое торможение коррозии низкоуглеродистой стали в растворах  $H_2SO_4$ , содержащих  $Fe_2(SO_4)_3$ , исследуемыми композиционными ингибиторами — результат ускоряющего действия катионов Fe(III) на три парциальных электродных реакции металла.

Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы. Тема "Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокомпозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях" (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. под. ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. С. 76.
- 2. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высш. школа, 1965. С. 348.
- 3. *Bockris J.O.M., Drazic D., Despic A.R.* // Electrochim. Acta. 1961. V. 4. № 2–4. P. 325. https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1
- Florianovich G.M., Sokolova L.A., Kolotyrkin Ya.M. // Electrochim. Acta. 1967. V. 12. № 7. P. 879. https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5
- 5. *Chin R.J., Nobe K.* // J. of The Electrochemical Society. 1972. V. 119. № 11. P. 1457. https://doi.org/10.1149/1.2404023
- Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 885. https://doi.org/10.31857/S0044453721060029
- 7. Umoren S.A., Solomon M.M. // J. of Ind. and Engin. Chem. 2015. V. 21. P. 81.
- https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.033
  8. Захаров В.А., Сонгина О.А., Бектурова Г.Б. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 11. С. 2212.

- 9. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Yurasova E.N. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 2. P. 411. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-18
- Belqat B., Laghzizil A., Elkacimi K. et al. // J. of Fluorine Chem. 2000. V. 105. № 1. P. 1–5. https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00256-6
- 11. *Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Юсупов Н.З. и др. //* Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 6. С. 813.
- 12. Рахимова М.М., Юсупов Н.З., Суяров К.Дж. и др. // Там же. 2013. Т. 58. № 8. С. 1090.
- Techniques of electrochemistry: Electrode Processes. V. 1. / Eds.: *E. Yeager and A.J. Salkind*. New York: Published by John Wiley & Sons Inc, 1972. 592 p.
- 14. *Лурье Ю.Ю*. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 255.
- Casas J.M., Crisóstomo G., Cifuentes L. // Hydrometallurgy. 2005. V. 80. № 4. P. 254. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.07.012
- Yue G., Zhao L., Olvera O.G., Asselin E. // Hydrometallurgy. 2014. V. 147–148. P. 196. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.008
- 17. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
- 18. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
- 19. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М: Наука, 1972. 344 с.
- Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л.: Химия, 1967. С. 103.
- Фрумкин А.Н., Айказян Э.А. Кинетика ионизации молекулярного водорода на платиновом электроде и роль анионов // Докл. АН СССР. 1955. Т. 100. № 2. С. 315.
- 22. Фрумкин А.Н., Тедорадзе Г.А. Кинетика ионизации молекулярного хлора // Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. № 3. С. 530.
- 23. *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
- 24. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах / Коррозия и защита от коррозии. Т. 2 (Итоги науки и техники). М.: ВИНИТИ, 1973. С. 27.

# = КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ =

УДК 544.6;621.355

# ТИТАНАТ ЛИТИЯ, ДОПИРОВАННЫЙ ЕВРОПИЕМ, КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

# © 2022 г. П. В. Корнев<sup>*a*,\*</sup>, Т. Л. Кулова<sup>*b*,\*\*</sup>, А. А. Кузьмина<sup>*b*</sup>, Е. К. Тусеева<sup>*b*</sup>, А. М. Скундин<sup>*b*</sup>, В. М. Климова<sup>*a*</sup>, Е. С. Кошель<sup>*c*,*d*,\*\*\*</sup>

<sup>а</sup> ООО Ланхит, 105118, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

<sup>с</sup>Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности "Гиредмет", 111524, Москва, Россия

<sup>d</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: pas-kornev@rambler.ru \*\*e-mail: tkulova@mail.ru \*\*\*e-mail: lizaveta567@yandex.ru Поступила в редакцию 10.07.2021 г. После доработки 10.07.2021 г. Принята к публикации 16.07.2021 г.

Титанат лития, допированный европием (от 0.2 до 2.0 мас. %) приготовлен высокотемпературным твердофазным синтезом. Исследованы процессы внедрения лития в такой материал и установлено, что допирование европием позволяет сместить конечный потенциал обратимого внедрения лития до 0.01 В, способствует увеличению удельной разрядной емкости, снижению удельной необратимой емкости и снижению поляризации электродов. Установлено, что удельная разрядная емкость образцов со степенью допирования 1.0–1.6 мас. % составляет 214 мАч/г при токе 20 мА/г и ~50 мАч/г при токе 3200 мА/г.

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, анод, титанат лития **DOI:** 10.31857/S0044453722020145

Титанат лития ( $Li_4Ti_5O_{12}$ , LTO) известен как перспективный материал отрицательного электрода (анода) литий-ионного аккумулятора. Достоинство титаната лития — его способность работать при высоких плотностях тока, соответствующих режиму 60 С, т.е. когда заряд и разряд протекает за 1 мин, при этом снижение емкости составляет не более 50% от номинальной емкости. Один из недостатков титаната лития — относительно невысокая теоретическая удельная емкость, которая составляет ~ 175 мАч/г.

Обратимый процесс внедрения лития в титанат лития протекает в интервале потенциалов от 3 до 1 В, при этом при внедрении трех ионов лития средняя степень окисления титана меняется от +4 до +3.4. Именно в этом диапазоне потенциалов кристаллическая решетка титаната лития не претерпевает значимых изменений, т.е. деградация отрицательных электродов при интеркаляции—деинтеркаляции ионов лития практически отсутствует.

Теоретически титанат лития можно восстановить до степени окисления титана +3, т.е. гипотетически есть возможность внедрить как минимум еще два иона лития. При этом теоретическая удельная емкость титаната лития составит 290 мАч/г. Однако при таком глубоком литировании (в диапазоне потенциалов от 3 до ~0.01 В) уже наступают необратимые структурные изменения, и емкость электрода быстро снижается при циклировании. Было показано, что допирование титаната лития в определенных случаях приводит к возможности обратимого внедрения пяти ионов лития без необратимых структурных изменений. Например, в работах [1, 2] было установлено, что допирование титаната лития галлием приводит к увеличению разрядной емкости и стабильности при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов.

Вообще допирование титаната лития посторонними катионами стало распространенным методом улучшения его электродных характеристик (повышения электронной проводимости, достигаемой разрядной емкости, снижению деградации при циклировании и др.). Сообщалось о допировании титаната лития такими элементами, как V, Nb, Zr, Al, Mn, Cr, Sc, Zn, Ru, W, Mg, Ni, Co. Особый интерес вызывает допирование титаната лития редкоземельными элементами, в том числе, лантаном [3–9] и неодимом [10]. В настоящей работе исследовано влияние допирования титаната лития европием на его электрохимические характеристики применительно к использованию в литий-ионных аккумуляторах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали рутил (TiO<sub>2</sub>) "ос.ч." со средним размером частиц ~10 нм, карбонат лития (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) "ос.ч." со средним размером 70 нм, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> "ос.ч." и HNO<sub>3</sub> "ос.ч.". Рутил (TiO<sub>2</sub>) и карбонат лития (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) подвергали гомогенизации с помощью вибрационной дисковой мельницы RS 200, "Retsch" (Германия) в течение 30 мин, число оборотов варьировали от 200 до 700 мин<sup>-1</sup>. Отдельно готовили раствор Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, для этого навеску Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворяли в азотной кислоте в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup>.

Гомогенизированную смесь засыпали в корундовые лодочки и добавляли раствор  $Eu(NO_3)_3$  в различных концентрациях. Объем раствора подбирали таким образом, чтобы приготовить пасту, затем помещали в электрическую печь SNOL 6,7/1300, Россия. Термообработку проводили при температуре 800°С (скорость нагрева 7 К/мин). Длительность изотермической выдержки составляла 8 ч. Образцы обозначались как LTOEu-*X*, где *X* – процентное содержание европия в допированном титанате лития.

Электрохимические измерения проводили в герметичных трехэлектродных электрохимических ячейках, содержащих рабочий электрод (титанат лития), вспомогательный электрод и электрод сравнения, изготовленные из металлического лития. В качестве электролита использовали 1 M LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат—диэтилкарбонат—диметилкарбонат (1:1:1). Все компоненты электролита закуплены в компании Aldrich и имели квалификацию "Battery grade". Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm.

Активную массу рабочего электрода готовили смешением 80% титаната лития, 15% сажи (Timcall) и 5% связующего поливинилиденфторида, предварительно растворенного в N-метилпирролидоне. Массу гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 в течение 10 мин и наносили на подложку скальпелем. Электроды сушили при температуре 90°С в сушильном шкафу до полного удаления N-метилпирролидона, после чего электроды подвергали прессованию с помощью пресса (давление 2 т) и повторно сушили в течение 8 ч в вакууме при температуре 120–130°С до полного удаления остатков воды. Масса активного компонента (титаната лития) составляла в среднем 8 мг/см<sup>2</sup>.

Циклирование электрохимических ячеек проводили с помощью гальваностата АЗРИВК-50-10В (ОАО "Бустер", Россия). Плотности тока при гальваностатическом циклировании составляли 20, 100, 200, 400, 800, 1600 и 3200 мА/г. Диапазон потенциалов циклирования составлял от 0.01 до 3.0 В.

Морфологию образцов исходного и допированного титаната лития исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40. Для определения массовой доли Еи в полученных образцах Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> применяли многоканальный спектрометр высокого разрешения "Гранд" (ВМК-Оптоэлектроника, Россия). Для получения достоверных результатов дугового атомно-эмиссионного анализа необхолимо, чтобы состав образцов сравнения (ОС) был максимально приближен к составу анализируемых проб. Для этого чистый по определяемому европию  $Li_4Ti_5O_{12}$  смешивали с образцами сравнения на графитовом порошке в соотношении 1 : 1 (5 мг Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: 5 мг образца сравнения на графитовом порошке). Построение градуировочных зависимостей проводили по серии ОС на графитовой основе с содержанием Еи в интервале 0.01-1 мас. %. В связи с тем, что Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и Еи относятся к средне- и труднолетучим веществам, использовали обточенные электроды, в качестве нижнего электрода выбран электрод с высотой заточенной части 10 мм, внутренним диаметром кратера 2.5 мм, глубиной кратера 2 мм, толщиной стенок 1 мм, в качестве верхнего электрода выбран электрод, заточенный на конус. На основании кривых выгорания и интенсивности линий Еи выбраны ток 15 А, межэлектродное расстояние 3 мм, время экспозиции 60 с (в течение которых происходит полное выгорание Eu).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Физико-химические исследования

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности образцов титаната лития с разной степенью допирования. Как видно, морфология образцов практически не меняется при допировании европием, размер частиц составляет ~ 200 нм.

По результатам электронно-дисперсионного анализа в допированных образцах содержание европия было достаточно равномерным. Среднее содержание европия в образцах приведено в табл. 1.





LTOEu0

Составляние и простивники и прос

LTOEu0

Рис. 1. СЭМ-изображения образцов титаната лития. Обозначения образцов указаны на рисунке.

#### Электрохимические исследования

Зарядно-разрядные кривые синтезированных образцов при различных токах заряда и разряда представлены на рис. 2. Катодная часть зарядноразрядной кривой отражает изменение потенциала титаната лития при внедрении лития, анодная часть кривой отражает процесс экстракции лития из титаната лития. Четкая площадка на зарядноразрядной кривой в области потенциала 1.5 В соответствует обратимому внедрению лития по двухфазному механизму. Обратимое внедрение лития в области потенциалов от 1 до 0.01 В происходит по механизму твердого раствора. Как видно из рис. 2, в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3.0 В все синтезированные образцы способны обратимо интеркалировать литий.

На рис. 3 представлены зависимости разрядной (анодной) емкости образцов титаната лития от номера цикла при различных плотностях тока. Разрядная емкость всех образцов на первом цикле превышает теоретическую емкость, эквивалентную обратимому внедрению трех ионов лития (175 мАч/г). Значения разрядной емкости, необратимой емкости на первом цикле И деградация при циклировании представлены в табл. 1. Как следует из таблицы, для образца LTOEu1.6 регистрируется максимальное значение разрядной емкости на первом цикле, равное 214 мАч/г, что соответствует обратимому внедре-
Номер образца	[Eu] <sub>,</sub> мас. %	$Q_1$	<i>Q</i> <sub>5</sub>	<i>Q</i> <sub>36</sub>	$\Delta_1, \%$	$\Delta_2, \%$	$Q_{\scriptscriptstyle \mathrm{H}}, \%$
LTOEu0	0	195.1	167.0	156.4	14.4	6.34	41.7
LTOEu0.2	0.2	195.5	145.6	119.2	25.6	18.2	48.0
LTOEu0.4	0.39	204.3	130.1	106.9	36.3	17.8	36.4
LTOEu0.6	0.6	206.6	180.8	160.27	12.47	11.5	44.4
LTOEu0.8	0.81	210.2	154.8	133.6	26.35	13.7	35.8
LTOEu1.0	1.0	200.0	172.1	159.2	13.9	7.4	35.5
LTOEu1.6	1.61	214.3	188.9	182.2	11.6	3.5	43.5
LTOEu2.0	2.05	209.8	177.7	164.5	15.3	7.4	39.5

Таблица 1. Электрохимические характеристики образцов титаната лития

Обознчения: [Eu] — массовое содержание Eu в L<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>;  $Q_1$ ,  $Q_5$  и  $Q_{36}$  — обратимая емкость на первом, пятом и 36 циклах соответственно, мАч/г;  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  — деградация за первые пять циклов и с шестого по 36 циклы;  $Q_{\rm H}$  — необратимая емкость на первом цикле.

нию 3.66 иона лития. Необратимая емкость первого цикла для всех образцов была примерно одинаковой и составила от 36 до 48%, при этом не было выявлено никакой корреляции между количеством допированного европия в титанате лития и величиной необратимой емкости. Таким образом, введение допанта не приводит к изменению необратимой емкости на первом цикле. Для всех исследуемых образцов регистрировали деградацию емкости на первых пяти циклах заряда-разряда, при этом наименьшая деградация (11.6%) была зарегистрирована для образца LTOEu1.6. Повышение плотности тока приводило к закономерному снижению обратимой емкости, что обусловлено затруднениями внедрения-экстракции лития в твердую фазу, при этом доля необратимых процессов при повышенных плотностях тока уменьшалась, и деградация при циклировании практически прекращалась.

Все синтезированные образцы демонстрировали способность работать при повышенных плотностях тока, при этом наибольшая величина разрядной емкости при плотности тока 3200 мА/г была зарегистрирована для образца LTOEu1.0 и составила 51 мАч/г.

После циклирования большими плотностями тока образцы титаната лития были повторно проциклированы плотностью тока 20 мА/г и была оценена деградация образцов с шестого по 36-й циклы. Установлено, что наименьшая деградация, равная 3.5%, регистрируется для образца LTOEu1.6.

Зависимость обратимой емкости титаната лития от количества допанта (Eu) имеет экстремальный вид (рис. 4). Увеличение количества допанта приводит к повышению обратимой емкости, достигая максимального значения при степени допирования 1.6%. Дальнейшее увеличение степени допирования приводит к снижению обратимой емкости.

Зависимость разрядной емкости всех синтезируемых образцов от плотности тока в логарифмических координатах представлена на рис. 5. Как видно из рис. 5, зависимость lg Q—lg *i* нелинейная, т.е. зависимость обратимой емкости от плотности тока не описывается уравнением Пейкерта. В то же время из анализа рис. 5 можно сделать вывод, что среди исследуемых образцов наилучшие скоростные характеристики при всех токах нагрузки демонстрируют образцы LTOEu0.6, LTOEu1.0 и LTOEu1.6.

Одна из характеристик, влияющих на величину разрядной емкости функционального материала при высоких плотностях тока, - поляризация. Чем выше поляризация, тем меньшие плотности тока способен выдерживать функциональный материал. Наглядное представление о влиянии плотности тока на анодную поляризацию (т.е. поляризацию в процессе разряда) электрода на основе титаната лития дает зависимость среднего потенциала (т.е. потенциала при степени литирования, равной 50%) от плотности тока, представленная на рис. 6 в полулогарифмических (тафелевских) координатах. Из рис. 6 видно, что несмотря на некоторый разброс экспериментальных результатов, наименьшей поляризацией характеризуются образцы со степенью допирования от 0.6 до 1.6%. Во всех случаях при токах более 100 мА/г



Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые образцов титаната лития при различных токах заряда и разряда [мА/г]. Обозначения образцов указаны на рисунках.



**Рис. 3.** Зависимости разрядной емкости титаната лития от номера цикла при различных плотностях тока. Номера образцов и плотности тока [мА/г] указаны на рисунках.



Рис. 4. Зависимость обратимой емкости титаната лития на первом цикле при плотности тока 20 мА/г от количества европия.



Рис. 5. Зависимость обратимой емкости образцов титаната лития от плотности тока.

выполняется уравнение Тафеля, причем тафелевский наклон минимален для образцов LTOEu0.6, LTO1.0, LTO1.6.



**Рис. 6.** Зависимость среднего потенциала образцов титаната лития от плотности тока. Номера образцов указаны на рисунке.

Таким образом, впервые исследованы процессы внедрения лития в титанат лития, допированный европием, при степенях допирования от 0.2 до 2.0 мас. %. Установлено, что допирование европием положительно влияет на обратимое внедрение лития: электроды с допированным титанатом лития способны к длительному циклированию в широком диапазоне потенциалов (от 0.01 до 3.0 В) без значительной деградации, что свидетельствует об отсутствии необратимых структурных изменений. Введение европия способствует ускорению электродного процесса, т.е. приводит к снижению поляризации, что позволяет эксплуатировать такие электроды при нагрузках до 3200 мА/г, соответствующих режиму 20 С. Определен оптимальный интервал содержания европия в титанате лития, составляющий 1.0-1.6 мас. %, при котором удельная разрядная емкость максимальна и составляет 214 мАч/г при разряде током 20 мА/г и ~50 мАч/г при токе 3200 мА/г. Установлено, что образцы титаната лития с оптимальной степенью допирования характеризуются наименьшей деградацией при циклировании.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего обра-

зования РФ. Физико-химические исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование в части методов химического анализа выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Kulova T.L., Kreshchenova Y.M., Kuz'mina A.A. et al. // Mend. Commun. 2016. V. 26. P. 238.
- 2. *Kulova T.L., Kuz'mina A.A., Skundin A. et al.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 3197.

- Gao J., Ying J., Jiang C., Wan C.// Ionics. 2009. V. 15. P. 597.
- Gao J., Jiang C., Wan C. // J. Electrochem. Soc. 2010. V.157. P.K39.
- Yi T.-F., Xie Y., Wu Q. et al. // J. Power Sources. 2012. V. 214. P. 220.
- Wang Z., Yang W., Yang J. et al. // Ibid. 2020. V. 46. P. 12965.
- Zhang Z., Xun R., Wang L., Meng Z. // Ceram. Intern. 2021. V. 47. P. 662.
- *Zhang L., Zhang X., Tian G. et al.* //Nat. Comm. 2020. V. 11. article No. 3490.
- 9. Ivanenko V.I., Maslova M.V., Kunshina G.B. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. P. 951.
- Vikram Babu B., Sushma Reddi M., Surendra K. et al. // A. Rama Krishna, K. Samatha, V. Materials Today: Proceedings. 2021. V. 43. P. 1485.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 96, № 2, с. 302-308

### ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.64:541.14:539.199

# ПОЛИСАХАРИДНЫЕ АЭРОГЕЛИ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ ФТОРИРОВАННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2022 г. А. С. Копылов<sup>*a,b,\**</sup>, Н. А. Аксенова<sup>*a,c*</sup>, М. А. Савко<sup>*a*</sup>, И. В. Шершнев<sup>*a*</sup>, Т. С. Зархина<sup>*a*</sup>, А. В. Кривандин<sup>*d*</sup>, О. В. Шаталова<sup>*d*</sup>, А. В. Черкасова<sup>*a*</sup>, П. С. Тимашев<sup>*a,c,e*</sup>, А. Б. Соловьева<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Федеральный исследовательский иентр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>с</sup> Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет

им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

<sup>d</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

<sup>е</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\**e-mail: via\_cetra@mail.ru* Поступила в редакцию 07.07.2021 г. После доработки 07.07.2021 г. Принята к публикации 12.07.2021 г.

На основе фторированного тетрафенилпорфирина (ФТФП), иммобилизованого на полисахаридные аэрогели (хитозан, альгинат кальция), получены твердофазные фотосенсибилизирующие системы. активные в генерации синглетного кислорода (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>). Иммобилизация проведена в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) или при высаживании ФТФП на аэрогель (АЭГ) из раствора в хлороформе. В присутствии полученных фотокаталитических систем определены кинетические параметры окисления триптофана в водной среде и антрацена в СК-СО<sub>2</sub>. Показано, что способ иммобилизации порфирина на аэрогель хитозана не влияет на величину эффективной константы скорости фотоокисления; в то же время активные фотокаталитические системы для ФТФП, иммобилизованного на АЭГ альгината кальция, получены только при импрегнации полимера молекулами ФТФП в среде СК–СО<sub>2</sub>. При этом установлено, что ФТФП, иммобилизованный как на аэрогелях хитозана, так и альгината кальция, сохраняет свою функциональную активность в течение 3-4 циклов в модельных процессах фотоокисления. Для выяснения причин различия фотокаталитической активности твердофазных аэрогельных систем, содержащих порфириновые фотосенсибилизаторы, использован метод дифференциального термического анализа. Установлено, в частности, что обработка хлороформом практически не влияет на процесс термоокислительной деструкции системы ФТФП-аэрогель хитозана. Изменение процесса термоокислительной деструкции катализатора после обработки системы ФТФП-АЭГ альгината кальция хлороформом свидетельствовало об изменении структуры системы. Сделан вывод, что полученные фотостабильные фотосенсибилизирующие системы на основе аэрогелей альгината кальция или хитозана, содержащие фторированные тетрафенилпорфирины, могут быть использованы для проведения процессов фотоокисления органических субстратов как в водных растворах, так и в сверхкритической среде.

*Ключевые слова:* аэрогели, хитозан, альгинат кальция, фторированные порфириновые фотосенсибилизаторы, иммобилизация, сверхкритический диоксид углерода **DOI:** 10.31857/S0044453722020133

Создание гетерогенных фотокаталитических систем, в том числе на основе порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС), "закрепленных" на полимерных носителях, повышает стабильность активных центров, упрощает процесс выделения конечных продуктов реакции и позволяет осуществлять обоснованный выбор катализаторов. Кроме того, в ряде случаев при иммобилизации гомогенных катализаторов на носители может измениться направление реакции, что используется для получения целевых продуктов окисления. Так, ранее было показано, что тетрафенилпорфирин, иммобилизованный на сополимер тетрафторэтилена и перфтор-3,6-диоксо-5-метил-6сульфонилфторидоктена-1 (МФ-4СК), меняет направление фотосенсибилизированной реакции окисления холестерина таким образом, что в качестве продукта реакции образуется производное нор-холестана, а не 5- и 7-гидропероксиды холестерина, как в гомогенном фотоокислении [1]. Одна из проблем создания таких систем заключается в поиске носителя для иммобилизации функционально активных соединений [2].

К новым типам носителей, использующихся в последнее время при создании гетерогенных каталитических систем, относятся аэрогели, наноструктурированные высокопористые материалы, обладающие большой удельной площадью поверхности и размерами пор порядка нескольких нанометров [3, 4]. Наиболее распространенными и изученными являются неорганические аэрогели, в частности, аэрогели на основе диоксида кремния, оксидов металлов, углерода [5, 6]. В последнее время изучаются возможности аэрогелей, сформированных на основе природных полимеров, обладающих собственной биологической [7, 8] и сорбционной активностью [9-11] для использования в медицине и фармакологии. Для этих целей используются природные полисахариды различной структуры: хитозан, крахмал, пектин, целлюлоза, альгинат натрия, карраген, агарагар [2, 7, 9–11]. Значительное число работ посвящено получению каталитических систем на основе аэрогелей полисахаридов для органического синтеза. Такая особенность связана прежде всего с комплексообразующими свойствами хитозана и альгината натрия. В частности, известно получение полимерного катализатора при иммобилизации (в этаноле и среде СК-СО<sub>2</sub>) комплекса Pd с сульфированным трифенилфосфином на твердые гели альгината кальция [12]. В таких системах низкомолекулярный катализатор не вымывается при регенерации, а введение следовых количеств воды повышает каталитическую активность системы. Иммобилизация металлокомплексного катализатора димавала Ru на аэрогель хитозана позволила получить полимерный катализатор, использование которого обеспечило высокие показатели реакции (выход и селективность) [13]. Дополнительное преимущество использования аэрогеля хитозана как носителя - его свойство катализировать некоторые реакции [14], а иммобилизация фотоактивных соединений (например, Fe- или Со-комплексов фталоцианинов) на аэрогель хитозана позволяет получать полимерные катализаторы, эффективные в процессах окисления олефинов (в ацетонитриле), в которых носитель выполняет роль сокатализатора [15]. Таким образом, полисахаридные аэрогели служат перспективными носителями для создания гетерогенных каталитических, в том числе порфиринсодержащих, систем.

В данной работе твердофазные системы ПФС– аэрогели получены двумя разными способами: импрегнацией полимеров фторированным тетрафенилпорфирином (ФТФП) в среде СК–СО<sub>2</sub> или адсорбцией ФТФП из его раствора в хлороформе. Выбор ФТФП в качестве фотосенсибилизатора связан с его высокой функциональной активностью в процессе генерации синглетного кислорода и хорошей растворимостью в хлороформе и среде СК-СО<sub>2</sub> [16], что обусловливало введение молекул ФТФП в матрицу в разагрегированном состоянии. В работе установлено влияние природы полимеров, а также способа иммобилизации на активность полученных систем в процессах генерации синглетного кислорода (в модельных реакциях окисления триптофана в водной фазе и окисления антрацена в среде СК-СО<sub>2</sub>). Методами дифференциального термического анализа и рентгеновской дифракции выявлены структурные особенности полисахаридных матриц, обусловливающие функциональные свойства фотосенсибилизирующих систем ПФС-аэрогели.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей для ПФС использовали полисахаридные аэрогели на основе хитозана (Sigma,  $M_w = 50-190$  кДа, степень деацетилирования 75-85%), а также альгината кальция, полученного из альгината натрия (Русхим). Структурные формулы альгината натрия и хитозана представлены на рис. 1. В качестве фотосенсибилизатора использовали безметальный *мезо*-тетракис(пентафторфенил)порфирин (ФТФП, Sigma). Структурная формула ФТФП представлена на рис. 1в.

Аэрогели полисахаридов получали из соответствующих гидрогелей, представляющих собой сферические трехмерно-сшитые структуры (диаметром  $d_0 = 2-3$  мм). Гидрогели альгината кальция получали из водных растворов альгината натрия с использованием сшивающего агента хлорида кальция по методикам, разработанным в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (РХТУ) Н.В. Меньшутиной, А.Е. Лебедевым, Д.Д. Ловской [17]. Сшитые гидрогели хитозана получали добавлением по каплям 3% раствора хитозана в 2% уксусной кислоте в 4.0 М водный раствор КОН согласно [18]; сформировавшиеся частицы промывали водой до нейтральной реакции среды. В сшитых гидрогелях полисахаридов замещали воду на изопропиловый спирт ("х.ч."), получая алкогели альгината кальция и хитозана. Алкогели сушили в сверхкритическом диоксиде углерода в проточном сосуде объемом 40 см<sup>3</sup> при 40°С и давлении ~13 МПа в течение 8 ч с образованием соответствующих аэрогелей (твердых гелей): альгинаткальциевых (АКА) и хитозановых (ХА).

Удельную площадь поверхности твердых гелей определяли по низкотемпературной (80 K) адсорбции аргона по методу БЭТ [2]. Значение



Рис 1. Структурные формулы альгината натрия (а), хитозана (б) и фторированного тетрафенилпорфирина (в).

удельной поверхности ( $S_{ya}$ ) для АКА составляло 340–360 м<sup>2</sup>/г, для ХА 290–310 м<sup>2</sup>/г.

Иммобилизацию ПФС на носители осуществляли импрегнацией твердых гелей порфирином в среде СК–СО<sub>2</sub> (90°С, 17 МПа, 1 ч) (ФТФП-носитель<sub>СК</sub>) [2] или иммобилизацией ФТФП из раствора в хлороформе (2 ч при комнатной температуре) (ФТФП–носитель<sub>р-р</sub>). Содержание ПФС в твердых гелях определяли по интенсивности полосы Соре в электронных спектрах поглощения (ЭСП) порфиринсодержащих растворов, полученных после растворения аэрогелей альгината кальция в водном растворе карбоната натрия, хитозана – в 0.2 М соляной кислоте. Содержание порфирина в полимерах,  $C_{\Phi T\Phi \Pi}$ , составляло 5.0 ×  $\times 10^{-7}$ –1.0 × 10<sup>-5</sup> моль/г.

Фотокаталитическую активность наполненных полимеров в воде определяли в модельном процессе окисления триптофана (тестового субстрата), аналогично методике, описанной в [2]. Для оценки возможности многократного использования каталитических систем на основе аэрогелей проводили последовательное фотоокисление триптофана в присутствии хитозановых аэрогелей с иммобилизованным ФТФП [2].

В среде СК–СО<sub>2</sub> для определения фотокаталитической активности ФТФП, иммобилизованного на АКА, использовали модельную реакцию окисления антрацена [16]. Реакцию проводили при температуре 50°С, давлении 10 МПа в стальном реакторе объемом 2 см<sup>3</sup> с кварцевыми окошками, что позволяло регистрировать изменения ЭСП антрацена непосредственно в ходе процесса в среде СК-СО2. Скорость реакции фотоокисления определяли на основе кинетической зависимости концентрации C(t) субстрата от времени t, рассчитываемой на основе уменьшения оптической плотности полосы поглощения антрацена  $(\lambda = 350 \text{ нм})$ , измеряемой с интервалом 30 с в течение  $\Delta t = 5$  мин, в области линейной зависимости изменения оптической плотности от времени. Концентрация антрацена составляла 1.2 ×  $\times 10^{-4}$  моль/л, масса образцов АКА – 10 мг, содержание порфирина в АКА 2.0 × 10<sup>-6</sup> моль/г. Для возбуждения порфирина реакционную смесь освешали полупроводниковым лазером с λ = = 405 нм и мощностью 100 мВт (производство ООО "ЛаС", Россия). Перед исследованием фотокаталитической активности для удаления с поверхности АКА неиммобилизованного ФТФП полученные образцы дважды выдерживали в среде СК-СО<sub>2</sub> (50°С, 10 МПа) по 2 ч.

Эффективные константы скорости фотоокисления субстрата ( $k_{\rm eff}$ , г/(с моль)), во всех случаях рассчитывали относительно содержания ФТФП в аэрогелях так, что  $k_{\rm eff} = \Delta C_{\rm суб}/(C_{\rm су6}C_{\rm ФТФП}\Delta t)$ , где  $C_{\rm су6}$  и  $\Delta C_{\rm су6}$  – соответственно концентрация субстрата в начальный момент времени и ее уменьшение при фотоокислении за время  $\Delta t$  (начальный интервал времени реакции, до 5 мин).

Дифференциальный термический анализ образцов аэрогелей альгината кальция и хитозана проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 фирмы NETTZCH согласно методике, приведенной в [2]. Процесс термоокислительной деструкции (ТОД) образцов проводили на воздухе в интервале температур 20–600°С, исследовали



**Рис. 2.** Зависимости эффективной константы фотоокисления триптофана в воде в присутствии  $\Phi T \Phi \Pi$ , иммобилизованного на AKA (*1*) и XA (*2*, *3*) в среде CK–CO<sub>2</sub> (*1*, *3*) и из раствора в хлороформе (*2*), от содержания порфирина в полимере (a); б – гистограмма активности ( $k_{eff}$ )  $\Phi T \Phi \Pi$ , иммобилизованного на XA в среде CK–CO<sub>2</sub>, при многократном использовании системы в качестве фотосенсибилизатора,  $C_{\Phi T \Phi \Pi} = 2 \times 10^{-6}$  моль/г.

зависимости потери массы и тепловых эффектов (ДСК) от температуры.

Рентгенодифракционное исследование исходных порошков полисахаридов и полученных из них аэрогелей проводили в области больших и малых углов рассеяния в центре рентгенодифракционного анализа ИБХФ РАН на дифрактометре с позиционно-чувствительным детектором [2]. Интенсивность рентгеновского рассеяния измеряли "на просвет" в интервале значений модуля дифракционного вектора 0.04 нм<sup>-1</sup> < *S* < 4.5 нм<sup>-1</sup> (*S* = 2sin $\theta/\lambda$ , 2 $\theta$  – угол рассеяния,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения; для использованного излучения Си $K_{\alpha} \lambda = 0.1542$  нм).

ЭСП образцов регистрировали на спектрофотометре Cary 50 (Varian, США) в диапазоне 200– 800 нм.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Фотосенсибилизирующая активность ФТФП, иммобилизованного на полисахаридных аэрогелях, в водном растворе субстрата

На рис. 2а приведены зависимости эффективной константы скорости фотоокисления триптофана ( $k_{eff}$ ) в присутствии фторированного тетрафенилпорфирина, иммобилизованного описанными выше способами на аэрогели: альгината

**Таблица 1.** Средние значения ( $k_{\rm eff}$ , г/(с моль)) для иммобилизованного на полисахаридных аэрогелях ФТФП при его содержании ~7 × 10<sup>-7</sup> моль/г

ФТФП-	ФТФП-	ФТФП-	ФТФП-
АКА <sub>СК</sub>	АКА <sub>р-р</sub>	ХА <sub>СК</sub>	ХА <sub>р-р</sub>
840	190	580	590

кальция (ФТФП–АКА<sub>СК</sub>, кривая *1*) и хитозана (ФТФП–ХА<sub>р-р</sub> и ФТФП–ХА<sub>СК</sub>, кривые *2* и *3*), от содержания порфирина в полимере. Видно, что значения  $k_{eff}$  с ростом содержания фотосенсибилизатора во всех случаях падают в ~ 6–10 раз. Подобные зависимости были получены ранее для ПФС, иммобилизованных на полимерных носителях различной природы, а снижение активности порфиринов обусловлено интенсификацией процессов агрегации с ростом их концентрации [19].

При этом, как видно из рис. 2а, при низких содержаниях ПФС ~7 ×  $10^{-7}$  моль/г значения эффективных констант скорости фотоокисления триптофана в присутствии фторированного тетрафенилпорфирина, введенного в альгинат кальция в среде СК-СО<sub>2</sub>, в ~1.5 раза выше, чем для систем на основе хитозана. Одним из объяснений несколько большей активности ФТФП, иммобилизованного на аэрогеле альгината кальция, может быть различие в значениях площади поверхности АКА и ХА, т.е. в условиях, когда порфирин максимально дезагрегирован (при низких содержаниях ПФС), становится значимым влияние площади поверхности. О влиянии площади поверхности аэрогельного носителя на фотосенсибилизирующие свойства иммобилизованного ФТФП также свидетельствует значительное падение константы  $k_{\rm eff}$  в случае системы  $\Phi T \Phi \Pi -$ АКА<sub>р-р</sub> (табл. 1). Было установлено, что площадь поверхности альгинат-кальциевых аэрогелей уменьшается на ~20% (до ~270 м<sup>2</sup>/г) в результате обработки его хлороформом, в то время как соответствующая величина для хитозановых аэрогелей практически не менялась.

Как следует из рис. 26, фотокаталитические системы  $\Phi T \Phi \Pi - X A_{CK}$  сохраняют свою активность при многократном их использовании (до

4 циклов). При этом не наблюдалось снижения концентрации порфирина в процессе окисления, а снижение  $k_{\rm eff}$ , очевидно, связано со снижением доступности фотосенсибилизирующих центров для субстрата. Аналогичные результаты были получены ранее для систем тетрафенилпорфирин—АКА [2]. Таким образом, все системы, кроме ФТФП—АКА<sub>р-p</sub>, обладают сопоставимой активностью.

### Фотосенсибилизирующая активность ФТФП, иммобилизованного на полисахаридных аэрогелях, в среде СК-СО<sub>2</sub>

Известно, что СК-СО<sub>2</sub> – перспективная среда для проведения фотокаталитического окисления органических субстратов благоларя ллительному времени жизни синглетного кислорода (~5 мс), по сравнению с большинством органических сред [20]. Была исследована фотокаталитическая активность полученных АКА с иммобилизованным  $\Phi T \Phi \Pi$  при многократном окислении антрацена в среде СК-СО<sub>2</sub> (рис. 3). Показано, что, как и в случае с водной фазой, полученные каталитические системы обладали активностью при окислении субстрата ( $k_{eff} = 250 - 350 \, \text{г/(с моль)}$ ), сохраняющейся до 4 циклов. При этом установлено, что предварительное выдерживание каталитической системы в условиях СК-СО2 позволило избавиться от высвобождения ФТФП в объем реактора и загрязнения продуктов реакции при многократном использовании. Таким образом, указанные каталитические системы могут оказаться перспективными при использовании в среде СК-СО<sub>2</sub>.

#### Структурные особенности полисахаридных аэрогелей

Для выявления особенностей формирования аэрогелей хитозана и альгината кальция было проведено рентгенодифракционное исследование этих аэрогелей и исходных полисахаридов, из которых они были получены. На рис. 4а и 4б приведены дифрактограммы исходного хитозана и его аэрогеля. Для альгината кальция были получены аналогичные результаты. Дифрактограммы порошка хитозана (рис. 4а, кривая 1) и его аэрогеля (рис. 46, кривая *1*) содержат широкие дифракционные пики, характерные для структуры хитозана. Основное различие наблюдается в области малых углов рассеяния (рис. 4б). Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния аэрогелем хитозана (рис. 46, кривая 2) в десятки раз выше интенсивности рассеяния исходным хитозаном (рис. 46, кривая 1). Это, очевидно, связано с пористой (5-30 нм [18]) структурой аэрогеля хитозана, обусловливающей высокую удельную площадь поверхности (~300 м<sup>2</sup>/г), что способ-



**Рис. 3.** Гистограмма активности  $\Phi T \Phi \Pi$ —АКА (значения  $k_{\text{eff}}$ ) при многократном использовании системы в качестве фотосенсибилизатора окисления антрацена в среде СК—СО<sub>2</sub>.

ствует иммобилизации молекул ПФС на матрице в разагрегированном состоянии. Анализ формы кривых интенсивности малоуглового рассеяния аэрогелями хитозана и альгината кальция показал, что эти аэрогели имеют фрактальную поверхность.

Для выяснения возможных причин различия фотокаталитической активности твердофазных систем, содержащих ФТФП, полученных в разных условиях (через раствор в хлороформе и в среде СК–СО<sub>2</sub>) был использован метод дифференциального термического анализа. Ранее этот метод оказался информативным для выявления особенностей структуры альгинат-кальциевого аэрогеля [2].

Из рис. 5а видно, что обработка хлороформом хитозанового аэрогеля не приводит к изменению процесса его термоокислительной деструкции, поскольку кривые ДСК необработанного и обработанного хлороформом ХА практически идентичны. Это свидетельствует о сохранении структуры аэрогеля хитозана в растворе хлороформа, чем, по-видимому, и объясняется отсутствие различия в значениях  $k_{\rm eff}$  для ФТФП–ХА<sub>СК</sub> ( $k_{\rm eff} = 580$ ) и ФТФП–ХА<sub>р-р</sub> ( $k_{\rm eff} = 590$ ).

У альгинат-кальциевого аэрогеля обработка хлороформом приводит к изменению процесса его ТОД. На кривой ДСК (рис. 56) у системы ФТ-ФП-АКА<sub>р-р</sub> в области температур 400–500°С по-является большой экзотермический пик с максимумом при T = 453°С, отсутствующий на кривой ДСК системы ФТФП-АКА<sub>СК</sub>. Наблюдается также сдвиг экзо-пика с максимумом при T = 403°С на 20°С в область более высоких температур ( $T_{\text{макс}} = 453$ °С), исчезает широкий высокотемпературный экзо-пик с максимумом при T = 527°С. Эти изменения процесса ТОД системы на основе



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы исходного порошка хитозана (*1*) и аэрогеля хитозана (*2*), полученные в области больших (а) и малых (б) углов рассеяния.



**Рис. 5.** Кривые тепловых эффектов (ДСК) при термоокислительной деструкции ХА (а) и АКА (б), необработанных (*1*) и обработанных (*2*) хлороформом.

порфирина, иммобилизованного на альгинаткальциевый аэрогель из раствора в хлороформе, а также проявление процесса "схлопывания" и уменьшение величины площади поверхности (~20%) свидетельствуют, возможно, о частичном разрушении в результате обработки хлороформом комплексных связей в ФТФП-АКА<sub>р-р</sub>, определяющих большую величину площади поверхности и пористости системы твердофазного катализатора Именно этим, вероятно, можно объяснить снижение эффективной константы скорости фотоокисления для ФТФП-АКА<sub>р-р</sub> до значений  $k_{\text{eff}} = 190$  по сравнению с  $k_{\text{eff}} = 840$  для системы  $\Phi T \Phi \Pi - A K A_{\text{CK}}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при использовании в качестве носителя для фторированного порфирина аэрогеля хитозана фотокаталитическая активность систем П $\Phi$ С–А $\Im$ Г ХА практически одинакова вне зависимости от способа иммобилизации порфирина (в среде СК–СО<sub>2</sub> или хлороформе), тогда как в случае использования аэрогелей альгината кальция в качестве носителя фотокаталитические системы с сопоставимыми значениями эффективных констант фотоокисления можно получать только при импрегнации полимера молекулами  $\Phi$ Т $\Phi$ П в сверхкритическом СО<sub>2</sub>. Такая зависимость фотоактивности порфиринсодержащих систем на основе АКА от метода введения порфирина может быть связана с частичной "усадкой" аэрогеля альгината кальция при обработке хлороформом, что, очевидно, приводит к агрегации иммобилизованных молекул П $\Phi$ С.

Было также установлено, что ФТФП, иммобилизованный на аэрогелях хитозана и альгината кальция, сохраняет свою функциональную активность в течение 3–4 циклов процессов фотоокисления триптофана в воде и антрацена в среде СК–СО<sub>2</sub> соответственно. Учитывая низкую каталитическую активность систем АКА–ФТФП, полученных иммобилизацией порфиринового фотосенсибилизатора в хлороформе, можно утверждать, что импрегнация порфирином АКА и ХА в среде СК–СО<sub>2</sub> — наиболее подходящий способ получения аэрогельных фотосенсибилизирующих систем, активных в процессах генерации синглетного кислорода. Такие фотокаталитические системы показали свою перспективность для проведения с их участием процессов фотоокисления органических субстратов как в водных растворах, так и в сверхкритическом диоксиде углерода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18-29-06019, получение фотоактивных систем на основе аэрогелей полисахаридов), а также в рамках госзадания (тема № 0082-2019-0012, анализ структуры полимерных носителей после СК-импрегнирования функционально-активными соединениями).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ржезников В.М., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б. и др. Патент РФ № 2281289, 2006.
- Solovieva A.B., Kopylov A.S., Savko M.A. et al. // Scientific Reports. 2017. V. 7. 12640. https://doi.org/10.1038/s41598-017-12945-9
- Du A., Zhou B., Zhang Z. and Shen J. // Materials. 2013. V. 6. P. 941. https://doi.org/10.3390/ma6030941
- 4. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 4243.

https://doi.org/10.1021/cr0101306

- Moreno-Castilla C. // Carbon. 2005. V. 43. P. 455. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.022
- Jones S.M., Flynn G. // Meteorit. Planet. Sci. 2011. V. 46. V. 1253. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2011.01223.x

- Ding B.B., Cai J., Huang J.C. et al. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 5801. https://doi.org/10.1039/C2JM16032C
- Garcia-Gonzalez C.A., Alnaief M., Smirnova I. // Carbohydr. Polym. 2011. V. 86. P. 1425. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.066
- Chang X., Chen D., Jiao X. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 7721. https://doi.org/10.1021/jp8011359
- Raman S.P., Keil C., Dieringer P. et al. // J. Supercritical Fluids. 2019. V. 153. 104545. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104545
- López-Iglesias C., Barros J., Ardao I. et al. // Carbohydr. Polym. 2019. V. 204. P. 223. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.012
- Valentin R., Molvinger K., Viton C. et al. // Biomacromol. 2005. V. 6. P. 2785. https://doi.org/10.1021/bm050264j
- Al-Azmi A., Keshipour S. // Cellulose. 2020. V. 27. P. 895. https://doi.org/10.1007/s10570-019-02838-7
- Ricci A., Bernardi L., Gioia C. et al. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 6288. https://doi.org/10.1039/C0CC01502D
- Sorokin A.B., Quignard F., Valentin R., Mangematin S. // Appl. Catal. A. 2006. V. 30. P. 162. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.060
- Shershnev I.V., Glagolev N.N., Bragina N.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. P. 1095. https://doi.org/10.1134/S1990793114080119
- Menshutina N.V., Lovskaya, D.D., Lebedev A.E., Lebedev E.A. // Ibid. 2017. V. 11. P. 1296. https://doi.org/10.1134/S1990793117080073
- Lovskaya D., Menshutina N., Mochalova M. et al. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2055. https://doi.org/10.3390/polym12092055
- Solovieva A.B., Timashev S.F. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. P. 965. https://doi.org/10.1070/RC2003v072n11ABEH000827
- Okamoto M., Takagi T., Tanaka F. // Chem. Lett. 2000. V. 29. P. 1396. https://doi.org/10.1246/cl.2000.1396

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1

# СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЖИДКОСТИ В СИСТЕМЕ ВОДА-СОЛЬ ЛАНТАНОИДА ИЛИ НИКЕЛЯ-Д2ЭГФК-РАЗБАВИТЕЛЬ

© 2022 г. Н. Ф. Кизим<sup>*a*</sup>, Е. Н. Голубина<sup>*a*,\*</sup>

<sup>а</sup> Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия \*e-mail: Elena-Golubina@mail.ru Поступила в редакцию 10.08.2021 г. После доработки 05.09.2021 г. Принята к публикации 14.09.2021 г.

Показана возможность создания структуры, существующей более 2 ч, из двух несмешивающихся жидкостей на основе водного раствора PrCl<sub>3</sub> (или YbCl<sub>3</sub>, или NiCl<sub>2</sub>) и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в 1.2-дихлорэтане с протяженной вертикальной границей раздела жидкостей.

*Ключевые слова:* 3D печать жидкости в жидкость, структурообразование жидкости, межфазная пленка, Д2ЭГФК, соль лантаноида, соль никеля **DOI:** 10.31857/S0044453722020121

В настоящее время значительное внимание уделяют "структурированию жидкости" (иначе "3D печать жидкости в жидкость"). Созданная форма может быть произвольно изменена, например, деформирована, но за счет текучести жидкости функциональные свойства такой конструкции сохраняются. Области применения структурированных жидкостей разнообразны: мягкая робототехника, биомедицинские приложения, накопление и преобразование энергии, жидкостная электроника. В частности, они используются в растягивающихся электронных устройствах с жидкими проводниками [1-3]. Для производства материалов с динамическими характеристиками Т. Рассел с сотр. [4, 5] предложили системы из двух несмешивающихся жидкостей, в каждой из которых имеется реагент, а при контакте жидкостей реагенты образуют двумерные сборки из наночастиц ПАВ, локализующиеся на межфазной границе, разделяющие (расклинивающие) растворы. В качестве одного из реагентов авторы [5] предложили использовать органические полимеры.

Системы из двух несмешивающихся жидкостей с межфазной пленкой могут быть созданы на основе водных растворов солей лантаноидов и растворов органических кислот, в частности, ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в органическом разбавителе, не смешивающемся с водой [6]. В экспериментах использовали бидистиллированную воду, хлорид празеодима ("х.ч."), 1.2-дихлорэтан ("х.ч."). Ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) очищали по методике [7]. В стеклянную ячейку (диаметром ~2.4 см) помещали 8 мл водного раствора хлорида празеодима, иттербия или никеля с концентрацией 0.1 М. Затем с помощью пипетки на 2 мл, подведя ее сливную часть почти непосредственно к поверхности водного раствора, аккуратно сливали органический раствор – 0.05 М Д2ЭГФК в 1,2-дихлорэтане. Опыты проводили при температуре  $25 \pm 1^{\circ}$ С.

Плотность органической жидкости выше плотности водной жидкости, поэтому органиче-



Рис. 1. Вид системы водный раствор хлорида празеодима-раствор Д2ЭГФК в 1.2-дихлорэтане сбоку (а) и сверху (б) через 30 с после наливания органического раствора.

#### КИЗИМ, ГОЛУБИНА



Рис. 2. Вид системы водный раствор хлорида празеодима-раствор Д2ЭГФК в 1.2-дихлорэтане сбоку (а) и сверху (б) через 2 ч после наливания органического раствора.

ская жидкость стремится опуститься на дно ячейки, сформировать стратифицированную систему. Однако в системе протекает быстрая гетерофазная реакция, возникают молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата металла. Благодаря коагуляции и полимеризации с участием Д2ЭГФК образуются наночастицы, локализованные на межфазной поверхности. В результате самосборки наночастиц формируется межфазная пленка. Обладая определенной механической прочностью и эластичностью, она удерживает органическую фазу, не давая возможности ей опуститься на дно ячейки. Ситуация осложняется протеканием спонтанной поверхностной конвекции, которая приводит к спонтанному эмульгированию, наблюдаемому в виде помутнения органического раствора. Образовавшаяся структура с вертикальной границей раздела фаз (рис. 1), является диссипативной, существующей определенное время. Вертикальный столб органической жидкости со временем внизу расширяется (рис. 2а), протекает коалесценция, и на поверхности органического раствора появляются новые капельки водного раствора (рис. 2б). Можно разместить несколько капель органического раствора, которые не сливаются (рис. 3а). Образовавшиеся структуры существуют более 2 ч (рис. 3б). Возникновение такой структуры обусловлено дифильностью молекулы Д2ЭГФК. Но Д2ЭГФК взаимодействует и с ди-(2-этилгексил)фосфатом празеодима, образуя кислую соль, способную растворяться в органической жидкости, что и обусловливает распад структуры во времени.





**Рис. 3.** Вид системы водный раствор хлорида празеодима—раствор Д2ЭГФК в 1.2-дихлорэтане сбоку (а) и сверху (б) через 1 мин после размещения капель органического раствора.

Аналогичные структуры наблюдались и в системах с солью иттербия (вместо соли празеодима) и с солью никеля.

Возникновение протяженной вертикальной границы раздела в указанных системах замечено впервые. В настоящее время проводятся исследования по выяснению механизма, созданию структур с заданной геометрией и их стабилизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00194 и гранта Правительства Тульской области ДС/166 от 29.10.2020 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bartlett M.D. // Nature Materials. 2021. V. 20. P. 714.
- Zhijun Ma, Qiyao Huang, Qi Xu, Qiuna Zhuang et al. // Ibid. 2021. V. 20. P. 859.
- Shanliangzi Liu, Dylan S. Shah, Rebecca Kramer-Bottiglio // Ibid. 2021. V. 20. P. 851.
- 4. Feng W., Chai Y., Forth J., Ashby P.D. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 1095.
- 5. *Gu P.-Y., Chai Y., Hou H., Xie G. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 35. P. 12240.
- 6. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 508.
- 7. *McDowell W.J., Perdue P.T., Case G.N.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. V. 38. № 11. P. 2127.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 2 2022