

СОДЕРЖАНИЕ

Том 95, номер 8, 2021

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Формирование объемной керамики на основе оксида алюминия
методом электрофоретического осаждения из суспензий наночастиц

Е. Г. Калинина, Д. С. Русакова, А. С. Кайгородов, А. С. Фарленков, А. П. Сафронов 1137

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Синтез, кристаллическая структура и теплофизические свойства
нанокерамики на основе $ZrTiO_4$

А. К. Бачина, О. В. Альмяшева, Д. П. Данилович, В. И. Попков 1148

Политермическое исследование двух- и трехжидкофазных состояний
и эффектов всаливания–высаливания в тройной системе
йодид калия–вода–триэтиламин

Д. Г. Черкасов, А. И. Калмыкова, В. В. Данилина 1156

Синтез, кристаллическая структура, оптические и термодинамические
свойства $PrAlGe_2O_7$

*Л. А. Иртюго, Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, В. М. Денисов,
А. С. Александровский, В. В. Белецкий, Е. Ю. Сивкова* 1165

Теплоемкость системы этиленгликоль–диметилсульфоксид

А. В. Тюрин, И. А. Солонина, М. Н. Родникова, Д. А. Сироткин 1171

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние температуры на устойчивость комплексных соединений $Re(V)$
с N-этилтиомочевинной

Ф. Дж. Джамолитдинов, С. М. Сафармамадзода, Дж. А. Давлатшоева 1175

Изучение стабильности нанесенных гетерополисоединений методом
ИК-спектроскопии диффузного отражения

О. П. Ткаченко, Р. А. Газаров, Л. М. Кустов 1180

Влияние пространственного фактора на кинетику деструкции
окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразино–порфиразина
в системе азотсодержащее основание–диметилсульфоксид

О. А. Петров, М. В. Шиловская 1189

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Сорбция пиридин-3-карбоновой кислоты Fe-содержащим сульфокатионитом КУ-2

Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, О. Г. Альтшулер 1194

Роль неорганического фосфата в фотогенерации пероксида водорода
в водных растворах производных аденина при 77 К

Т. А. Ложинова, А. В. Лобанов, Е. Н. Дегтярев, О. Н. Бржевская, А. В. Ландер 1200

Собственное излучение водных растворов сильных кислот
в миллиметровой области спектра

А. К. Ляценко, И. М. Каратаева, В. С. Дунашев, А. Ю. Ефимов 1211

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследование взаимодействий додецилсульфата натрия с L-триптофаном
методами денсиметрии и компьютерного моделирования

М. С. Курбатова, Г. Н. Тарасова, Е. Ю. Тюнина, Н. И. Гиричева 1216

Механизм и термодинамические характеристики дегидратации катиона H_3SO_4^+ <i>А. А. Дегтярев, Т. П. Дьячкова, Д. П. Ростова, А. В. Рухов</i>	1225
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Наноразмерные адсорбенты диоксида углерода <i>А. А. Грейш, А. Л. Кустов, П. В. Соколовский</i>	1232
Влияние цитрата натрия на фотохимическое получение наноструктур серебра с заданным оптическим спектром локализованного поверхностного плазмонного резонанса <i>Г. И. Романовская, М. В. Королева</i>	1237
Термическое разложение $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$, $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2$ с образованием металлических и биметаллических наночастиц <i>Л. И. Юданова, А. В. Ищенко, Н. А. Рудина</i>	1241

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция кофейной кислоты пирогенным оксидом алюминия из водных растворов <i>Н. А. Липковская, В. Н. Барвинченко</i>	1249
Влияние озонирования на сорбционные свойства лигноцеллюлозных материалов по отношению к катионному красителю <i>Е. М. Бенько, Н. А. Мамлеева, А. Н. Харланов</i>	1255
Условия формирования и свойства адсорбента, полученного на основе модифицированного полиимидом оксида алюминия <i>Е. Ю. Яковлева, Е. Е. Барановская</i>	1262

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Выявление аномалий газохроматографических индексов удерживания гомологов на основании их гомологических инкрементов <i>И. Г. Зенкевич</i>	1269
Хроматографическое разделение и определение антоцианов в условиях обращенно-фазовой хроматографии при использовании в качестве подвижных фаз систем ацетонитрил–муравьиная кислота/фосфорная кислота–вода <i>В. И. Дейнека, Е. Ю. Олейниц, Я. Ю. Саласина, И. П. Блинова, Л. А. Дейнека</i>	1278

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

К моделированию динамики вторичных фотореакций <i>В. А. Морозов</i>	1284
--	------

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ
ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.6.018.42-16

ФОРМИРОВАНИЕ ОБЪЕМНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
ИЗ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ

© 2021 г. Е. Г. Калинина^{a,b,*}, Д. С. Русакова^b, А. С. Кайгородов^{a,b},
А. С. Фарленков^{b,c}, А. П. Сафронов^{a,b}

^a Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт электрофизики, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

^c Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург, Россия

*e-mail: jelen456@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 19.11.2020 г.

Принята к публикации 03.12.2020 г.

Методом электрофоретического осаждения (ЭФО) сформирована высокоплотная керамика из суспензий нанопорошков на основе оксида алюминия. Нанопорошки на основе Al_2O_3 получены методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) из сплава Al–Mg с содержанием Mg 1.3 мас. %. Устойчивые неводные суспензии для ЭФО получены с применением слабоагрегированных наночастиц Al_2O_3 , имеющих сферическую форму с удельной поверхностью $40 \text{ м}^2/\text{г}$. Показано, что с использованием метода ЭФО и спекания при температуре 1650°C возможно формирование высокоплотной керамики с плотностью $3.93 \text{ г}/\text{см}^3$ (98.6% от теор.) и микротвердостью $17.7 \pm 0.5 \text{ ГПа}$. Установлено, что применение нанопорошка на основе оксида алюминия, полученного из сплава Al–Mg, привело к существенному улучшению спекаемости керамики за счет образования $\approx 2.5 \text{ мас. \%}$ шпинели $MgAl_2O_4$, что позволило повысить плотность и микротвердость керамических образцов.

Ключевые слова: Al_2O_3 , наночастицы, суспензия, микротвердость, электрофоретическое осаждение (ЭФО)

DOI: 10.31857/S0044453721080148

Керамика на основе оксида алюминия обладает уникальными свойствами, среди которых можно выделить химическую стойкость, огнеупорность, высокую прочность и низкую электропроводность, что обуславливает ее применение в широком спектре высокотехнологичных отраслей энергетики, машиностроения, электротехнической промышленности и приборостроения [1–3]. На основе оксида алюминия формируют тонкопленочные покрытия, используя методы импульсного лазерного осаждения [4, 5], химического осаждения из газовой фазы [6, 7], золь-гель-метод [8]. Компактирование порошков оксида алюминия осуществляют методами изостатического и магнитно-импульсного прессования [9–11], шликерного литья [12, 13]. Методы одноосного и изостатического прессования имеют существенные недостатки и требуют дорогостоящего оборудования. В силу высокой энергии поверхностного слоя частицы порошка при

прессовании активно взаимодействуют между собой и оказывают значительное сопротивление при компактировании, что приводит к формированию неоднородностей плотности внутри компакта, внутренних напряжений, пор внутри керамики при последующем спекании [14].

Для получения высокоплотной керамики перспективно применение нанопорошков, однако, наряду с имеющимися преимуществами нанопорошков, такими как сниженная температура спекания керамики, меньший размер зерен, возникают и значительные сложности при их прессовании ввиду развитой поверхности наночастиц и избыточной поверхностной энергии [15]. Применение коллоидных методов при компактировании порошков исключает напряженность компактов, однако, в суспензии принципиально важна роль взаимодействия частиц в жидкой среде и их агрегация [16].

Перспективным коллоидным методом компактирования частиц из устойчивых суспензий порошков является метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который обладает следующими преимуществами: простота и низкая стоимость оборудования, индифферентность к форме покрываемой поверхности, регулирование толщины, морфологии тонкой пленки или компакта путем изменения времени и приложенного напряжения [17–20]. Известно, что методом ЭФО получают не только тонкие пленки на основе оксида алюминия [21–23], но и объемные плотные компакты [24, 25], а также пористые образцы [26]. Наряду с отмеченными выше преимуществами ЭФО, применение этой технологии при формировании объемной керамики позволяет улучшить однородность компактов, дает возможность гибко регулировать форму образцов, проводить локальное осаждение для формирования 3D-структур [27], в том числе при реализации аддитивных технологий [28]. В качестве примера применения ЭФО в аддитивных технологиях изготовления керамики можно привести работу [29], в которой применяли полый электрод для осуществления локального осаждения частиц из суспензии оксида алюминия со средним размером 200 нм на поверхности пористой и проницаемой для ионов фторопластовой мембраны. В результате экспериментов были получены локальные участки осажденного оксида алюминия с высотой и поперечным размером ~ 500 мкм.

Необходимый этап реализации ЭФО – приготовление устойчивой суспензии [20]. Для получения устойчивых суспензий на основе оксида алюминия, например, с использованием коммерческих порошков α - Al_2O_3 TM-DAR (Boehringer Ingelheim Chemicals, Tokyo, Japan), α - Al_2O_3 АКР-50 (Sumitomo Chem. Co., Ltd.), многие авторы вынуждены применять различные дисперсанты, такие как монохлоруксусная кислота [30], полиэтиленмин [31], фосфатные эфиры [24]. Авторы [30] применяли коммерческие порошки Al_2O_3 с добавкой 0.05 мас. % MgO (Malakoff Ind., USA) со средним размером частиц 330 и 470 нм. При введении ЭФО из суспензии в изопропанол с добавлением монохлоруксусной кислоты и поливинилбутирала были получены объемные образцы керамики плотностью 98.5–99.2% от теор. и микротвердостью 17.8–18.0 ГПа. В [31] сообщается о применении горячего изостатического прессования (180 МПа, 1250°C) для уплотнения керамики после компактирования методом ЭФО. В результате была достигнута плотность алюмооксидной керамики 95.3% от теор.

В работе [25] были проанализированы потенциальные возможности технологии ЭФО при формировании объемной керамики из различных коммерческих нано- и субмикронных порошков

оксида алюминия, было определено, что при применении нанопорошков со средним размером частиц 45 нм (Nanotek, Nanophase Technologies Corporation, USA) и 50 нм (MTI Corporation, USA) плотность неспеченных компактов составляла 27 и 42% соответственно, а при применении субмикронных порошков со средним размером частиц 150 нм (Inframat Advanced Materials, USA) и 700 нм (Alcoa, USA) – 56 и 59% от теоретической соответственно. Для повышения абсолютного значения дзета-потенциала суспензии на основе субмикронных порошков Inframat и Alcoa в этаноле авторы использовали добавку уксусной кислоты 0.2 и 0.3 мас. %, что сдвигало дзета-потенциал в сторону отрицательных значений (–49 и –60 мВ), в то время как суспензии нанопорошков Nanotek и МТИ не требовали дополнительной стабилизации и характеризовались высокими положительными значениями дзета-потенциала (+61 и +79 мВ). В работе [32] было показано влияние плазменной обработки применяемого для ЭФО субмикронного оксида алюминия ($D_{\text{ВЕТ}} = 150$ нм, TM-DAR, Taimi Chemicals, Japan) на свойства полученных осадков, т.е. плазменная активация поверхности порошка улучшает гладкость поверхности осадков и повышает их плотность до и после спекания.

Использование слабоагрегированных нанопорошков со сферической формой частиц, полученных методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) [33, 34] позволит упростить приготовление самостабилизированных суспензий для ЭФО [35]. Отсутствие дополнительной стабилизации суспензии (например, введение дисперсантов, неорганических и органических кислот, оснований и молекулярного йода) позволит избежать отрицательного влияния дисперсантов и зарядовых агентов на процесс спекания керамических образцов. Однако, переход к нанопорошкам порождает ряд физико-химических проблем, связанных с преодолением агрегации наночастиц в суспензиях. Наши более ранние работы посвящены исследованию устойчивых суспензий (дисперсности, фракционного состава, электрокинетического потенциала, влияния ультразвуковой обработки и центрифугирования) [36] и формированию методом ЭФО как индивидуальных тонкопленочных слоев на основе оксидов циркония, церия и церата бария [37, 38], так и композитных покрытий, полученных из смешанных суспензий, содержащих нанопорошки различной природы [39]. Тематика наших работ наиболее полно отражена в обзоре [18].

Как показал анализ литературы, характерная особенность применения ЭФО – сравнительно невысокая плотность неспеченных компактов (~ 27 –60 мас. % от теор.), причем при применении нанопорошков плотность компактов снижается, как было отмечено в [25], поэтому представляет

интерес поиск методов интенсификации процесса уплотнения керамики в ходе спекания. Для получения высокоплотной керамики при применении коллоидных методов, в том числе с использованием ЭФО, возможно применение композитных суспензий, содержащих микроразмерные и наноразмерные частицы α -Al₂O₃ и δ -Al₂O₃, что оказывает влияние на последующее спекание и уплотнение керамики [40]. Известно, что добавление MgO к оксиду алюминия оказывает влияние на процесс спекания, а именно, вызывает уплотнение керамики при спекании за счет интенсификации диффузионных процессов на границах зерен, поэтому применение допированного магнием оксида алюминия можно использовать в качестве эффективного метода повышения плотности спеченной керамики [41]. Можно предположить, что состав, морфология и предыстория применяемых порошков, определяемая технологией их получения, играют ключевую роль в свойствах применяемых суспензий на их основе, а также в реализации процесса ЭФО, свойствах полученных компактов и спекании керамики. Таким образом, можно сделать вывод о необходимости индивидуального подхода к применяемой дисперсной системе для достижения необходимых свойств керамики.

В настоящей работе мы исследовали особенности формирования плотной объемной керамики методом ЭФО из неводных самостабилизированных суспензий слабоагрегированных нанопорошков недопированного и допированного Mg оксида алюминия, изготовленных методом ЭВП без использования прессования. Особенностью реализации метода ЭФО выступает применение деагрегированных суспензий без использования дополнительных дисперсантов и связующих. В рамках данной работы исследованы морфология и микроструктура, фазовый состав, микротвердость полученных керамических образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки на основе оксида алюминия получали методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) [33, 42]. Партии нанопорошков А1 и А2 получали электрическим взрывом Al-проволоки и проволоки, изготовленной из сплава Al–Mg с содержанием Mg 1.3 мас. % соответственно. По данным просвечивающей электронной микроскопии двух партий нанопорошков, частицы имели сферическую форму. Распределения частиц по размерам, полученные посредством графического анализа микрофотографий нанопорошков А1 и А2, имели логнормальный вид и характеризовались функцией следующего вида:

$$f(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln D - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

где D – диаметр частиц, μ – среднее значение распределения, σ – дисперсия нормального распределения величины $\ln D$; $\mu = 14.8$ нм, $\sigma = 0.608$ для А1; $\mu = 19.0$ нм, $\sigma = 0.632$ для А2.

Среднечисловой диаметр наночастиц А1 и А2 составил 18 и 22 нм, соответственно. Удельную поверхность нанопорошков А1 и А2 определяли методом БЭТ ($S_{\text{БЭТ}} = 42$ и 40 м²/г соответственно). Для сферических частиц значение удельной поверхности позволяет рассчитать средний диаметр частиц ($d_{\text{БЭТ}}$) по формуле [43]:

$$d_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{\rho S_{\text{БЭТ}}}, \quad (2)$$

где $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность нанопорошка, ρ – плотность материала ($\rho_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 3.68$ г/см³). Средний диаметр частиц А1 и А2, вычисленный по формуле (2), составил 39 и 41 нм соответственно. Полученные значения $d_{\text{БЭТ}}$ хорошо согласуются со средними диаметрами частиц по поверхности (d_s) (для А1 – 38 нм, для А2 – 41 нм), рассчитанными по данным числового распределения частиц по размерам с использованием уравнения (1):

$$d_s = \frac{\int f(D)D^3 dD}{\int f(D)D^2 dD}. \quad (3)$$

По данным РФА, нанопорошок А1 содержал две кристаллические фазы: γ -Al₂O₃ (≈ 15 мас. %), кубическая, пространственная группа $Fd-3m$, параметр решетки $a = 7.919(\pm 0.008)$ Å, ОКР = 18 (± 1) нм и δ -Al₂O₃ (≈ 85 мас. %), орторомбическая, пространственная группа $P222$ с параметрами решетки $a = 7.934$ Å, $b = 7.956$ Å, $c = 11.711$ Å и ОКР = 18 (± 2) нм. Нанопорошок А2 содержал четыре кристаллические фазы: γ -Al₂O₃ (≈ 31 мас. %), кубическая, пространственная группа $Fd-3m$, $a = 7.950(\pm 0.010)$ Å, ОКР = 26 (± 2) нм; металлический Al (≈ 0.3 мас. %), кубическая, пространственная группа $Fm-3m$, $a = 4.054(\pm 0.004)$ Å; α -Al₂O₃ (≈ 0.4 мас. %), корунд, ромбоэдрическая, пространственная группа $R-3c$, $a = 4.764(\pm 0.004)$ Å, $c = 12.99(\pm 0.02)$ Å; δ -Al₂O₃ (≈ 69 мас. %), орторомбическая, пространственная группа $P222$, параметры решетки $a = 7.934$ Å, $b = 7.956$ Å, $c = 11.711$ Å и ОКР = 18 (± 2) нм.

Нанопорошки А1 и А2 использовали для приготовления устойчивых суспензий и формирования объемных компактов методом ЭФО. Для получения устойчивых суспензий нанопорошков в качестве дисперсионной среды использовали изопропанол (“ос.ч.”, ООО “Компонент-Реактив”, Москва). Суспензии готовили без введения дисперсантов или других добавок. Исходные сус-

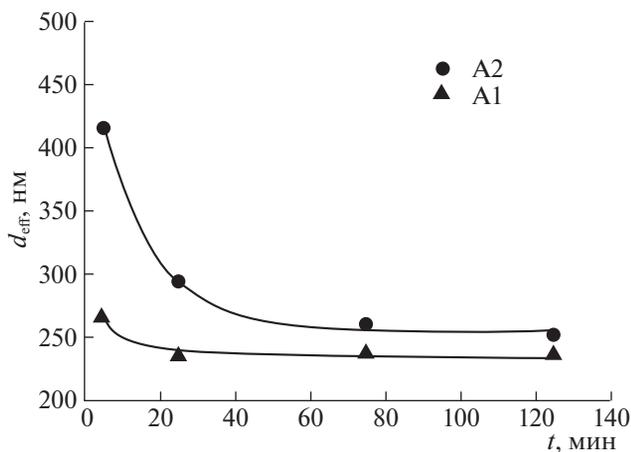


Рис. 1. Зависимости эффективного гидродинамического диаметра агрегатов (d_{eff}) в суспензиях нанопорошков A1 и A2 от времени непрерывной УЗО.

пензии концентрацией 50, 70 и 180 г/л готовили по точной навеске нанопорошка и обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН (“Рэлтек”, Екатеринбург) в течение 125 мин. Удаление неразрушенных крупных агрегатов при ультразвуковой обработке в суспензии проводили методом центрифугирования с помощью центрифуги Hermle Z383 со скоростью 6000 об/мин в течение 3 мин. Измерение электрокинетического зета-потенциала и pH в суспензиях проводили электроакустическим методом с помощью анализатора DT-300 (Dispersion Technology, США). Распределение частиц по размерам в суспензиях на основе нанопорошков A1 и A2 получали методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью анализатора размера частиц ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, NY, USA). Все измерения для суспензий проводили в изотермических условиях на воздухе при 25°C.

Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной компьютеризированной установке, обеспечивающей режимы постоянства напряжения, которая была разработана и изготовлена в ИЭФ УрО РАН. ЭФО выполняли при горизонтальном расположении электродов (вертикальное осаждение). Катодом служил диск из алюминиевой фольги площадью 113 мм², анодом — диск из нержавеющей стали, расстояние между электродами составляло 10 мм. Для изготовления объемных компактов оксида алюминия с использованием электрофоретического осаждения наночастиц использовали следующий режим осаждения: для A1 — постоянное напряжение составляло 100 В, для A2 — 20 и 100 В. Время осаждения во всех случаях составляло 150 мин. Во время ЭФО применяли перекачку суспензии со dna ячейки для осаждения в ее верхнюю часть. Полу-

ченный осадок сушили на электроде в течение нескольких дней с целью исключения возникновения трещин. Для этого использовали эксикатор с небольшим количеством изопропилового спирта для замедления процесса сушки. Образцы, полученные методом ЭФО, спекали на воздухе при температуре 1500 и 1650°C в течение 2–8 ч (Nabertherm LHT-04/18). Толщина образцов керамики составляла 1.2–4.7 мм.

Морфологию и микроструктуру наночастиц оксида алюминия двух партий A1 и A2 исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 (JEOL, Токио, Япония). Микроструктуру керамики исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira 3 LMU (Tescan, Чехия). Напыление проводящих углеродных покрытий (толщина < 10 нм) проводили с использованием системы Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработку выполняли с использованием программы TOPAS-3. Удельную поверхность определяли объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Плотность и пористость образцов керамики на основе оксида алюминия определяли методом гидростатического взвешивания. Микротвердость керамики исследовали методом индентирования на приборе Nanotest 600 с использованием алмазной пирамидки Виккерса. Максимальная приложенная нагрузка составила 2 Н. Скорость нагружения/снятия нагрузки выбирали таким образом, чтобы выполнялся следующий временной цикл: нагружение — 20 с, выдержка при максимальной нагрузке — 5 с, снятие нагрузки — 20 с. Значения усредняли по 10 измерениям.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовление стабильной суспензии для ЭФО

С целью электрофоретического формирования объемных образцов были приготовлены суспензии на основе нанопорошков оксида алюминия двух разных партий A1 и A2 в изопропанолe и проведена оценка дисперсности частиц в этих суспензиях. На рис. 1 приведена зависимость эффективного гидродинамического диаметра агрегатов (d_{eff}) для суспензий A1 и A2 в зависимости от времени ультразвуковой обработки (УЗО) с непрерывным охлаждением суспензии. Из рис. 1 видно, что в процессе УЗО размер агрегатов в суспензиях нанопорошков закономерно снижается, особенно эта тенденция выражена для суспензии нанопорошка A2. Зависимость эффективного

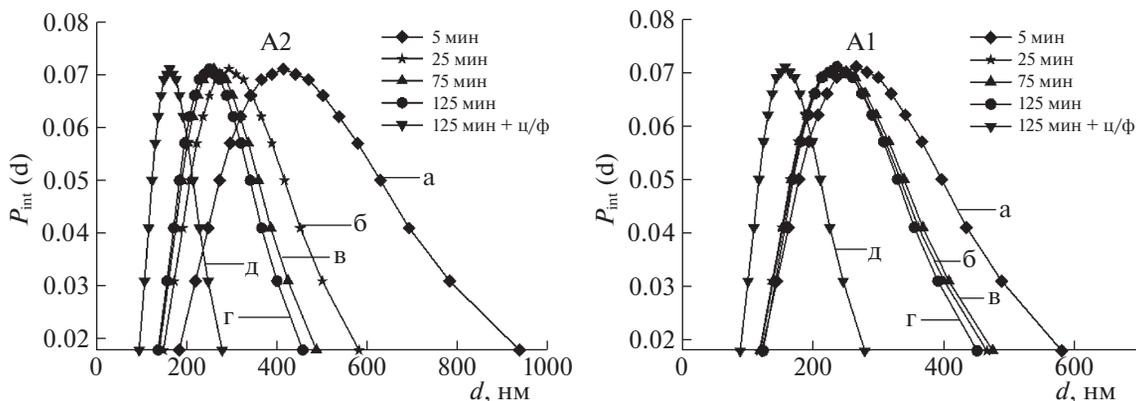


Рис. 2. Унимодальные распределения для суспензий А2 (слева) и А1 (справа); УЗО: а – 5, б – 25, в – 75, г – 125 мин; д – 125 мин + центрифугирование 3 мин со скоростью 6000 об/мин; $P_{int}(d)$ – плотность вероятности унимодального распределения частиц, d – эффективный диаметр частиц.

гидродинамического диаметра агрегатов от времени УЗО для суспензии А2 лежит выше, чем для суспензии А1. Так, исходное значение d_{eff} для суспензии А2 составляет 414 нм, в то время как для А1 равно 266 нм. Для суспензии А1 в течение 25 мин УЗО значение d_{eff} снижается с 266 до 235 нм, а затем выходит на насыщение, в то время как для А2 – постепенно снижается с 414 до 250 нм. УЗО в течение 125 мин для суспензий А1 и А2 позволяет понизить гидродинамический размер агрегатов. Неразрушенные крупные агрегаты, присутствующие в суспензиях, могут быть отделены центрифугированием.

На рис. 2 представлены унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния неводных суспензий нанопорошков А1 и А2, полученные методом ДРС, после обработки ультразвуком в течение 5–125 мин и последующего центрифугирования в течение 3 мин со скоростью 6000 об/мин. Из рис. 2 видно, что с увеличением времени УЗО происходит сужение распределений, что подтверждается значениями GSD (геометрическое стандартное отклонение), которое служит параметром ширины распределения и связано со среднеквадратическим отклонением по формуле $\sigma = \ln(GSD)$. Для суспензий А2, обработанных ультразвуком в течение 5, 25, 75 и 125 мин, значение $GSD = 1.64 \pm 0.07, 1.51 \pm 0.07, 1.46 \pm 0.07$ и 1.44 ± 0.07 соответственно; для суспензий А1, обработанных ультразвуком в течение 5, 25, 75 и 125 мин, значение $GSD = 1.60 \pm 0.07, 1.51 \pm 0.07, 1.52 \pm 0.07$ и 1.48 ± 0.07 соответственно. Длительность УЗО повлияла на эффективный гидродинамический диаметр частиц в суспензиях А2 и А1, который уменьшился с 414 до 250 нм и с 266 до 236 нм соответственно. После 75 мин УЗО произошло некоторое незначительное уширение распределения для суспензии А1. Для обеих суспензий А1 и А2 после центрифугирования рас-

пределение частиц по размерам стало более узким. Эффективный гидродинамический диаметр частиц в суспензиях А2 и А1 и их GSD составили 162 и 158 нм и 1.39 ± 0.06 и 1.41 ± 0.06 соответственно, что связано с удалением крупной фракции частиц в процессе центрифугирования. Таким образом, комбинирование УЗО и центрифугирования позволяет получать узкие распределения частиц по размерам в суспензиях.

По данным определения фракционного состава мультимодального распределения для суспензий нанопорошков А1 и А2 было получено, что исходная суспензия А2 (после 5 мин УЗО) содержала три фракции частиц и их агрегатов в различном весовом соотношении: 90 нм (5%), 427 нм (87%) и 2030 нм (8%). После 25 мин УЗО из суспензии удалось исключить крупную фракцию (средний размер агрегатов 2030 нм) и повысить долю средней фракции со средним размером агрегатов 441 нм до 97%. После УЗО в течение 125 мин и последующего центрифугирования в суспензии остались только мелкие агрегаты размером 174 нм (44%), и появились частицы размером 46 нм (56%). Исходная суспензия А1 (после 5 мин УЗО) имела бимодальное распределение агрегатов по размерам, а именно, первая фракция – 196 нм (25%) и вторая фракция – 761 нм (75%). После УЗО в течение 25 мин удалось снизить средний размер агрегатов первой и второй фракции до 135 нм (24%) и 412 нм (76%) соответственно. После 125 мин УЗО и последующего центрифугирования средние размеры агрегатов первой и второй фракции составили 115 нм (77%) и 231 нм (23%) соответственно.

Электрофоретическое осаждение компактов и характеристика керамики на основе Al_2O_3

С целью получения компактов методом ЭФО была проведена серия экспериментов, в которой

Таблица 1. Характеристики суспензий нанопорошков А1 и А2 и параметры ЭФО (Образцы А1_1, А1_3, А1_8 получены из суспензии нанопорошка А1; А2_10, А2_13, А2_14 – из суспензии нанопорошка А2)

Образец	Суспензия (концентрация, условия обработки)	рН до/после осаждения	ζ -потенциал до/после осаждения, мВ	Сила тока от времени (I), среднее значение $I_{\text{ср}}$	Режим ЭФО/масса сухого компакта
А1_1	50 г/л, УЗО 125 мин, свежеприготовленная суспензия	5.6/4.2	+40/+33	I снижается от 1.223 до 0.090 мА (в 13.6 раза) $I_{\text{ср}} = 0.255$ мА	100 В, 3 ч/329 мг
А1_3	50 г/л, УЗО 125 мин, суспензия выдержана 7 суток	6.7/5.9	+44/+38	I снижается от 0.949 до 0.095 мА (в 10 раз) $I_{\text{ср}} = 0.195$ мА	100 В, 3 ч/262.5 мг
А1_8	62 г/л, УЗО 125 мин, центрифугирование 6000 об/мин, 3 мин	3.9/5.6	+35/+36	I снижается от 0.762 до 0.044 мА (в 17.3 раза) $I_{\text{ср}} = 0.140$ мА	100 В, 3 ч/276.2 мг
А2_10	62 г/л, УЗО 125 мин, центрифугирование 6000 об/мин, 3 мин	7.3/6.8	+48/+38	I снижается от 0.302 до 0.064 мА (в 4.7 раза) $I_{\text{ср}} = 0.113$ мА	100 В, 3 ч/671.2 мг
А2_13	62 г/л, УЗО 125 мин, центрифугирование 6000 об/мин, 3 мин	7.3/6.2	+43/+36	I снижается от 0.081 до 0.053 мА (в 1.5 раза) $I_{\text{ср}} = 0.068$ мА	20 В, 3 ч /180.8 мг
А2_14	180 г/л, УЗО 125 мин	6.4/5.9	+37/+38	I снижается от 0.072 до 0.041 мА (в 1.7 раза) $I_{\text{ср}} = 0.061$ мА	20 В, 3 ч/1043 мг

использовали суспензии на основе нанопорошков А1 и А2, отличающихся способами обработки, концентрацией частиц, значениями дзета-потенциала и рН. В табл. 1 приведены характеристики суспензий, параметры электрофоретического осаждения компактов на основе нанопорошков А1 и А2. Для того чтобы в процессе ЭФО под действием электрического поля наночастицы осаждались на электроде, они должны нести электрический заряд. Поверхность твердых частиц, диспергированных в жидкой полярной среде, несет избыточный электрический заряд, обусловленный либо поверхностной диссоциацией, либо адсорбцией ионов [44]. Количественной характеристикой поверхностного заряда, который не может быть измерен непосредственно, служит величина ζ -потенциала, который имеет тот же знак, что и заряд поверхности частиц, и соответствует электрическому потенциалу на плоскости скольжения, расположенной вблизи плотной части двойного электрического слоя [44]. Значение ζ -потенциала влияет как на устойчивость, так и на электрофоретическую подвижность частиц коллоидной суспензии. Чем больше величина ζ -потенциала, тем больший заряд имеет поверхность частицы, что способствует повышению эффективности ЭФО. Из табл. 1 видно, что до проведения ЭФО исходные суспензии на основе нанопо-

рошков А1 и А2 в изопропанолe характеризовались кислой средой, в отдельных случаях близкой к нейтральной (рН 3.9–7.3) и достаточно высоким начальным значением ζ -потенциала (от +35 до +48 мВ). Согласно теоретическим представлениям и многочисленным экспериментальным данным, для того чтобы суспензия была устойчива, абсолютное значение дзета-потенциала должно быть >26 мВ независимо от его знака [45, 46].

В ряде случаев после проведения ЭФО ζ -потенциал снижался, но оставался положительным и достаточно высоким, в этом случае происходило снижение рН в более кислую сторону. Как было отмечено ранее, основная фракция суспензии А2, доля которой составляла 56%, содержала более мелкие агрегаты (46 нм), в то время как средний диаметр агрегатов основной фракции (77%) суспензии А1 составлял 115 нм. Это предопределяет высокую дисперсность и как следствие более высокий ζ -потенциал суспензии А2 по сравнению с суспензией А1 концентраций 62 г/л. Увеличение концентрации с 62 до 180 г/л в случае суспензии А2 привело к снижению ζ -потенциала. Следует отметить, что выдержка суспензии в течение 7 суток повлияла на начальное значение рН и дзета-потенциал, возможно, вследствие изменения ионного состава суспензии, что вызвало снижение начального значения тока (I_0). Так, при



Рис. 3. Компакты (после сушки) при ЭФО из суспензии нанопорошка А2 при напряжении 100 В, образец А2_10 (слева) и 20 В, образец А2_13 (справа).

ЭФО ($U = 100$ В) из свежеприготовленной суспензии значение $I_0 = 1.223$ мА, тогда как для выдержанной суспензии $I_0 = 0.949$ мА. Массы образовавшихся объемных осадков для образцов А1_1 и А1_3 составили 329 и 262.5 мг, соответственно. При ЭФО из суспензии после центрифугирования (образец А1_8) наблюдалась совершенно иная картина. Так, значение рН после осаждения увеличилось с 3.9 до 5.6, в то время как ζ -потенциал практически не изменился.

При использовании порошка А2 потребовалось снизить напряжение осаждения со 100 до 20 В для обеспечения однородности и гладкости поверхности получаемого осадка. На рис. 3 приведены фотографии осадков после сушки, полученных из суспензии нанопорошка А2 при напряжениях 100 В (образец А2_10, слева) и 20 В (образец А2_13, справа). Из рис. 3 (слева) видно, что поверхность образца существенно неоднородная, имеются наплывы и трещины, тогда как при снижении напряжения до 20 В удалось получить гладкую поверхность осадка без трещин (рис. 3, справа). Массы образовавшихся объемных осадков для образцов А2_10 и А2_13 составили 671.2 и 180.8 мг соответственно. Вероятно, что для более высокодисперсной суспензии А2 во время ЭФО в режиме постоянного напряжения 100 В возникали интенсивные электрогидродинамические и электроосмотические потоки, которые приводили к неоднородному осаждению, что и определяло необходимость снижения напряжения осаждения до 20 В [47, 48].

Выдержка суспензии А1 в течение 7 дней и ее центрифугирование не оказали влияния на плотность компакта и керамики (табл. 1 и 2). Однако, как видно из табл. 2 центрифугирование суспензии и повышение температуры спекания с 1500 до

1650°С для образцов А1_1, А1_3, А1_8 позволили увеличить плотность и микротвердость керамики, а также снизить пористость. Применение суспензии на основе нанопорошка А2 оказало значительное влияние на характеристики образцов А2_13, А2_14. Керамика, полученная из суспензии А2, характеризовалась меньшей пористостью и высокой плотностью и микротвердостью. Проведение ЭФО из суспензии А2 с концентрацией 180 г/л привело к увеличению массы компакта до 1043 мг (образец А2_14) по сравнению с осаждением образца А2_13 из суспензии с концентрацией 62 г/л, для которого масса осадка составляла 180.8 мг. Применение центрифугирования для суспензии нанопорошка А2 позволило обеспечить удаление крупных агрегатов, максимальный размер оставшейся фракции в суспензии не превышал 174 нм, при этом формирование компакта А2_13 из полученной суспензии привело к увеличению плотности с 3.87 до 3.93 г/см³ и микротвердости с 12.3 ± 0.8 до 17.7 ± 0.5 ГПа (табл. 2).

Таблица 2. Плотность компакта до спекания (ρ), плотность (ρ_k), пористость (ϵ) и микротвердость (H) керамики после спекания

Образец	Режим спекания	ρ , г/см ³	ρ_k , г/см ³	ϵ , %	H , ГПа
А1_1	1500°С, 2 ч	1.19	1.79	55	0.36 ± 0.01
А1_3	1650°С, 4 ч	1.21	2.50	37	2.20 ± 0.07
А1_8	1650°С, 8 ч	1.23	2.58	35	3.30 ± 0.07
А2_13	1650°С, 8 ч	1.28	3.93	1	17.7 ± 0.5
А2_14	1650°С, 8 ч	1.75	3.87	3	12.3 ± 0.8

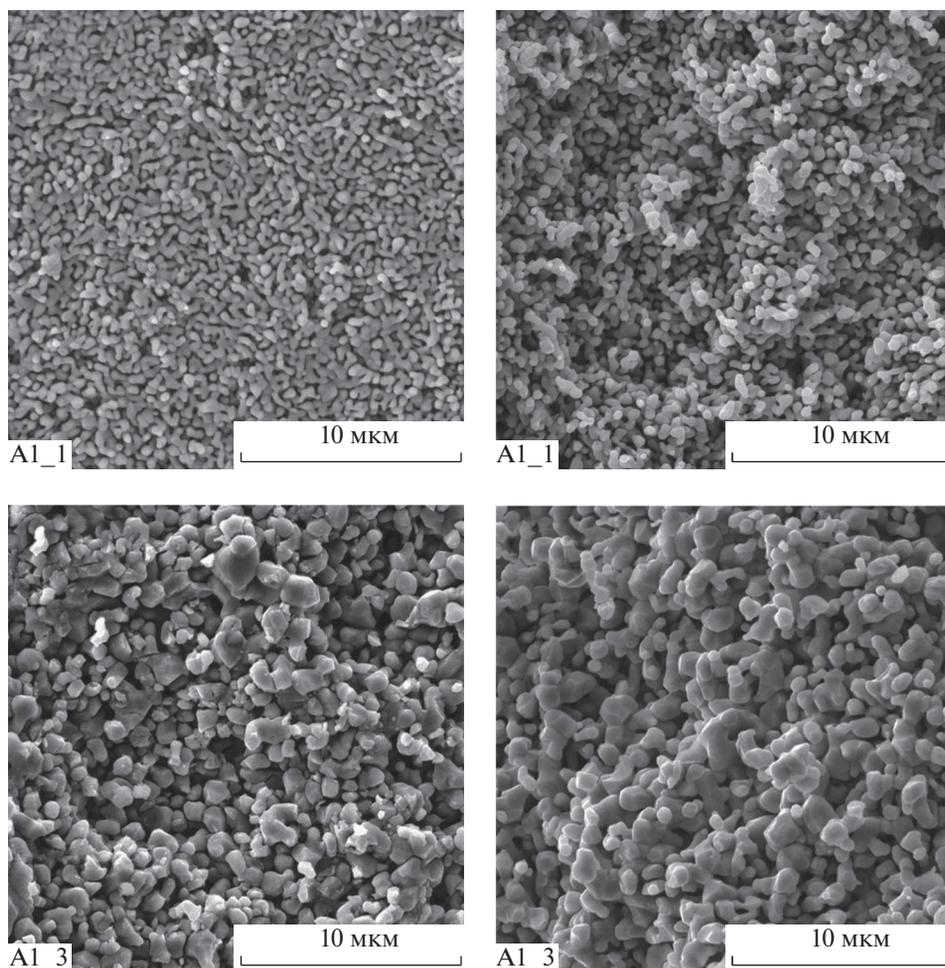


Рис. 4. Электронные микрофотографии керамики: образец A1_1 (сверху) – поверхность (слева) и скол (справа); образец A1_3 (снизу) – поверхность (слева) и скол (справа).

Как было отмечено ранее в экспериментальной части, применяемые две партии нанопорошков A1 и A2, полученные методом ЭВП, отличались по составу алюминиевой проволоки. Партия нанопорошка A1 получена из алюминиевой проволоки, тогда как партия нанопорошка A2 – из сплава Al–Mg (содержание Mg 1.3 мас. %). По данным РФА, Mg в исходном порошке A2 не образовал отдельную кристаллическую фазу, содержащую Mg, тогда как в ходе длительного спекания полученной керамики A2_13 формируется материал, содержащий две кристаллические фазы: 1) α -Al₂O₃ – корунд (≈ 97.5 мас. %), ромбоэдрическая, пространственная группа *R-3c* с периодами решетки $a = 4.763(\pm 0.002)$ Å, $c = 13.011(\pm 0.005)$ Å и ОКР > 200 нм; 2) MgAl₂O₄ – шпинель (≈ 2.5 мас. %), кубическая, пространственная группа *Fd-3m* с периодом решетки $a = 8.080(\pm 0.02)$ Å и ОКР = 110(± 40) нм. Кристаллической фазы шпинели MgAl₂O₄ в составе порошка не было обнаружено, можно предположить, что при формировании частиц методом ЭВП Mg присут-

ствует в виде ионов внедрения или замещения в кристаллической решетке Al₂O₃. Образец керамики A1_8 однофазный: α -Al₂O₃, корунд, ромбоэдрическая, пространственная группа *R-3c* с периодами решетки $a = 4.760(\pm 0.004)$ Å, $c = 12.998(\pm 0.004)$ Å и ОКР ≈ 200 нм. Присутствие Mg в составе применяемого нанопорошка A2 привело к существенному улучшению спекаемости керамики за счет образования ≈ 2.5 мас. % шпинели MgAl₂O₄, что позволило повысить плотность и микротвердость образцов керамики A2_13 и A2_14.

На рис. 4 представлены электронные микрофотографии для образцов A1_1 (рис. 4 сверху, поверхность слева, скол справа) и A1_3 (рис. 4 снизу, поверхность слева, скол справа). Поверхности и скола образца A1_1 характеризуются отдельными зернами размером ~ 0.3 мкм и их агломератами до 1 мкм со значительным количеством пор между ними размером до 1 мкм (рис. 4 сверху). Для поверхности и скола образца A1_3 характерны

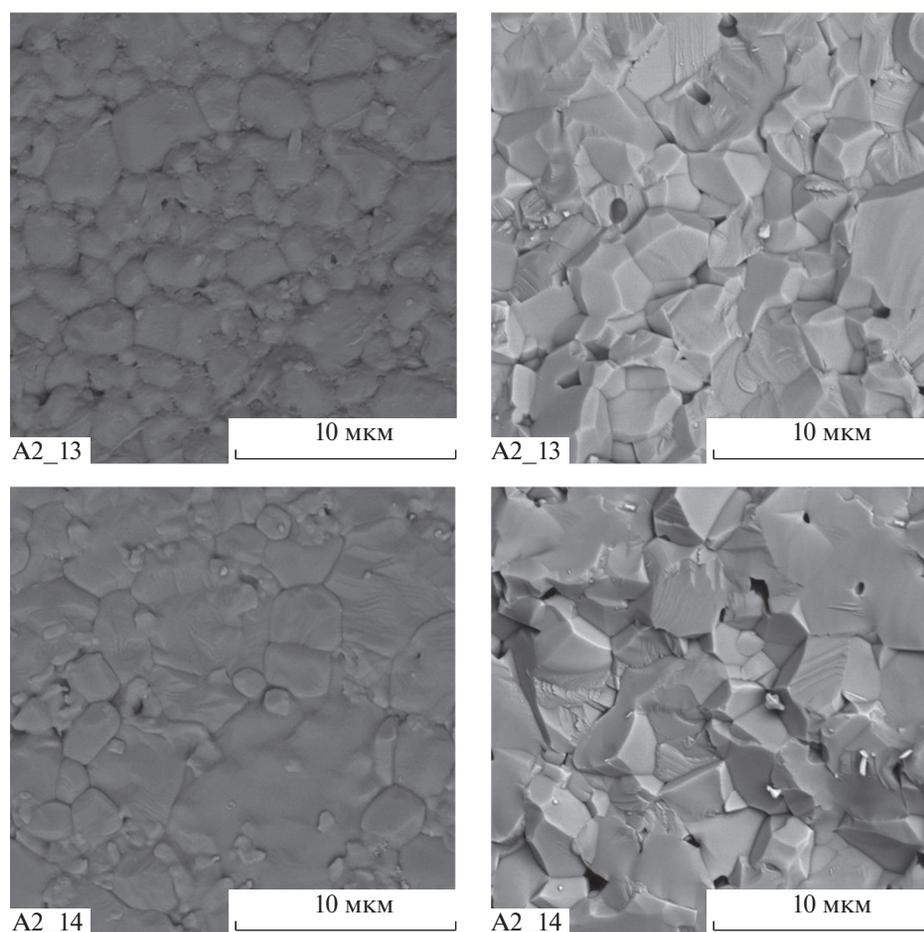


Рис. 5. Электронные микрофотографии керамики: образец A2_13 (сверху) – поверхность (слева) и скол (справа); образец A2_14 (снизу) – поверхность (слева) и скол (справа).

укрупнение отдельных зерен до размера 1–1.5 мкм и их агломератов до 2–3 мкм и присутствие значительного количества пор между зёрнами размером около 1 мкм (рис. 4, снизу). Изменение микроструктуры образца A1_3 по сравнению с образцом A1_1 обусловлено более высокой температурой спекания и временем выдержки, а именно (1650°C, 4 ч) и (1500°C, 2 ч) соответственно. Изменение в режиме спекания также повлияло на значение плотности, пористости и микротвердости образцов A1_1 и A1_3 (табл. 2), однако, увеличение температуры спекания образца A1_3 до 1650°C не позволило достигнуть плотности, близкой к теоретической (теоретическая плотность керамики на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 3.98 г/см³) [49] и высоких значений микротвердости в зависимости от метода компактирования керамики [50–52].

На рис. 5 представлены электронные микрофотографии для образцов A2_13 (рис. 5, сверху) и A2_14 (рис. 5, снизу). Для образца A2_13 характерна плотная зеренная структура с размером зёрен 1–4 мкм и небольшим количеством закрытых

пор размером ~ 1 мкм (рис. 5, сверху). Образец A2_14 также характеризуется плотной зеренной структурой с размером зёрен 2–8 мкм и незначительным наличием пор размером ~1 мкм (рис. 5, снизу). Вероятно, что указанное различие в микроструктуре связано с наличием разного дисперсного состава используемых для ЭФО суспензий нанопорошка A2 при осаждении образцов A2_13 и A2_14, а именно, суспензия для ЭФО образца A2_13 была подвергнута центрифугированию с удалением крупной фракции агрегатов. Для образца керамики A2_13 после спекания была получена плотность, составляющая 98.6% от теоретической, и достигнута достаточно высокая микротвердость (17.7 ± 0.5 ГПа), что сравнимо с данными авторов [52], которые, применяя метод прессования с последующим микроволновым спеканием, получили микротвердость 16.19 ± 0.58 ГПа.

В работе [53] была исследована зависимость твердости от температуры, и при 20°C получено значение твердости 15 ± 2 ГПа, что также согласуется с нашими результатами, которые подтверждают возможность применения метода ЭФО с

последующим спеканием для формирования керамики на основе оксида алюминия с добавкой Mg с плотностью и микротвердостью, близкими к теоретическим значениям. Показана перспективность применения самостабилизированных суспензий на основе ЭВП нанопорошков, полученных из сплава Al–Mg, без добавления дисперсантов, полимерных связующих и зарядовых агентов для формирования высокоплотной керамики методом ЭФО. Полученные нами результаты по формированию объемной керамики методом ЭФО без прессования могут быть использованы в дальнейших работах в области технологии керамики, в том числе при оптимизации процесса спекания с ограничением роста зерен, например, как сообщается в работе [54].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрофоретическим осаждением из устойчивых суспензий нанопорошков на основе оксида алюминия в изопропиловом спирте без добавления дисперсантов, зарядовых агентов и органических связующих была сформирована высокоплотная керамика. Нанопорошки на основе Al_2O_3 были получены методом электрического взрыва Al-провода и проволоки из сплава Al–Mg с содержанием Mg 1.3 мас. %. Было показано, что с использованием метода ЭФО и спекания при температуре 1650°C возможно формирование высокоплотной керамики толщиной до 4.7 мм с плотностью 3.93 г/см³ (98.6% от теор.) и микротвердостью 17.7 ± 0.5 ГПа. Установлено, что применение нанопорошка на основе оксида алюминия, полученного из сплава Al–Mg, привело к существенному улучшению спекаемости керамики за счет образования ≈ 2.5 мас. % шпинели $MgAl_2O_4$, что позволило повысить плотность и микротвердость керамических образцов. Наилучшие результаты по плотности и микротвердости достигнуты для образца керамики, полученного с использованием центрифугирования суспензии. В этом случае после спекания образца при температуре 1650°C формируется плотная структура с размером зерен 1–4 мкм и небольшим количеством закрытых пор размером ~1 мкм.

Работа была частично выполнена с использованием оборудования коллективных центров ИЭФ УрО РАН и ИВТЭ УрО РАН (“Состав вещества”).

Авторы благодарят заведующего лабораторией импульсных процессов И.В. Бекетова и А.В. Багазеева за развитие метода получения нанопорошков (метод ЭВП), а также К.И. Демидову – за проведение РФА порошков и керамик, А.М. Мурзакаева – за исследование морфологии наночастиц и инженера С.Ю. Ивина – за определение плотности и

пористости образцов керамики методом гидростатического взвешивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirata Y., Shimonosono T., Sameshima S., Tominaga H. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 9. P. 11449. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.109>
2. Ruys A. *Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications.* United Kingdom: Woodhead Publishing, 2019. 580 p.
3. Rakshit R., Das A. // *Precis. Eng.* 2019. V. 59. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.05.009>
4. Boidin R., Halenkovič T., Nazabal V. et al. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 1. P. 1177. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.048>
5. Korhonen H., Syväluoto A., Leskinen J.T.T., Lappalainen R. // *Opt. Laser Technol.* 2018. V. 98. P. 373. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.07.050>
6. Kelekanjeri V., Siva Kumar G., Carter W.B., Hampikian J.M. // *Thin Solid Films.* 2006. V. 515. № 4. P. 1905. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.033>
7. Ogita Y., Saito N. // *Ibid.* 2015. V. 575. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.022>
8. He J., Avnir D., Zhang L. // *Acta Mater.* 2019. V. 174. P. 418. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.062>
9. Ivanov V.V., Paranin S.N., Khrustov V.R. // *Phys. Metals Metallogr.* 2002. V. 94. P. S98.
10. Kaygorodov A., Rhee C., Kim W. et al. // *Mater. Sci. Forum.* 2007. V. 534–536. P. 1053. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.1053>
11. Promdej C., Pavarajarn V., Wada S. et al. // *Curr. Appl. Phys.* 2009. V. 9. № 5. P. 960. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.09.011>
12. Makiya A., Tanaka S., Shoji D. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 12. P. 3339. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.041>
13. Takao Y., Hotta T., Naito M. et al. // *Ibid.* 2002. V. 22. № 4. P. 397. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00307-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00307-7)
14. Okuma G., Watanabe S., Shinobe K. et al. // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 11595. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48127-y>
15. Bowen P., Carry C. // *Powder Technol.* 2002. V. 128. № 2–3. P. 248. [https://doi.org/10.1016/s0032-5910\(02\)00183-3](https://doi.org/10.1016/s0032-5910(02)00183-3)
16. Lewis J.A. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. № 10. P. 2341. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x>
17. Corni I., Ryan M.P., Boccaccini A.R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 7. P. 1353. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011>
18. Pikalova E., Kalinina E. // *J. of Energy Prod. and Mgm.* 2019. V. 4. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.2495/EQ-V4-N1-1-27>
19. Pikalova E.Yu., Kalinina E.G. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019. V. 116. P. 109440. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109440>

20. *Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 12. С. 1179.
21. *Kishida S., Ju D., He H., Li Y.* // J. Environ. Sci. 2009. V. 21. P. S112.
[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60051-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60051-6)
22. *Novak S., König K.* // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 7. P. 2823.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.033>
23. *Song G., Xu G., Quan Y. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 286. P. 268.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.039>
24. *Uchikoshi T., Sakka Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 6. P. 1923.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02379.x>
25. *König K., Novak S., Vossaccini A.R., Kobe S.* // J. Mater. Process. Technol. 2010. V. 210. № 1. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.08.007>
26. *Moritz K., Aneziris C.G.* // Key Eng. Mater. 2015. V. 654. P. 101.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.654.101>
27. *Nold A., Assion T., Zeiner J., Clasen R.* // Ibid. 2009. V. 412. P. 307.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.412.307>
28. *Pascall A.J., Qian F., Wang G. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 14. P. 2252.
<https://doi.org/10.1002/adma.201304953>
29. *Vogt L., Schäfer M., Kurth D., Raether F.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 11. P. 14214.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.129>
30. *Maca K., Hadraba H., Cihlar J.* // Ibid. 2004. V. 30. № 6. P. 843.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.09.021>
31. *Shan M., Mao X., Zhang J., Wang S.* // Ibid. 2009. V. 35. № 5. P. 1855.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.033>
32. *Drdlik D., Moravek T., Rahel J. et al.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 8. P. 9787.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.215>
33. *Kotov Y.A.* // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 539.
<https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000006069.45073.0b>
34. *Kotov Y.A.* // Nanotechnol. Russia. 2009. V. 4. P. 415.
<https://doi.org/10.1134/S1995078009070039>
35. *Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Смирнова Т.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2319.
36. *Калинина Е.Г., Саматов О.М., Сафронов А.П.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 922.
37. *Kalinina E.G., Efimov A.A., Safronov A.P.* // Thin Solid Films. 2016. V. 612. P. 66.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.039>
38. *Kalinina E., Pikalova E., Kolchugin A. et al.* // Materials. 2019. V. 12. № 16. P. 2545.
<https://doi.org/10.3390/ma12162545>
39. *Калинина Е.Г., Ефимов А.А., Сафронов А.П.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1379.
40. *Vossaccini A.R., Kaya C.* // Ceram. Int. 2002. V. 28. № 8. P. 893.
[https://doi.org/10.1016/s0272-8842\(02\)00070-6](https://doi.org/10.1016/s0272-8842(02)00070-6)
41. *Harun Z., Ismail N.F., Badarulzaman N.A.* // Adv. Mat. Res. 2012. V. 488–489. P. 335.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.335>
42. *Kotov Yu.A., Beketov I.V., Azarkevich E.I., Murzakaev A.M.* // Proceedings of the Ninth CIMTEC-World Ceramic Congress “Ceramics: Getting into the 2000s”. 1998. P. 277.
43. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. New York: Academic Press, 1982. 303 p.
44. *Dukhin S.S., Derjaguin B.V.* Surface and Colloid Sciences. New York: Wiley-Interscience, 1974. 356 p.
45. *Bhattacharjee S.* // J. Control. Release. 2016. V. 235. P. 337.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
46. *Aznam I., Mah J.C.W., Mughtar A. et al.* // Zhejiang Univ. Sci. A. 2018. V. 19. P. 811.
<https://doi.org/10.1631/jzus.A1700604>
47. *Besra L., Liu M.* // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>
48. *Solomentsev Yu., Böhmer M., Anderson J.L.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 6058.
<https://doi.org/10.1021/la970294a>
49. *Wefers K., Misra C.* Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Research Laboratories, 1987. 92 p.
50. *McColm I.J.* Ceramic Hardness. New York: Plenum Press, 1990. 324 p.
51. *Cook R.F., Pharr G.M.* // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 4. P. 787.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05119.x>
52. *Lee K.-Y., Cropsey L.C.G., Tyszka B.R., Case E.D.* // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. № 3. P. 287.
[https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(96\)00196-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(96)00196-1)
53. *Munro R.G.* // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 8. P. 1919.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x>
54. *Chen I., Wang X.* // Nature. 2000. V. 404. P. 168.
<https://doi.org/10.1038/35004548>

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrTiO_4$

© 2021 г. А. К. Бачина^{a,*}, О. В. Альмяшева^b, Д. П. Данилович^c, В. И. Попков^a

^a Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Россия

^b Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197376, Россия

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

*e-mail: a.k.bachina@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2020 г.

После доработки 15.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Расхождения в данных фазовых диаграмм системы ZrO_2 – TiO_2 в отношении структуры и области существования титаната циркония особенно в низкотемпературном диапазоне побудило исследование процессов его формирования. В настоящей работе методом соосаждения с последующей термообработкой на воздухе синтезированы нанокристаллы $ZrTiO_4$ со структурой скрутинита (α - PbO_2). Фазообразование исследовано в диапазоне температур от 25 до 1100°C методами синхронного термического анализа, высокотемпературной дифрактометрии и электронной микроскопии. Установлено, что кристаллизация $ZrTiO_4$ происходит выше 700°C после полного удаления воды. Спеканием нанопорошка при температуре 1200°C в течение 5 ч получена нанокерамика на основе $ZrTiO_4$, теплофизические свойства которой исследованы методами лазерной вспышки и термомеханического анализа. Показаны высокие теплофизические свойства ($\alpha = 0.138$ – 0.187 мм²/с, $\lambda = 5.446$ – 11.512 В/(м К) и низкий коэффициент термического расширения ($СТЕ = (3.45$ – $7.38) \times 10^{-6}$ К⁻¹) керамики для области температур от 25 до 800°C, что делает полученную нанокерамику перспективной в качестве материала для создания термобарьерных покрытий.

Ключевые слова: титанат циркония, фазовая диаграмма, нанокристаллы, нанокерамика, теплопроводность, температуропроводность, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044453721080057

Материалы на основе титана циркония представляют значительный интерес в связи с широкой областью практического использования [1–31]. Так, например, $ZrTiO_4$ может быть востребован в качестве материала для резистивных газовых датчиков [1], компонентов гидрофильных ультрафильтрационных мембран [2–4], катализаторов и носителей катализаторов [5–9]. В литературе показана перспективность использования функциональных материалов на основе титаната циркония для оптики [10–14], медицины [15, 16], микроэлектроники [17, 18] и других направлений техники и технологии [19–29]. Титанат циркония имеет значительный потенциал и в качестве конструкционного материала для использования в областях, связанных с сопротивлением тепловому удару (термостойкостью) [19, 26, 30], но исследований, посвященных изучению термомеханических характеристик в зависимости от структурного состояния $ZrTiO_4$, практически нет [19, 26, 31].

Кроме того, несмотря на то, что фазообразование в системе ZrO_2 – TiO_2 изучается довольно давно [32–38], но и в настоящее время сведения о фазовых равновесиях, представленные в литературе не в полной мере согласованы (рис. 1), в частности это касается состава и структуры соединения, впервые обозначенного на фазовой диаграмме Ф.Н. Brown и др. [34] (рис. 1б). Так на рис. 1 видно, что в [36] авторы фиксируют не только соединение $ZrTiO_4$ (рис. 1б), но фазовую область высокотемпературной неупорядоченной фазы $ZrTiO_4$ и новое соединение с упорядоченным расположением катионов, которое согласуется с формулой $ZrTi_2O_6$, стабильное при температуре ниже 1200°C (рис. 1в). Также в [36] отмечали возможность образования сверхструктурного соединения $Zr_5Ti_7O_{24}$ в системе TiO_2 – ZrO_2 . Авторы [37] выявили две упорядоченные фазы с различным составом, который зависит от температуры (рис. 1г). Они также уточнили температурные диапазоны существования неупорядоченной и двух упорядо-

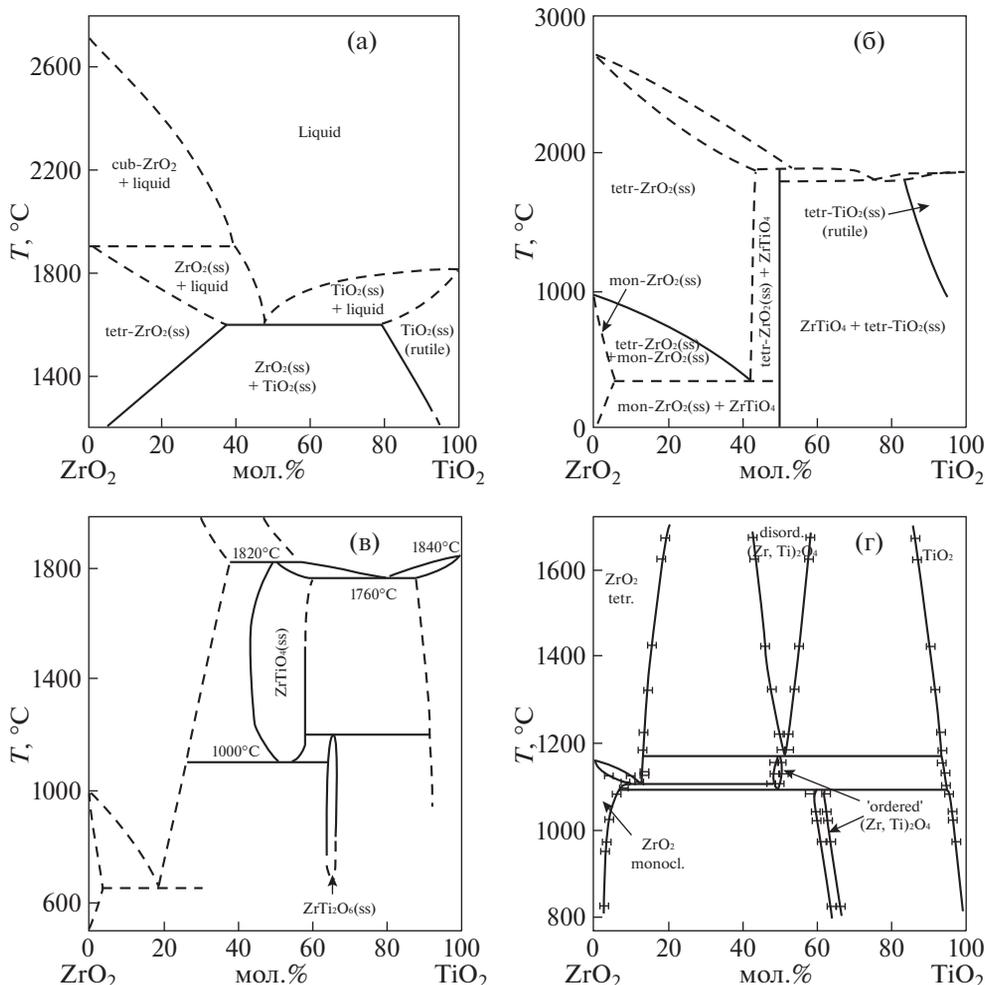


Рис. 1. Фазовые диаграммы ZrO_2 - TiO_2 при атмосферном давлении, приведенные в работах Н. Sowman and А. Andrews (1951) [1] – а, Brown and Duwez (1954) [2] – б, McHale and Roth (1986) [3] – в, and U. Troitzsch and D. Ellis (2005) [4] – г.

ченных фаз, но в отличие от [36], не обнаружили двухфазного поля сосуществующих упорядоченных и неупорядоченных фаз. Помимо несогласованности данных, представленных на фазовых диаграммах, следует отметить, что практически все исследования посвящены анализу фазовых равновесий в области высоких температур. Исследований поведения компонентов рассматриваемой системы в низкотемпературной области, а также исследований учитывающих размер частиц компонентов крайне мало.

В современном материаловедении прослеживается тенденция к использованию для получения предкерамических материалов помимо методов твердофазного синтеза [29, 34–44], методов, относящихся к разряду “мягкой химии” [1, 6, 8, 12, 39, 40], приводящих к уменьшению размеров кристаллитов, что, как следствие, зачастую, способствует понижению температуры формирования керамики и изменению характеристик материала.

Таким образом, целью данной работы является исследование процесса формирования и структуры

нанокристаллического титана циркония в диапазоне температур 25–1000°C, а также изучение его теплофизических и термомеханических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

В качестве исходных реактивов использовали $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (“х.ч.”, ТУ 6-09-3677-74), $TiCl_4$ (“ос.ч.”, ТУ 6-09-2118-77), NH_4OH (ГОСТ 24147-80) и дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72).

Для исследования образования нанокристаллического $ZrTiO_4$ композит на основе гидроксидов титана и циркония был приготовлен совместным осаждением растворов $ZrOCl_2$ и H_2TiCl_6 . Заданное соотношение катионов Zr^{4+} к Ti^{4+} в растворе составляло 1 : 1. Осадок промывали и фильтровали до отрицательной реакции на ионы хлора (Cl^-) по методу Мора. Затем осадок сушили при 90°C на воздухе.

Для исследования теплофизических свойств нанокристаллического $ZrTiO_4$ приготовленный композит спекали при 1200°C в течение 4 ч на воздухе. Затем спеченный порошок прессовали в таблетку и снова спекали при 1200°C в течение 1 ч с получением однофазной нанокерамики $ZrTiO_4$.

Характеризация

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Микроструктуру и элементный состав образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA3, оснащенного энергодисперсионным спектрометром.

Дифференциальный термический анализ/термогравиметрический анализ (ДТА–ТГА)

Синхронный дифференциальный термический и термогравиметрический анализ проводили на приборе NETZCH STA 449F3. Измерения проводились от 25°C до 1200°C в потоке аргона (120 мл/мин) со скоростью 10 К/мин .

Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновские дифрактограммы были получены на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), оборудованном высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК 1200. Чтобы идентифицировать кристаллические фазы в системе $TiO_2\text{--}ZrO_2$, измерения были выполнены в диапазоне углов Брэгга (2θ) от 19 до 40° (т.е. в диапазоне самых сильных рефлексов кристаллических фаз диоксида циркония, диоксида титана и титаната циркония) со скоростью сканирования 2 К/мин . Высокотемпературная съемка дифрактограмм проводилась при комнатной температуре, а затем в диапазоне от 100 до 1100°C с шагом 100°C со скоростью нагрева 30 К/мин и продолжительностью выдержки при каждой температуре 15 мин . Измерения проводились в конце каждой выдержки, таким образом, продолжительность выдержки на каждом шаге составила около 30 мин .

Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Прецизионная съемка рентгеновской дифрактограммы полученного $ZrTiO_4$ проводилась на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов Брегга (2θ) от 5 до 55° с шагом 0.01° и скоростью сканирования $0.1^\circ/\text{мин}$. Уточнение параметров решетки, расчет среднего размера кристаллитов и количественный фазовый анализ были выполнены методом Ритвельда с использованием программы SmartLab Studio II.

Термомеханический анализ (ТМА)

Измерение полного термического расширения нанокерамики $ZrTiO_4$ проводили на анализаторе Shimadzu ТМА-60 в интервале температур $10\text{--}1000^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 К/мин на воздухе.

Измерения теплопроводности

Теплопроводность (λ) нанокерамики $ZrTiO_4$ рассчитывалась по формуле [1]:

$$\lambda = \alpha c_p \rho, \quad (1)$$

где α – коэффициент температуропроводности, c_p – удельная теплоемкость, ρ – плотность. Температуропроводность измеряли методом лазерной вспышки на приборе NETZCH LFA 457 в диапазоне температур $25\text{--}800^\circ\text{C}$ в токе азота (N_2). Удельная теплоемкость рассчитывалась по уравнению, приведенному в [42]. Плотность нанокерамики $ZrTiO_4$ измерялась по принципу Архимеда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический и фазовый состав, а также параметры решетки образцов, полученных совместным осаждением и отжигом при 1200°C , исследовали с помощью СЭМ в сочетании с ЭДС и рентгеновской дифрактометрией. Результаты исследования представлены в таблице 1. По данным анализа ЭДС полученные образцы не содержат химических примесей, а соотношение катионов близко к эквимольному.

Термический анализ методами ДТА–ТГА (рис. 2) и высокотемпературной дифрактометрии (рис. 3), выполненный на образце, приготовленном путем соосаждения, показал, что образец является аморфным и кристаллизуется при температуре около 700°C . На кривой ДТА проявляются эндотермические эффекты в диапазоне $25\text{--}625^\circ\text{C}$, сопровождающиеся значительной потерей массы за счет процессов дегидратации (рис. 2). При более высоких температурах на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект в диапазоне $700\text{--}750^\circ\text{C}$ с максимумом при 716°C . Вероятно, этот экзотермический эффект вызван кристаллизацией $ZrTiO_4$. Предположение о кристаллизации $ZrTiO_4$ в диапазоне $700\text{--}750^\circ\text{C}$ было подтверждено измерениями высокотемпературной дифракции, в которых на дифрактограмме, полученной при 700°C , виден широкий пик, который можно отнести к рефлексу (111) ромбической структуры титаната циркония (рис. 3а). Согласно кривой ТГА, полная потеря массы образцом заканчивается одновременно с окончанием экзотермического эффекта.

Таким образом, можно предположить, что вся потеря массы связана с удалением различных видов воды (физически и химически сорбирован-

Таблица 1. Состав образцов и параметры элементарной решетки

Образец	Химический состав (РСМА), мол. %		Фазовый состав (дифрактометрия), мол. %	Параметры решетки (уточнение по Ритвельду), Å
	TiO ₂	ZrO ₂		
Исходный образец	48.5 ± 0.8	51.5 ± 0.8	аморфный	–
Нанокерамика (1200°C, 5 ч)	46.5 ± 0.8	53.5 ± 0.8	ZrTiO ₄ (<i>Pbcn</i>) следы of <i>m</i> -ZrO ₂	<i>a</i> = 4.8135(8) <i>b</i> = 5.4495(5) <i>c</i> = 5.0310(7)

ной на поверхности аморфного композита TiO₂–ZrO₂ и входящей в его структуру). Общая потеря массы составила 12.88%, что позволило рассчитать и отнести химическую формулу TiO₂ · ZrO₂ · 1.67H₂O к аморфному прекурсор на основе диоксида титана и циркония. На основании анализа площади под кривой ДТГА было рассчитано количество потерянной воды на каждом этапе дегидратации и предложена следующая схема дегидратации:

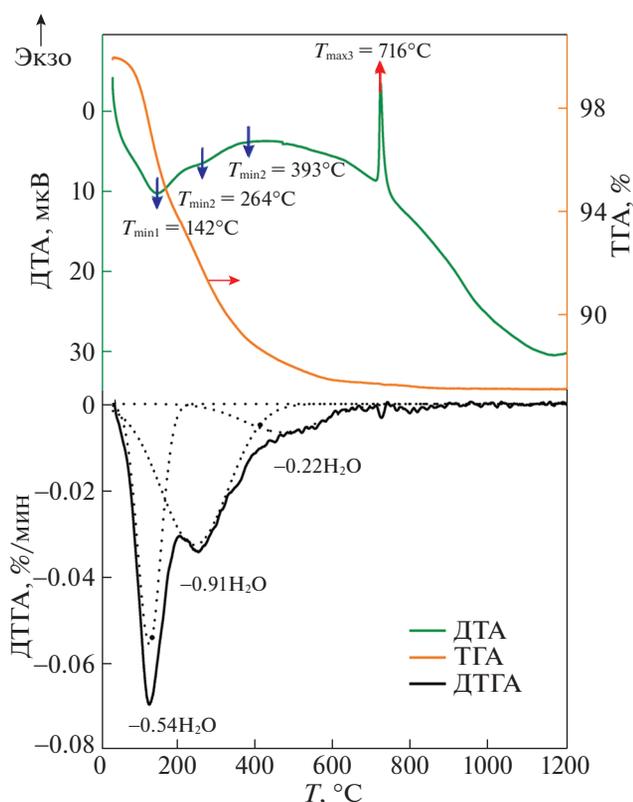
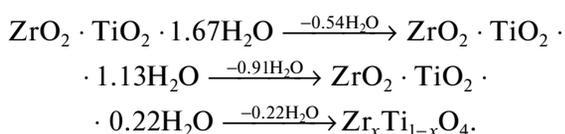


Рис. 2. ДТА-, ТГА-, ДТГА-кривые нагрева образца, показывающие потерю воды и кристаллизацию ZrTiO₄ в интервале 25–750°C.

Предположительно, вода, входящая в структуру аморфного прекурсора на основе диоксида титана и циркония, оказывает на него стабилизирующее действие и препятствует кристаллизации.

Рентгеновские дифрактограммы, полученные при высокотемпературных измерениях, анализировали методом Ритвельда, результаты измерений и анализа показаны на рисунке 3б, в. Согласно анализу, образец остается аморфным до 600°C. При 700°C около 86 мол. % аморфной фазы расходуется и одновременно появляются нанокристаллы ZrTiO₄ размером 13 ± 1 нм. Дальнейшее нагревание не приводит к появлению каких-либо дополнительных пиков на дифрактограммах, что означает, что кристаллизуется и существует исключительно фаза ZrTiO₄ при нагревании в диапазоне температур 700–1100°C. Стоит отметить, что при 800 и 900°C обнаруживаются следы аморфной фазы, выше 1000°C наблюдается только нанокристаллический ZrTiO₄ со средним размером кристаллитов 18 ± 1 нм. Во всем исследованном температурном диапазоне средний размер кристаллитов увеличивается с 13 ± 1 до 18 ± 1 нм. Наиболее заметный рост кристаллитов происходит при наличии в системе аморфной фазы, а именно при 700–900°C. Выше 900°C средний размер кристаллитов меняется незначительно. Аналогичное явление незначительного роста кристаллитов наблюдалось в [14], где авторы получили нанокристаллический ZrTiO₄ путем отжига при 1100°C в течение 4 ч. Авторы предположили, что характер роста кристаллитов можно объяснить дефектами структуры. Однако для чистого диоксида титана и диоксида циркония наблюдается обратная ситуация. Как показано, например, в [43, 44], когда температура достигает 700–800°C, наблюдается резкий рост кристаллитов. Для выяснения процессов, происходящих с кристаллитами ZrTiO₄ при нагревании, требуются дополнительные исследования. Природа кристаллизации ZrTiO₄, выявленная методами высокотемпературной дифракции и ДТА-ТГА, позволяет предположить, что процесс происходит очень быстро.

Изменение параметров решетки при нагревании показано на рис. 3в. Начальные значения параметров решетки, координат атомов и простран-

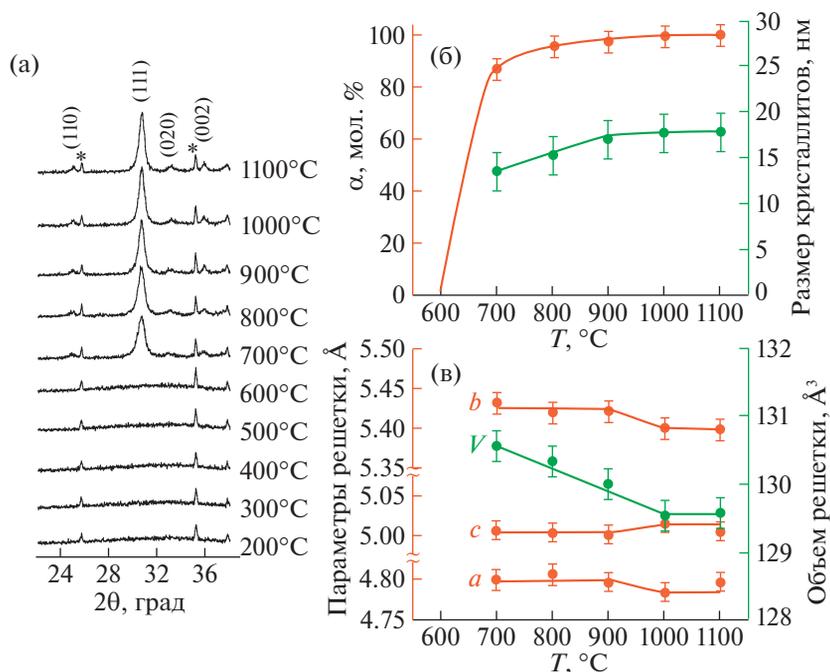


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы, полученные при нагревании образца (а), мольная доля и размер кристаллитов $ZrTiO_4$ в зависимости от температуры (б), параметры решетки $ZrTiO_4$ в зависимости от температуры (в).

ственная группа были взяты из совпадающих эталонных дифрактограмм, рассчитанных из базы данных ICSD. Ромбическая структура с пространственной группой $Pbcn$ была использована в качестве исходной модели для уточнения. По уточненным параметрам решетки фаза, кристаллизующаяся при 700–900°C, представляет собой высокотемпературный неупорядоченный титанат циркония в метастабильном состоянии. При повышении температуры наблюдается падение параметров решетки, что указывает на атомную перестройку из-за упорядочения структуры. Как показано на рисунке 1г, между 1060 и 1180°C находится фазовое поле упорядоченной фазы $Zr_xTi_{1-x}O_4$. Таким образом, упорядочение структуры титаната циркония выше 1000°C свидетельствует о том, что система стремится к равновесию и высокотемпературный неупорядоченный $ZrTiO_4$ переходит в упорядоченный $Zr_xTi_{1-x}O_4$. Результаты комплексного термического анализа показывают, что на стадии соосаждения формируются преднуклеационные кластеры со структурой, близкой к высокотемпературной неупорядоченной структуре $ZrTiO_4$ и определяют дальнейшие процессы фазообразования.

Керамический образец для ТМА был приготовлен с помощью термической обработки исходного аморфного композита на основе диоксидов титана и циркония при 1200°C в течение 4 ч, который затем был спрессован в форму таблетки и спечен при 1200°C в течение 1 ч. По данным РФА (рис. 4) образец, полученный для ТМА, со-

стоит из высокотемпературной неупорядоченной фазы $ZrTiO_4$ ($Pbcn$: $a = 4.8135 \text{ \AA}$, $b = 5.4495 \text{ \AA}$, $c = 5.0310 \text{ \AA}$). Было также обнаружено следовое количество (около 1.5 мас. %) $m\text{-}ZrO_2$, что может быть объяснено избытком циркония, обнаруженным с помощью анализа данных РСМА. Средний размер кристаллитов в полученном керамическом образце $ZrTiO_4$ составляет $48 \pm 1 \text{ нм}$.

Анализ изображений СЭМ, показанных на рис. 5, свидетельствует, что образец состоит из сферических частиц со средним размером 200–350 нм, спеченных в агломераты микронного размера. Прессование в таблетку с последующим отжигом при 1200°C в течение 1 ч не приводит к заметному изменению микроstructures (рис. 5). Таким образом, полученный в данной работе образец представляет собой нанокерамику.

Экспериментальные данные по теплофизическим характеристикам синтезированной керамики $ZrTiO_4$ показаны на рис. 6. Хорошо известно, что одной из наиболее перспективных характеристик титаната циркония является его очень низкий коэффициент теплового расширения (КТР). Термомеханический анализ (рис. 6) показывает, что линейное тепловое расширение керамики $ZrTiO_4$ увеличивается с повышением температуры, а наклон остается постоянным, что указывает на отсутствие фазового перехода в температурной области 25–800°C. Коэффициент теплового расширения полученной керамики равен $5.82 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при повышенных температурах, что является относительно низким значением по сравнению с

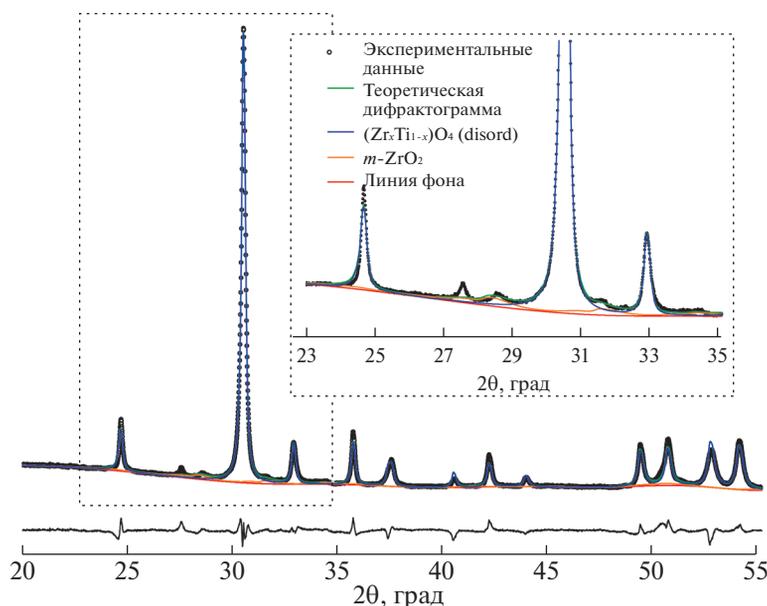


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного отжигом при 1200°C в течение 4 ч.

тонкой керамикой на основе $ZrTiO_4$ ($8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), о которой сообщалось ранее [45].

Температуропроводность и теплопроводность — это другие важные теплофизические свойства керамических материалов, которые связаны друг с другом и удельной теплоемкостью в соответствии с уравнением (1). На рис. 6 показано, что коэффициент температуропроводности нанокерамики $ZrTiO_4$ уменьшается с 0.187 до 0.151 $\text{мм}^2/\text{с}$ при повышении температуры с 25 до 800°C, указывая на то, что передача тепла идет преимущественно по фонному механизму. Эти значения температуропроводности существенно ниже, чем у термобарьерных покрытий на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (0.431 $\text{мм}^2/\text{с}$ при комнатной температуре) [46].

Рисунок 6 также показывает, что теплопроводность нанокерамики $ZrTiO_4$ имеет тенденцию к снижению с повышением температуры до 150°C (минимальная теплопроводность достигает 5.446 $\text{Вт}/(\text{м К})$), а затем теплопроводность увеличивается с ростом температуры до 800°C (максимальная теплопроводность электропроводность достигает 11.512 $\text{Вт}/(\text{м К})$). Сложный вид зависимости теплопроводности можно объяснить противоположно направленным характером зависимостей температуропроводности и теплоемкости полученной керамики от температуры. Полученные значения теплопроводности достаточно низкие и в низкотемпературной области (25–500°C) сопоставимы с характеристиками тонкой керамики на основе диоксида циркония, а при более высоких (500–800°C) — с теплопроводностью тонкой керамики на основе оксида алюминия

[47]. Таким образом, полученные теплофизические характеристики исследуемой нанокерамики $ZrTiO_4$ указывают на перспективность ее дальнейшего использования в качестве теплоизолятора для термобарьерных покрытий.

Таким образом, нанокристаллический порошок $ZrTiO_4$ и нанокерамика на его основе были успешно синтезированы методом соосаждения с последующей термообработкой. Анализ процесса его образования показал, что ключевым лимитирующим процессом является удаление структурной воды, заканчивающееся при температурах выше 700°C. Полученные нанокристаллы $ZrTiO_4$ имеют неупорядоченную ромбическую структуру и обладают высокой стабильностью в диапазоне температур 25–1200°C. Средний размер нанокристаллов $ZrTiO_4$ изменяется от 13 ± 1 до 18 ± 1 нм в исследованном диапазоне температур. Полученная наноструктурированная керамика на основе $ZrTiO_4$ имеет поликристаллическую природу со средним размером кристаллитов 48 ± 1 нм, сохраняет неупорядоченную кристаллическую структуру высокотемпературной фазы и демонстрирует высокие теплофизические характеристики, что позволяет рассчитывать на ее дальнейшее использование в качестве перспективного теплоизоляционного материала.

Авторы признательны В.В. Гусарову за внимание к исследованию, помощь в интерпретации результатов и активные обсуждения. Работа частично выполнена на оборудовании Инженерного центра Санкт-Петербургского государственного

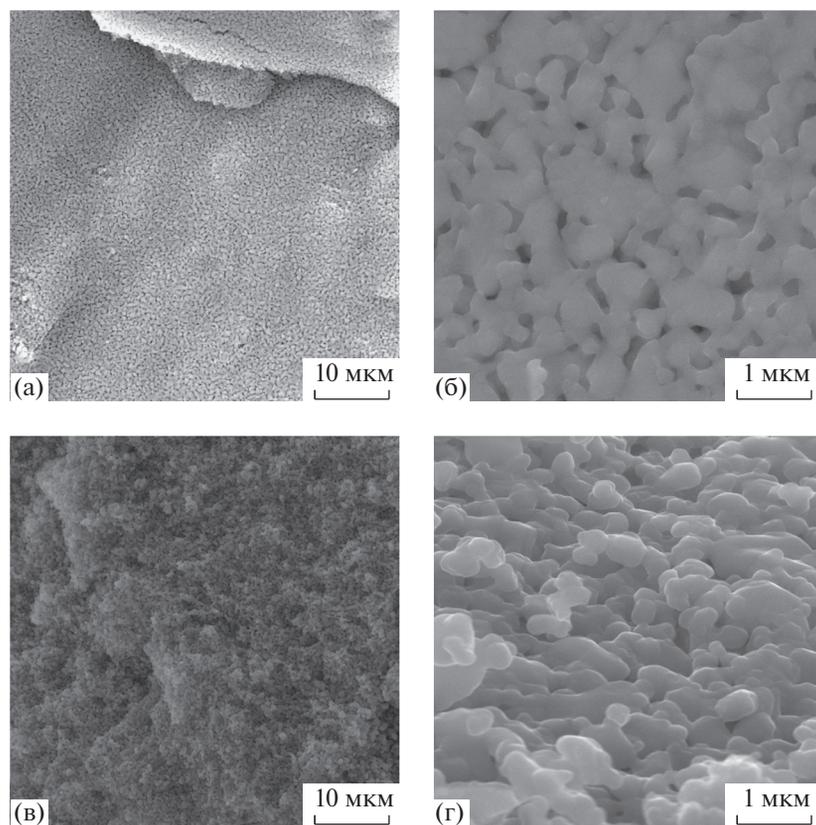


Рис. 5. СЭМ-изображения с разным увеличением образцов, отожженных при 1200°C в течение 4 ч (а, б), затем спрессованных в таблетку и отожженных при 1200°C в течение 1 ч (в, г).

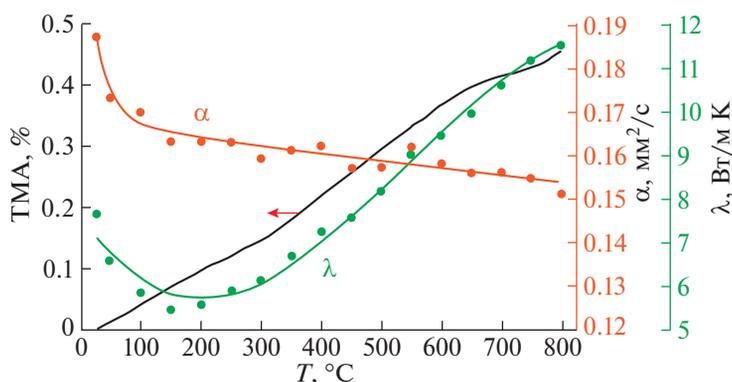


Рис. 6. Теплофизические характеристики нанокерамики $ZrTiO_4$: линейное тепловое расширение, температуропроводность и теплопроводность в зависимости от температуры.

ного технологического института. Авторы также признательны Е.С. Мотайло за помощь в исследовании материалов методом лазерной вспышки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 225. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.102>
2. *Sotto A., Kim J., Arsuaga J.M. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 7054. <https://doi.org/10.1039/c3ta15347a>
3. *Bram M., Brands K., Demeusy T. et al.* // 2011. V. 5. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.08.003>
4. *Aust U., Benfer S., Dietze M. et al.* // J. Memb. Sci. 2006. V. 281. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.016>
5. *Hernández-Ramírez E., Wang L.F., Chen J.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 399. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.068>
6. *Liu S., Xiu Z., Pan J. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 437. № 1–2. P. L1. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.075>
7. *Gao B.-F., Ma Y., Cao Y.-A. et al.* // Chin. J. Chem.

2007. V. 25. № 4. P. 484.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.200790091>
8. *Anitha V.S., Sujatha Lekshmy S., Joy K. J.* // Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 10541.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6828-3>
9. *Polliotto V., Albanese E., Livraghi S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 5487.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12892>
10. *Liang L., Sheng Y., Xu Y. et al.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 7765.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.142>
11. *Höche T., Patzig C., Gemming T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 1556.
<https://doi.org/10.1021/cg2016148>
12. *Sangeetha A., Chikkahanumantharayappa, Nagabhushana B.M.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1179. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.059>
13. *Polliotto V., Albanese E., Livraghi S. et al.* // Catal. Today. 2020. V. 340. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.026>
14. *Verma S., Rani S., Kumar S., Khan M.A.M.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 2. P. 1653.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.090>
15. *Mozafari M., Salahinejad E., Shabafrooz V. et al.* // Int. J. Nanomedicine. 2013. V. 8. P. 1665.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S42659>
16. *Salahinejad E., Hadianfard M.J., Macdonald D.D. et al.* // Mater. Lett. 2013. V. 97. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.111>
17. *Kim Y.K., Jang H.M.* // Solid State Commun. 2003. V. 127. P. 433.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00463-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00463-0)
18. *Wu Y.H., Lin C.C., Chen L.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 2008.
<https://doi.org/10.1063/1.3377914>
19. *López-López E., Erauw J.P., Moreno R. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 3195.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.026>
20. *Zhu L.Y., Xu D., Yu G., Wang X.Q.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. V. 49. P. 341.
<https://doi.org/10.1007/s10971-008-1877-y>
21. *Raghuwanshi V.S., Rüssel C., Hoell A.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 2838.
<https://doi.org/10.1021/cg5001232>
22. *Hsu C.H., Tseng C.F., Lai C.H. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2010. V. 175. P. 181.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.010>
23. *Zhang H.-F., Zhang M., Ruan S.-P. et al.* // Chem. J. Chinese Univ. 2019. V. 32. P. 1785.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
24. *Cosentino I.C., Muccillo E.N.S., Vichi F.M., Muccillo R.* // Adv. Sci. Technol. 2006. V. 45. P. 1803.
doi:10.4028/www.scientific.net/ast.45.1803.
25. *Rengakuji S., Nakamura Y., Hara Y.* // Electrochemistry. 2001. V. 69. P. 764.
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.69.764>
26. *López-López E., Moreno R., Baudín C.* // Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr. 2011. V. 50. P. 169.
<https://doi.org/10.3989/cyv.222011>
27. *Gajović A., Šantić A., Djerdj I. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 479. P. 525.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.123>
28. *Cosentino I.C., Muccillo E.N.S., Muccillo R.* // Sens. Actuator B-Chem. 2003. V. 96. P. 677.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.07.013>
29. *Xia Y., Mou J., Deng G. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 775.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.032>
30. *Ikawa H., Iwai A., Hiruta K. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 120.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05827.x>
31. *López-López E., Baudín C., Moreno R. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 299.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.004>
32. *Wartenberg H., Gurr W.* // Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie. 1931. V. 196. P. 374.
33. *Sowman H.G., Andrews A.* // J. Am. Ceram. Soc. 1951. V. 34. P. 298.
34. *Brown F.H., Duwez P.* // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37. P. 129.
35. *Coughanour W., Roth R.S., Deprosse V.A.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1954. V. 52. P. 37.
36. *McHale A.E., Roth R.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 827.
37. *Troitzsch U., Ellis D.J.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 4571.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>
38. *Saenko I., Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O.* // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 386.
<https://doi.org/10.1111/jace.15176>
39. *Salahinejad E., Hadianfard M.J., Vashae D., Tayebi L.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 182.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.178>
40. *Василевская А.К., Альмяшева О.В.* // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. № 4. С. 75.
41. *Cape J.A., Lehman G.W.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1909.
42. *Kurapova O.Y., Glukharev A.G., Borisova A.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122547>
43. *Vasilevskaya A., Almjashva O.V., Gusarov V.V.* // J. Nanoparticle Res. 2016. V. 18.
<https://doi.org/10.1007/s11051-016-3494-y>
44. *Василевская А.К., Попков В.И., Валеева А.А., Ремпель А.А.* // ЖПХ. 2016. Т. 89. С. 961.
45. *Bayer G., Hofmann M., Gauckler L.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. P. 2205–2208.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb08285.x>
46. *Wang Y., Zhou C.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 13047.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.084>
47. *Hostaša J., Pabst W., Matějíček J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4404.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04875.x>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013-16-14+544.344.3]

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХ- И ТРЕХЖИДКОФАЗНЫХ
СОСТОЯНИЙ И ЭФФЕКТОВ ВСАЛИВАНИЯ–ВЫСАЛИВАНИЯ
В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ИОДИД КАЛИЯ–ВОДА–ТРИЭТИЛАМИН

© 2021 г. Д. Г. Черкасов^{а,*}, А. И. Калмыкова^а, В. В. Данилина^а

^а Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

*e-mail: dgcherkasov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2020 г.

После доработки 15.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Визуально-политермическим методом в интервале 0.0–60.0°C изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройной системы иодид калия – вода–триэтиламин, в которой жидкостная подсистема расслаивается с нижней критической температурой растворения 18.3°C. В смесях компонентов осуществляются двух- и трехжидкофазные состояния, монотектика, насыщенные растворы. Определена температура образования критической ноды монотектического состояния (1.9°C). Построенные при пятнадцати температурах изотермы фазовых состояний выявили топологическую трансформацию фазовой диаграммы изученной системы. Небольшие концентрации иодида калия оказывают всаливающее действие на гетерогенные смеси воды и триэтламина, вызывая их гомогенизацию. Дальнейшее введение иодида калия в гомогенные трехкомпонентные смеси и повышение температуры приводят к их расслаиванию. На фазовой диаграмме существует поле трех жидких фаз внутри поля двухжидкофазного состояния в интервале 10.1–18.4°C. Возможно, что возникновение и исчезновение третьей жидкой фазы вызвано всаливающим–высаливающим действием иодида калия на гидраты триэтламина. Установлено, что иодид калия эффективно высаливает триэтламин из его водных растворов выше 20.0°C и исследованную систему можно использовать в качестве экстракционной.

Ключевые слова: двухжидкофазное равновесие, трехжидкофазное равновесие, монотектика, всаливание, высаливание, фазовая диаграмма

DOI: 10.31857/S0044453721080070

Настоящее исследование является продолжением цикла работ [1–4], посвященных выявлению природы соли и температуры на фазовое поведение двойной жидкостной системы вода–триэтиламин. Эта двойная система характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР), определенные значения которой многочисленны и различаются в пределах от 17.55°C [5] до 18.7°C [6]. Смеси компонентов двойной системы вода–триэтиламин подробно изучены по ряду физико-химических свойств [7–23]. Авторы работ делают выводы о существовании прочных межмолекулярных взаимодействий между компонентами, образовании гидратов за счет водородных связей и ассоциатов клатратного типа, содержащих на молекулу аммиака от одной до девяти молекул воды. В работе [24] приведена фазовая диаграмма двойной системы триэтиламин–вода, на которой отмечен плавающий конгруэнтно при –22°C дигидрат триэтламина.

Актуальность исследования влияния солей на систему вода–триэтиламин обусловлена возможностью изменения температурно-концентрационного интервала существования области расслоения, что открывает возможности к оптимизации технологических процессов, таких как жидкостная экстракция органических веществ и экстрактивная кристаллизация солей. Нитраты натрия (калия, цезия) [1–4] и хлориды натрия (калия) [25] увеличивают область расслаивания и понижают НКТР системы вода–триэтиламин, т.е. оказывают всаливающее действие. Роданиды натрия (калия) [26, 27] при небольших концентрациях в водно-триэтламиновых растворах увеличивают взаимную растворимость жидких компонентов вплоть до гомогенизации растворов, т.е. наблюдается всаливание. Дальнейшее добавление этих солей и повышение температуры ведет к появлению второй области расслоения вследствие высаливающего действия солей. В работе [28] отмечено аналогичное влияние иодида калия

на равновесие жидкость–жидкость в некоторых смесях воды и триэтиламина, однако авторы подробно не исследовали наблюдаемый эффект, не построили фазовые диаграммы при различных температурах, не дали рекомендаций для его практического использования.

Цель данной работы – выявление закономерностей топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы иодид калия–вода–триэтиламин при изучении фазовых равновесий, критических явлений, эффектов высаливания–высаливания и установление зависимости эффекта высаливания триэтиламина из водных растворов от температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества, использованные для исследования, тщательно очищали. Воду и триэтиламин квалификации “ч.” подготовили как описано в работе [1], препарат иодид калия квалификации “х.ч.” – как изложено в работе [29].

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройной системы $KI-H_2O-(C_2H_5)_3N$ изучали визуально-политермическим методом [30] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале температур $0-60^\circ C$ по методике, изложенной в [29]. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в ультратермостат Lauda A-100 с прозрачными стенками, в котором поддерживали температуру с точностью $0.05^\circ C$. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду. Температуру измеряли с помощью электронного лабораторного термометра ЛТ-300-Н с точностью $0.05^\circ C$. Вблизи температуры фазового перехода нагревание и охлаждение рабочей жидкости проводили с малой скоростью (около 0.5 град/мин). Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания и охлаждения каждой смеси при периодическом перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуально исчезновение или образование второй или третьей жидкой фазы. Температуру фазового перехода с образованием/растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания при постоянном перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла (в изучаемой системе твердая фаза характеризовалась положительными температурным коэффициентом растворимости). Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^\circ C$ [29].

Составы растворов, отвечающие критическим точкам растворимости, определяли методом отношения объемов жидких фаз [31]. Равновесие

двух и трех жидких фаз в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесия с участием жидких и твердой фаз достигались через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода при подходе к ней со стороны как более низких, так и более высоких температур.

Равновесную твердую фазу в смесях компонентов тройной системы идентифицировали методами термического (дериатограф OD-102 фирмы MOM, Венгрия) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3) анализа.

По результатам исследования для каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного из компонентов в смесях всех компонентов системы (политермы фазовых состояний). Используя политермы фазовых состояний системы по всем сечениям и полученные зависимости состава критического раствора от температуры (критические кривые), методом графической интерполяции определяли составы смесей, отвечающие точкам фазовых переходов при выбранных температурах [29]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была $\pm 0.5-1.0\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Охарактеризуем растворимость и фазовые равновесия в двойных системах, составляющих изучаемую тройную систему $KI-H_2O-(C_2H_5)_3N$. Система $H_2O-(C_2H_5)_3N$ расслаивается с НКТР, значения которой, найденные разными авторами, значительно отличаются [5, 6]. Определенная нами НКТР равна $18.3^\circ C$, содержание триэтиламина в критическом растворе составляет 32.10 мас. % [1]. Диаграмма растворимости двойной системы иодид калия–вода характеризуется эвтектическим равновесием при $-23.2^\circ C$ (51.9 мас. % соли), твердыми фазами которого является лед и индивидуальный иодид калия [32]. Иодид калия хорошо растворим в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости [32]. Растворимость KI в триэтиламине ранее не изучалась; проведенное исследование показало, что эта соль в нем практически не растворима.

Фазовые равновесия были изучены в смесях компонентов тройной системы тройной системе $KI-H_2O-(C_2H_5)_3N$, составы которых изменялись по четырнадцати сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов сечений I–XI характеризовались переменным содержанием иодида калия и постоянным соотношением масс триэтиламина и воды: $10:90$ (I), $20:80$ (II), $25:75$ (III),

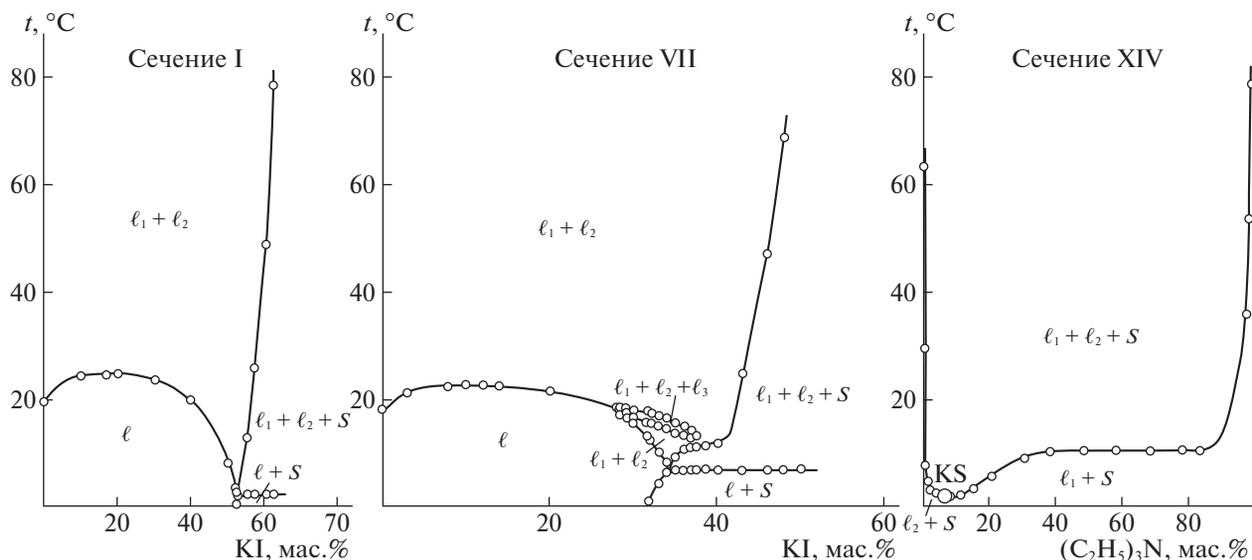


Рис. 1. Политермы фазовых состояний тройной системы иодид калия–вода–триэтиламин по сечениям I, VII и XIV треугольника состава.

27 : 73 (IV), 33 : 67 (V), 35 : 65 (VI), 48 : 52 (VII), 61 : 39 (VII), 73 : 27 (IX), 84 : 16 (X), 89 : 11 (XI).

Политерма фазовых состояний по сечению I (рис. 1) состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенные растворы l , насыщенные растворы $l + S$ (S – иодид калия), расслоение $l_1 + l_2$ (l_1 – органическая фаза, l_2 – водная фаза) и монотектика $l_1 + l_2 + S$ (рис. 1). Политермы сечений II–XI аналогичны. В качестве примера на рис. 1 представлена политерма сечения VII. Как и на политерме сечения I, четыре кривые сходятся в точке и отделяют друг от друга те же самые поля фазовых состояний. Отличие состоит в резком изломе линии растворимости соли при переходе из монотектического состояния в расслоение в интервале 10.0–20.0°C. Подобное поведение можно объяснить наличием на поле двух жидких фаз замкнутого поля трех жидких фаз $l_1 + l_2 + l_3$ в интервале от 13.9–18.3°C. Можно предположить, что возникновение и исчезновение третьей фазы обусловлено всаливающим–высаливающим действием иодида калия на гидраты амина, существующие в водно-триэтиламинных растворах [7–24]. Возможно, гидраты амина оказываются настолько прочными в определенном температурно-концентрационном интервале, что способны образовывать отдельную среднюю фазу при введении соли в водно-триэтиламинные растворы.

Смеси компонентов по сечениям XII–XIV характеризовались переменным содержанием триэтиламина и постоянным соотношением масс иодида калия и воды: 21:79 (XII), 49:51 (XIII), 67:33 (XIV). Политерма сечения XIV (рис. 1) со-

стоит из двух кривых, разделяющих поля $l_1 + S$, $l_2 + S$ и $l_1 + l_2 + S$. Эти кривые соединяются в критической точке KS , которой соответствует смесь с равными объемами двух жидких фаз в равновесии с кристаллами иодида калия (S) при 1.9°C. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики и эта температура является минимальной, при которой существует расслаивание в системе.

Для определения зависимости состава критического раствора от температуры были изучены смеси компонентов по ряду дополнительных сечений треугольника состава (рисунок не приводится). Установлено, что введение иодида калия в смесь критического состава двойной системы вода–триэтиламин приводит вначале к повышению критической температуры от 18.3 (НКТР) до 21.6°C, а при концентрации более 6 мас. % соли к ее резкому снижению. Это указывает на переход от всаливающего действия иодида калия к высаливающему при повышении его концентрации.

Политермические данные использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранной температуре. Результаты определения растворимости компонентов приведены в табл. 1 (данные о растворимости иодида калия в воде взяты из справочника [33]). На рис. 2–4 изображены изотермы фазовых состояний системы при 0.0, 1.9, 5.0, 10.0, 12.0, 13.0, 14.0, 15.0, 17.0, 18.0, 18.3, 21.0, 23.0, 25.0 и 60.0°C, которые позволили выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы.

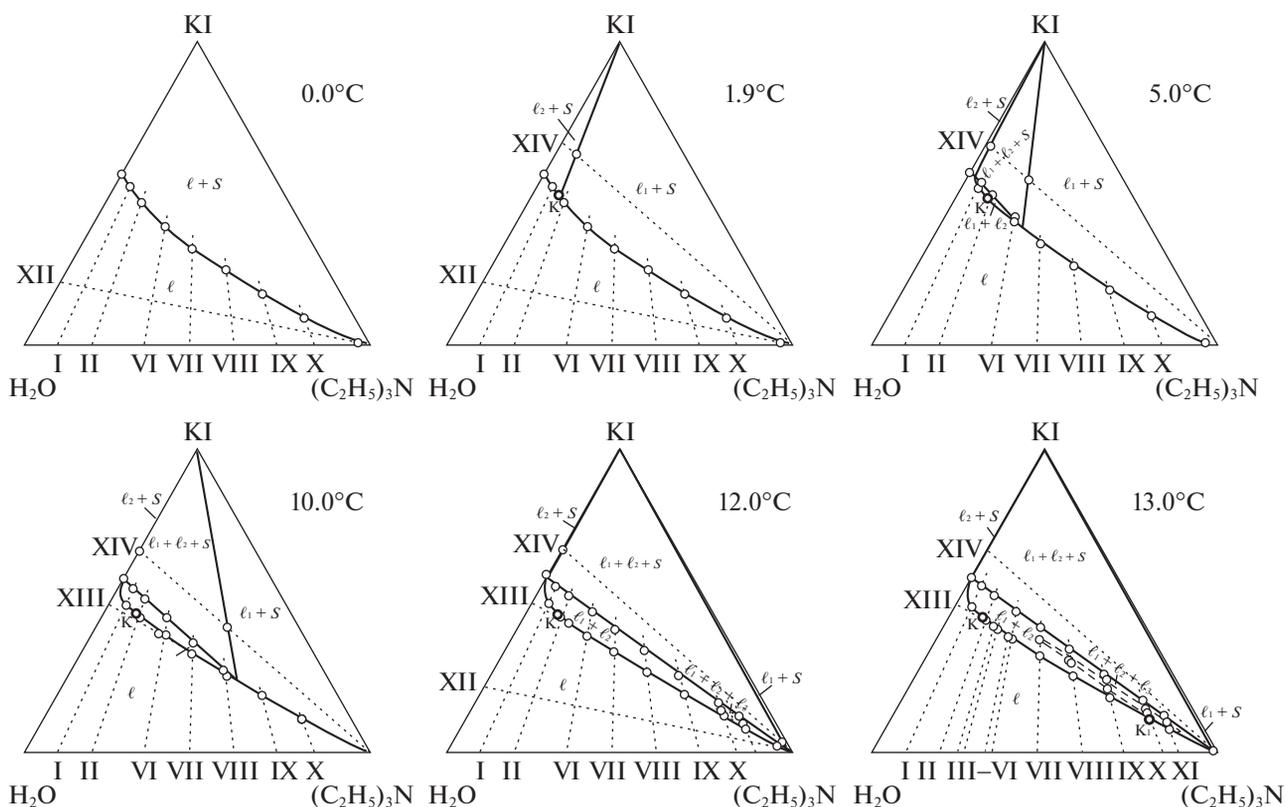


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы иодид калия–вода–триэтиламин при 0,0, 1,9, 5,0, 10,0, 12,0 и 13,0°C.

В интервале 0,0–1,9°C фазовые диаграммы системы характеризуются наличием плавной линии растворимости, разделяющей поля гомогенного жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell + S$ (изотерма при 0,0°C, рис. 2). При 1,9°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. В критической конечной точке K две жидкие фазы ℓ_1 (органическая) и ℓ_2 (водная) идентичны по составу и свойствам.

С повышением температуры критическая нода KS, как и в ранее изученных системах с нитратами натрия (калия, цезия) [1–3], трансформируется в монотектический треугольник. На изотерме при 5,0°C (рис. 2) располагается небольшой треугольник монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$ и узким полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ с критической точкой K растворимости. С дальнейшим повышением температуры (изотерма при 10,0°C, рис. 2) треугольник монотектического состояния и поле расслоения увеличиваются.

В двойной системе вода–триэтиламин образуются гидраты различного состава [7–24], в том числе и моногидрат $(C_2H_5)_3N \cdot H_2O$, содержащий

84,8 мас. % амина. На изотерме при 12,0°C в указанной области концентраций амина на поле двух жидких фаз $\ell_1 + \ell_2$ появляется небольшое поле трех жидких фаз $\ell_1 + \ell_2 + \ell_3$, граница которого обозначена пунктирной линией на изотермах (рис. 2, табл. 2). В тройных жидкостных системах равновесие трех жидких фаз изображается треугольником [33]. Однако на изотермах исследованной системы поле трехжидкофазного состояния (рис. 2, 3) не имеет такой формы. Возможно это косвенно указывает, что данная система формально в определенном температурном интервале относится к трехкомпонентным, по сути являясь четырехкомпонентной. Можно предположить, что четвертым компонентом выступают жидкие гидраты триэтиламина или же их смесь переменного состава [7–24]. Их правильно называть составной частью системы, поскольку они образуются в результате химических реакций компонентов системы – воды и триэтиламина. Как известно, если в системе протекают химические реакции, то число компонентов равно числу составных частей, уменьшенному на число независимых химических реакций, которые идут в ней [30]. Поэтому изученная система все равно остается трехкомпонентной. Наличие в смесях компонентов гидратов триэтиламина позволяет

Таблица 1. Растворимость компонентов (мас. %) тройной системы иодид калия (I)—вода (II)—триэтиламин (III) (состав насыщенного раствора)

I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0.0°C						15.0°C					
56.5	43.5	0.0	25.0	29.3	45.8	36.8	42.6	20.9	5.6	10.4	84.0
51.8	43.4	4.82	17.6	22.2	60.2	36.4	41.3	22.3	1.4	5.1	93.5
47.0	42.4	10.6	10.0	14.4	75.6	17.0°C					
38.6	39.9	21.5	1.0	3.6	95.4	58.8	41.2	0.0	28.4	37.2	34.4
31.6	35.6	32.8				48.2	50.2	1.6	21.8	30.5	47.7
1.9°C						44.6	49.9	5.5	15.0	22.9	62.1
56.8	43.2	0.0	32.2	35.3	32.5	40.6	47.5	11.9	9.7**	14.9**	75.4**
52.0	43.2	4.8	25.4	29.1	45.5	38.2	46.3	15.5	8.4	12.8	78.8
49.5*	42.3*	8.2*	17.9	22.2	59.9	37.8	45.4	16.8			
47.8	41.8	10.4	9.5	14.5	76.0	18.0°C					
39.6	39.3	21.1	1.0	3.7	95.3	58.8	41.2	0.0	33.6	43.2	23.2
5.0°C						48.2	50.2	1.6	27.6	37.6	34.8
57.0	43.0	0.0	33.6	34.5	31.9	43.2	51.1	5.7	20.8	30.9	48.3
51.4	43.7	4.9	26.2	28.8	45.0	39.2	48.6	12.2	13.6	33.8	52.6
48.4**	42.9**	8.7**	14.6	23.1	62.3	37.5	46.9	15.6	9.1**	16.5**	74.4**
47.0	42.4	10.6	10.0	14.4	75.6	36.8	46.1	17.1	6.8	14.9	78.3
40.2	38.9	20.9				34.2	44.1	21.7	1.7	6.3	92.0
10.0°C						18.3°C					
57.4	42.6	0.0	38.7	46.0	15.3	58.8	42.2	0.0	33.8	43.0	23.2
48.6	46.3	5.1	32.8	43.7	23.5	48.2	50.1	1.7	26.4	38.3	35.3
45.9**	44.6**	9.5**	26.6	38.2	35.2	41.4	52.8	5.9	20.2	31.1	48.7
45.8	43.4	10.8	17.9	32.0	50.1	40.0	48.0	12.0	13.6	23.3	63.1
41.8	43.3	14.7	11.2	14.2	74.6	37.2	47.1	15.7	8.2**	17.4**	74.4**
12.0°C						36.5	46.4	17.1	6.5	15.0	78.5
58.0	42.0	0.0	32.2	35.3	32.5	33.9	44.3	21.8	1.7	6.5	91.8
48.4	46.4	5.2	25.6	29.0	45.4	20.0°C					
44.8**	45.0**	10.2**	18.6	22.0	59.4	59.0	41.0	0.0	0.8	2.8	96.4
44.6	44.3	11.1	10.8	14.3	74.9	48.4	50.3	1.3	0.0	88.0	12.0
42.1	43.9	14.0	7.0	10.2	82.8	39.0	54.9	6.1	1.7	78.6	19.7
37.6	40.6	21.8	1.2	4.4	94.4	37.5	50.0	12.5	1.6	64.0	34.4
13.0°C						31.2	44.7	24.1	1.6**	61.4**	37.0**
58.4	41.6	0.0	37.6	40.6	21.8	23.4	39.8	36.8	1.2	51.4	47.4
47.6	47.2	5.2	31.6	35.6	32.8	17.0	32.4	50.6	1.0	38.6	60.4
43.0**	46.2**	10.8**	25.2	29.2	45.6	10.4	24.2	65.4	0.7	26.8	72.5
44.2	44.6	11.2	17.9	22.2	59.9	6.8**	21.4**	71.8**	0.0	21.7	78.3
41.6	43.8	14.6	10.7**	14.7**	74.8**	4.6	15.3	80.1			
40.4	43.5	16.1	10.4	14.3	75.3	23.0°C					
37.8	41.7	20.5	6.5	10.3	83.2	59.6	40.4	0.0	19.3	79.8	1.1
14.0°C						43.6	55.3	1.1	10.0	67.5	22.5
58.4	41.6	0.0	36.8	41.1	22.12	32.4	60.9	6.7	9.8	58.6	31.6
47.0	47.7	5.3	30.8	36.0	33.2	28.0	57.6	14.4	7.8	73.8	18.4
46.1	47.9	6.0	24.6	29.4	46.0	25.0	56.25	18.75	5.0	85.5	9.5
42.8	45.8	11.4	17.4	22.3	60.3	20.8	78.1	1.1	0.0	89.0	11.0
41.0	44.2	14.8	10.5**	21.2**	68.3**	19.6	52.26	28.14	0.0	20.0	80.0
39.8	43.9	16.3	10.4	14.3	75.3	25.0°C					
37.4	41.9	20.7	6.2	10.3	83.5	59.8	40.2	0.0	0.0	90.0	10.0
15.0°C						48.6	50.5	0.9	0.0	18.0	82.0
58.5	41.5	0.0	30.2	36.3	33.5	19.5	73.5	7.0			
47.1	49.1	3.8	23.8	29.7	46.5	60.0°C					
42.0	46.4	11.6	17.4	22.3	60.3	63.8	36.3	0.0	20.7	77.9	1.4
40.4	44.7	14.9	9.7	14.4	75.9	48.8	50.8	0.4			
39.2	44.4	16.4	7.2**	13.0**	79.8**						

* Критическая конечная точка критической ноды монотектического состояния.

** Критическая точка растворимости области расслоения.

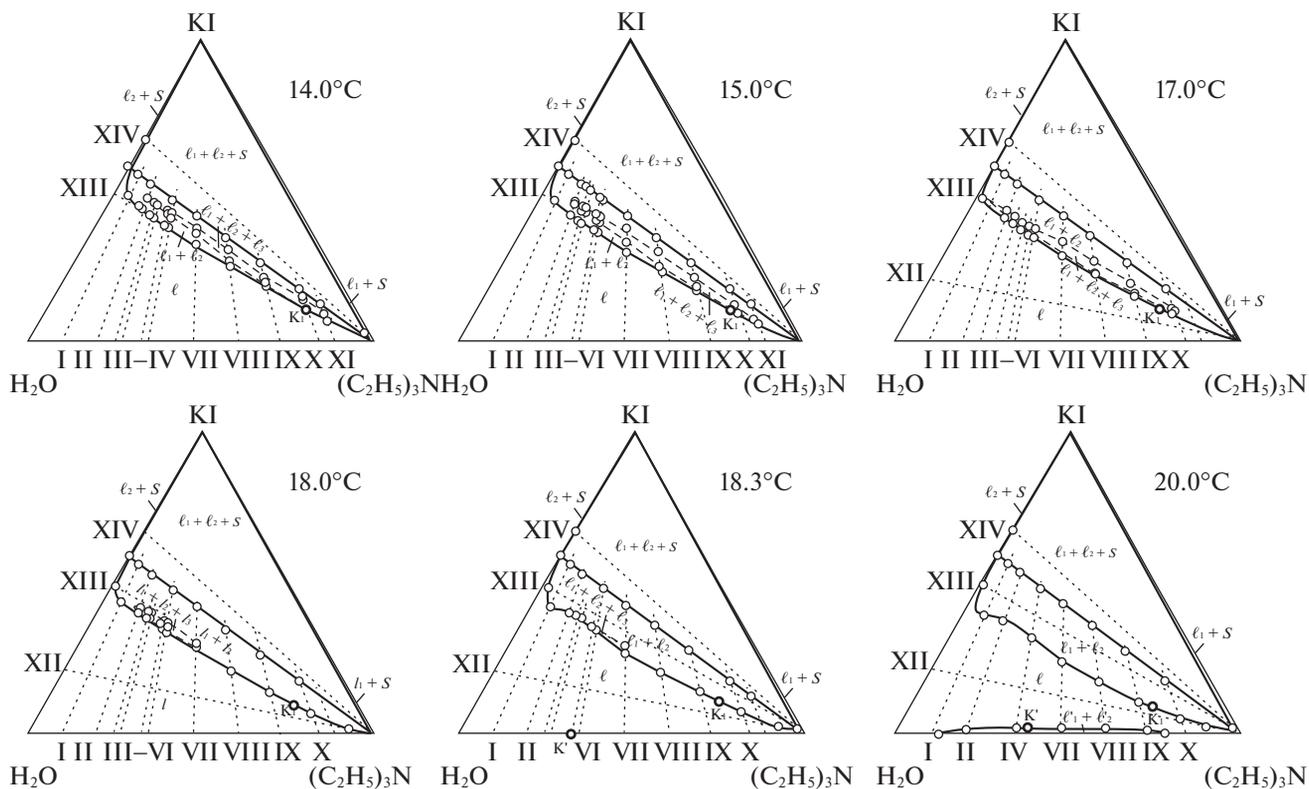


Рис. 3. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы иодид калия–вода–триэтиламин при 14,0, 15,0, 17,0, 18,0, 18,3 и 21,0 °С.

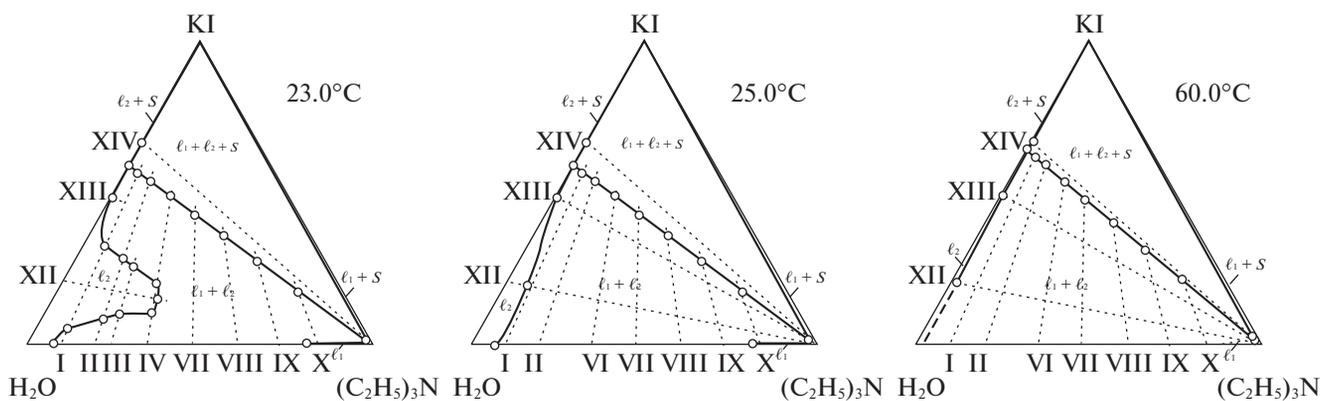


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы иодид калия–вода–триэтиламин при 23,0, 25,0 и 60,0 °С.

отнести изученную систему к типу соль–три растворителя. Графическим подтверждением этой гипотезы является овальная форма поля трех жидких фаз, характерная для разрезов четырехкомпонентных систем соль–три растворителя с наличием трехжидкофазного и четырехфазного (три жидкие и одна твердая фазы) состояний [34]. Изучение причин появления области трех жид-

ких фаз на фазовых диаграммах будет предметом отдельного исследования.

С повышением температуры размеры поля трех жидких фаз увеличиваются, оно принимает еще более продолговатую форму, возможно, вследствие изменения взаимодействий в двойной системе вода–триэтиламин с повышением температуры. На поле двух жидких (изотерма при

Таблица 2. Составы смесей, соответствующие точкам на кривой, разделяющей поля двух и трех жидких фаз тройной системы иодид калия (I)—вода (II)—триэтиламин (III)

I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
12.0°C						15.0°C					
11.8	14.1	74.1	10.0	9.9	80.1	17.6	22.3	60.1	43.0	41.6	15.4
7.4	10.2	82.4	13.8	13.8	72.4	10.2	14.4	75.4	44.1	41.9	14.0
13.0°C						7.8	10.1	82.1	45.7	43.4	10.9
37.2	32.7	30.1	9.2	10.0	80.8	17.0°C					
29.0	27.7	43.3	14.0	13.8	72.2	42.4	46.1	11.5	10.4	14.3	75.3
21.2	21.3	57.5	23.0	20.8	56.2	40.2	44.8	15.0	18.3	22.1	59.6
10.8	14.3	74.9	30.6	27.1	42.3	39.0	44.5	16.5	25.6	29.0	45.4
7.4	10.2	82.4	37.4	32.6	30.0	36.4	42.6	21.0	32.7	35.0	32.3
14.0°C						36.4	41.3	22.3	37.8	40.4	21.8
47.1	41.2	11.7	8.8	10.0	81.2	29.5	36.7	33.8	37.8	41.7	20.5
45.3	41.0	13.7	13.4	14.2	72.4	22.8	30.1	47.1	40.8	43.2	16.0
44.7	40.4	14.9	20.8	21.4	57.8	16.3	22.6	61.1	41.4	43.9	14.7
42.1	38.8	19.1	29.6	27.5	42.9	10.0	23.4	66.6	43.2	45.4	11.4
41.8	37.8	20.4	36.8	32.9	30.3	18.0°C					
34.8	33.9	31.3	42.2	37.6	20.2	39.2	48.6	12.2	29.0	36.9	34.1
26.4	28.6	45.0	42.7	38.4	18.9	38.0	46.5	15.5	36.0	41.6	22.4
18.0	22.1	59.9	44.8	40.3	14.9	37.0	45.4	17.6	36.0	42.9	21.1
10.8	14.3	74.9	45.4	40.9	13.7	34.8	44.4	20.8	39.0	44.5	16.5
7.0	10.2	82.8	47.2	46.7	10.6	33.8	43.4	22.8	39.8	45.1	15.1
15.0°C						28.0	37.4	34.6	40.6	47.5	11.9
45.6	43.5	10.9	9.6	9.9	80.5	18.3°C					
44.0	42.0	14.0	12.6	14.0	73.4	39.0	48.8	12.2	28.0	37.4	34.6
42.8	41.8	15.4	20.8	21.2	58.0	37.5	46.9	15.6	33.5	43.2	23.3
40.6	39.8	19.6	28.6	27.8	43.6	36.5	46.4	17.1	34.0	44.5	21.8
39.4	25.5	35.1	35.8	33.4	30.8	34.0	44.2	21.8	36.5	46.4	17.1
33.4	34.6	32.0	39.9	39.1	21.0	33.5	43.2	23.3	37.5	46.9	15.6
25.4	29.1	45.5	41.2	39.4	19.4	28.0	37.4	34.6	39.0	48.8	12.2

13.0°C, рис. 2, табл. 1) фаз появляется вторая критическая точка растворимости K_1 .

С дальнейшим повышением температуры поле трех жидких фаз увеличивается и на изотермах при 14.0, 15.0 и 17.0 (изотермы аналогичны) имеет наибольшие размеры как по концентрации амина, так и по концентрации соли (рис. 3, табл. 2). На поле расслоения остается одна критическая точка растворимости K_1 . При более высоких температурах происходит уменьшение размера трехжидкофазной области и смещение ее положения на поле двух жидких фаз в области концентраций богатых водой и солью (изотерма при 18.0°C, рис. 3, табл. 2). На изотерме при 18.3°C (рис. 3), отвечающей НКТР двойной жидкостной системы, на стороне треугольника состава вода—триэтиламин появляется еще одна критическая точка K' и поле трех жидких фаз становится очень узким. Введе-

ние достаточного количества иодида калия в смесь критического состава жидкостной системы вода—триэтиламин приводит к образованию трех жидких фаз в изучаемой системе. Отметим, что линия, отделяющая поля $\ell_1 + \ell_2$ от ℓ имеет S-образную форму в области существования трех жидких фаз.

При дальнейшем повышении температуры из нижней критической точки двойной системы вода—триэтиламин на треугольнике состава развивается второе поле расслоения $\ell'_1 + \ell'_2$ с критической точкой K' , примыкающее к стороне треугольника состава вода—триэтиламин (изотерма при 20.0°C, рис. 3). Таким образом, в некотором интервале температур на изотермической диаграмме тройной системы существуют два изолированных поля расслоения. Введение иодида калия в гетерогенные смеси двойной системы вода—

Таблица 3. Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым KI (мас. %), и коэффициенты распределения K_p триэтиламина в тройной системе иодид калия (I)—вода (II)—триэтиламин (III)

$t, ^\circ\text{C}$	I	II	III	I	II	III	K_p
	водная фаза			органическая фаза			
1.9	49.5	34.2	16.3	49.5	34.2	16.3	1.0
5.0	55.8	42.3	1.9	38.1	24.8	37.1	19.5
10.0	56.4	42.7	0.9	22.8	27.2	49.8	55.3
18.3	58.5	40.9	0.6	1.0	1.5	97.5	162.5
20.0	58.8	40.6	0.5	0.8	1.2	98.0	196.0
25.0	59.3	40.3	0.4	0.5	1.0	98.5	246.3
40.0	61.3	38.5	0.2	0.4	0.9	98.7	493.5
60.0	63.5	36.4	0.1	0.3	0.7	99.0	990.0

триэтиламин (например, по сечениям II, VI–IX) приводит к их гомогенизации при введении иодида калия до 1.6 мас. %, т.е. при небольших концентрациях соль оказывает сильное всаливающее действие. Дальнейшее введение иодида калия в трехкомпонентные смеси снова приводит к их расслаиванию, т.е. значительные концентрации соли оказывают высаливающее действие на водно-триэтиламиновые растворы. Известно, что большие по размерам ионы K^+ и I^- при относительно небольших их концентрациях разрыхляют структуру воды [35, 36], способствуя гомогенизации водно-органического раствора. Повышение температуры и возрастание концентрации соли оказывают разрушающее действие на структуру гомогенных трехкомпонентных растворов, вызывая снова их расслаивание [37].

В интервале температур между 20.0 и 23.0°C происходит слияние двух полей двухжидкофазных состояний $\ell_1 + \ell_2$ и $\ell'_1 + \ell'_2$. На изотерме при 23.0°C (рис. 4) существует единое поле двух жидких фаз сложной формы с наличием экстремума на линии, разделяющей поля $\ell_1 + \ell_2$ от $\ell'_1 + \ell'_2$ и простирающееся от стороны монотектического треугольника до стороны треугольника вода–триэтиламин. Наличие экстремума на линии растворимости двух жидких фаз и негладкую форму бинодальной кривой можно объяснить слияние двух полей двухжидкофазных состояний $\ell_1 + \ell_2$ и $\ell'_1 + \ell'_2$ при некоторой температуре, более низкой чем 23°C, и упомянутым выше всаливающим–высаливающим действием соли на смеси компонентов по сечениям I–IV.

При более высоких температурах качественных изменений на изотермических диаграммах не наблюдается. Растворимость соли возрастает, что приводит к уменьшению монотектического треугольника, увеличению поля двух жидких фаз и сглаживанию экстремума на линии растворимости (изотермы при 25.0 и 60.0°C, рис. 4).

Для количественной оценки эффекта высаливания триэтиламина из его водных растворов иодидом калия на основе политермических данных графически определены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния (табл. 3). Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения K_p , характеризующий распределение органического растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия при различных температурах. При каждой температуре коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентраций триэтиламина в органической и водной фазах монотектики:

$$K_p = \frac{C((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N})(\text{орг. фаза})}{C((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N})(\text{водн. фаза})}$$

Анализ полученных данных (табл. 3) показывает, что с повышением температуры органическая фаза значительно обогащается амином, в то время как в водной фазе его содержание становится незначительным. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов амина и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Высокие значения K_p в интервале 20–60°C свидетельствуют о том, что иодид калия является эффективным высаливателем данного растворителя.

Таким образом, построенные изотермы фазовых состояний изученной тройной системы иодид калия–вода–триэтиламин позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы в интервале 0.0–60.0°C. Установлено, что в смесях компонентов возникает неинвариантное состояние – критическая нода монотектического состояния при 1.9°C, являющаяся минимальной температурой существования двух жидких фаз в изученной системе. Впервые для тройных систем соль–два растворителя обнару-

жено существование поля трех жидких фаз внутри поля двухжидкофазного состояния в интервале 10.1–18.4°C. Сделано предположение, что образование третьей жидкой фазы связано с высаливанием образующихся в смесях компонентов прочных гидратов триэтиламина. Установлено, что иодид калия при небольших концентрациях (до 6 мас. %) в жидких смесях ведет себя как хороший всаливатель и гомогенизирует смеси воды и триэтиламина. При температурах выше 20°C и высоких концентрациях иодид калия проявляет сильный высаливающий эффект за счет хорошей растворимости. Найдены большие значения коэффициентов распределения триэтиламина (от 196 до 990) между жидкими фазами монотектического состояния, а также высокие концентрации триэтиламина (98–99 мас. %) в органической фазе монотектики в интервале 20–60°C. Исследованную систему рекомендуется использовать в качестве экстракционной для концентрирования веществ различной полярности из водных растворов, а также выделения триэтиламина при его высаливании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 3. С. 396.
2. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. // Там же. 2011. Т. 84. № 5. С. 768.
3. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Смотров М.П. // Матер. V Всерос. конф. "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2010)". Воронеж: Изд-во "Научная книга". 2010. Т. II. С. 543.
4. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11. Вып. 2. С. 15.
5. Рогачева Л.В., Остапенко Г.М., Никурашина Н.И. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 3. С. 697.
6. Meerburg P.A. // Z. Phys. Chem. 1902. В. 40. Р. 641.
7. Kartzmark E.M. // Can. J. Chem. 1967. V. 45. P. 1089.
8. Behrends R., Telgmann T., Kaatze U. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 21. P. 9828.
9. Brundage R.S., Kustin K. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 3. P. 672.
10. Counsell J.F., Everett D.H., Munn R.J. // J. Pure Appl. Chem. 1961. V. 2. P. 335.
11. Hafaiedh N., Toumia A., Bouanzab M. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. P. 2195.
12. Hafaiedh N., Toumia A., Bouanzab M. // J. Phys. Chem. Liq. 2009. V. 47. № 4. P. 399.
13. Letcher T.M., Spiteri W. // J. Chem. Thermodynamics. 1983. V. 15. P. 965.
14. Pepin C., Bose T.K., Thoen J. // Phys. Soc. 1988. V. 60. № 60. P. 2507.
15. Furrow G.P., Greer S.C. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 7. P. 3474.
16. Gastaud R., Beysens D., Zalczer G. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 5. P. 3432.
17. Bertrand G.L., Larson J.W., Hepler L.G. // J. Phys. Chem. 1968. V. 78. № 12. P. 4194.
18. Thoen J., Bloemen E., Dael W. V. // Ibid. 1978. V. 68. № 2. P. 735.
19. Flewelling A.C., DeFonseka R.J., Khaleeli N. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 20. P. 8048.
20. Garland C.W., Lai C. // Ibid. 1978. V. 69/№ 4. P. 1342.
21. Kartzmark E.M. // Can. J. Chem. 1967. V. 45. P. 1089.
22. Counsell J.F., Everett D.H., Munn R.J. // J. Pure Appl. Chem. 1961. V. 2. P. 335.
23. Iwanowski I., Kaatze U. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 111. P. 1438.
24. Kartzmark E.M. // Can. J. Chem. 1967. V. 45. P. 1089.
25. Остапенко Г.М., Шелудько Л.И., Никурашина Н.И. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 6. С. 1398.
26. Воробьева Л.Д., Крупаткин И.Л. // Сб. статей: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калининского ун-та, 1974. С. 18.
27. Воробьева Л.Д., Крупаткин И.Л. // Сб. статей: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калининского ун-та, 1974. С. 26.
28. Thangavel S., Moolet M.J. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1984. В. 139. P. 217.
29. P'In K.K., Cherkasov D.G. // Chem. Eng. Commun. 2016. V. 203. Issue 5. P. 642.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1076802>
30. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
31. Трейбал Р. Жидкостная экстракция: Пер. с англ. под ред. С.З. Кагана. М.: Химия, 1966. 724 с.
32. Справочник по растворимости: Бинарные системы / Под ред. В.В. Кафарова. Т. 1. Кн. 1. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 960 с.
33. Roozeboom H.W.B., Schreinemakers F.A.H. Die heterogenen gleichgewichte vom standpunkte der phasenlehre. Braunschweig: Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn, 1913. Teil 2. Heft 3: Die Ternären Gleichgewichte. 348 s.
34. Ильин К.К. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: Дис. ... д-ра хим. наук. Саратов: Саратов. ун-т, 2000. 383 с.
35. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957. 182 с.
36. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
37. Черкасов Д.Г. Топология фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных конденсированных систем с высаливанием—высаливанием: Дис. ... д-ра хим. наук. Саратов: Саратов. ун-т, 2013. 413 с.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$

© 2021 г. Л. А. Иртюго^{а,*}, Л. Т. Денисова^а, М. С. Молокеев^{а,б}, В. М. Денисов^а,
А. С. Александровский^{а,б}, В. В. Белецкий^а, Е. Ю. Сивкова^а

^а Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

^б Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского,
Красноярск, Россия

*e-mail: lirtugo@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 20.06.2020 г.

После доработки 15.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Из исходных оксидов Pr_2O_3 , Al_2O_3 и GeO_2 твердофазным методом синтезирован германат $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$. С использованием рентгеновской дифракции уточнена его кристаллическая структура. Спектры люминесценции измерены при комнатной температуре. Влияние температуры на его теплоемкость определено методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По экспериментальным данным $C_p = f(T)$ в области 350–1000 К рассчитаны термодинамические свойства оксидного соединения.

Ключевые слова: сложные оксидные соединения, твердофазный синтез, кристаллическая структура, люминесценция, теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044453721080124

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к сложным оксидным соединениям с общей формулой RMGe_2O_7 ($R = \text{PЗЭ}$; $M = \text{Al, Ga, In, Fe}$) [1–7]. Отметим, что наиболее исследованными являются соединения, в состав которых входит железо [4, 5, 8–12]. Для них получены сведения о структуре и магнитных свойствах. Для других соединений RMGe_2O_7 имеются только отрывочные данные о параметрах элементарной ячейки и об оптических свойствах [1, 2, 5, 7]. Сведения о теплофизических свойствах такого типа соединений при высоких температурах получены только для $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ [12] и $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ [7]. К подобным материалам относится $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$, для которого известны только параметры элементарной ячейки [2], несмотря на то, что Pr-содержащие диэлектрики – предмет постоянного интереса с точки зрения их оптических свойств [13].

Целью настоящей работы является синтез, уточнение кристаллической структуры, исследование люминесценции и термодинамических свойств германата $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ синтезировали твердофазным методом из исходных оксидов Pr_2O_3 , Al_2O_3 , GeO_2 . При этом Pr_2O_3 получали из Pr_6O_{11} водородным восстановлением по методике, описанной ранее [14]. Стехиометрическую смесь из исходных оксидов после тщательного перемешивания в агатовой ступке прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе при 1273 К (40 ч), 1373 К (100 ч) и 1473 К (60 ч). Для увеличения полноты протекания твердофазной реакции таблетки через каждые 20 ч перетирали и снова прессовали. Время синтеза и введение дополнительного количества GeO_2 (относительно высокие температуры синтеза германатов приводят к частичному испарению GeO_2 [15]) подбирали экспериментально. Фазовый состав полученных образцов контролировали с использованием рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ получена при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC (излучение $\text{CuK}\alpha$). В ходе эксперимента использовалась щель пер-

Таблица 1. Основные параметры съемки и уточнения структуры кристалла $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P21/c$)

Параметр	Значение
$a, \text{Å}$	7.2292(1)
$b, \text{Å}$	6.5329(1)
$c, \text{Å}$	12.7470(2)
$\beta, ^\circ$	117.4096(9)
$V, \text{Å}^3$	534.41(1)
Интервал углов $2\theta, ^\circ$	11–120
$R_{wp}, \%$	5.09
$R_p, \%$	3.65
$R_B, \%$	1.13
χ^2	1.91

вичного пучка 0.6 мм в диапазоне углов $2\theta = 11–120^\circ$. Шаг сканирования равен 0.016° и оставался постоянным во всем интервале углов, время экспозиции на каждом шаге 2 с.

Спектры люминесценции измерены с помощью спектрометра Horiba-Jobin-Yvon T6400 при комнатной температуре.

Теплоемкость $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ измеряли на термодатчике STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика эксперимента аналогична описанной в [16]. Было проведено не менее трех независимых измерений теплоемкости. Погрешность измерений теплоемкости при температурах выше 373 К лежит в пределах 2%. Полученные результаты обрабатывали с помощью пакета программ

NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (Systat Software Inc., США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Практически все рефлексы, за исключением примесных пиков, проиндексированы моноклинной ячейкой с параметрами близкими к таковым у $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ [17]. С учетом этого именно эта структура была использована в качестве исходной модели для уточнения Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [18]. Для преобразования позиции Sm заменили на Pr, а Fe – на Al. Результаты уточнения приведены в табл. 1 и на рис. 1. Координаты атомов $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ и основные длины связей приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Структура германата представлена на рис. 2. Сравнение полученных нами значений параметров элементарной ячейки $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ (табл. 1) с данными [2] ($a = 7.23(1) \text{ Å}$, $b = 6.53(1) \text{ Å}$, $c = 12.75(1) \text{ Å}$, $\beta = 117.5(2)^\circ$, $d = 5.29 \text{ г/см}^3$) показывает их хорошее согласие между собой.

Спектр люминесценции $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ при возбуждении лазером на InGaN с центральной длиной волны 450 нм представлен на рис. 3. Длина волны возбуждения резонансна переходу из основного состояния $^3\text{H}_4$ в возбужденное $^3\text{P}_2$, которое релаксирует в нижележащие состояния $^3\text{P}_0$ и $^3\text{P}_1$. Указанный выше спектр люминесценции содержит главным образом полосы люминесценции, стартующие из этих двух состояний иона Pr^{3+} . Спадающее крыло в коротковолновой части спектра образовано засветкой рассеянным излучением источника возбуждения. Доминирование рассеянного излучения накачки убедительно сви-

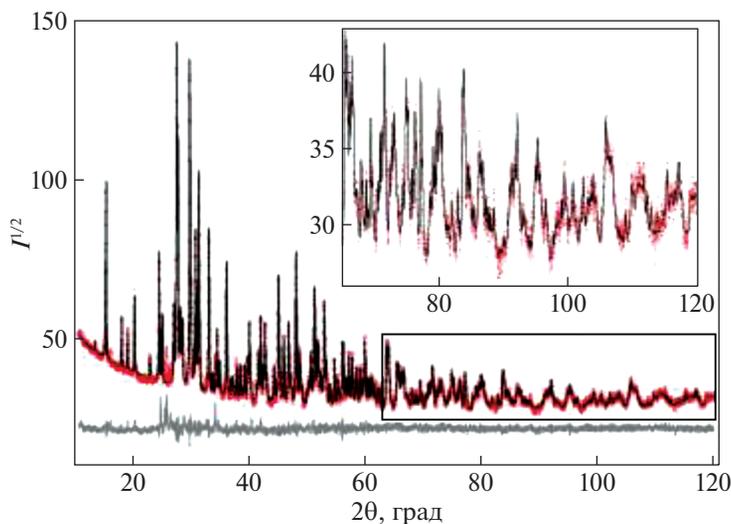
**Рис. 1.** Разностная рентгенограмма Ритвельда $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$.

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры B_{iso} (\AA^2) структуры $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$

Атом	x	y	z	B_{iso}
Pr	0.7618(2)	0.1477(3)	0.02502(12)	0.58(9)
Al	0.7894(11)	0.3970(12)	0.2682(5)	0.45(17)
Ge1	0.7908(4)	0.6561(5)	0.0497(2)	0.71(11)
Ge2	0.3022(4)	0.4077(4)	0.2190(3)	0.40(10)
O1	0.587(2)	0.822(2)	0.0238(10)	0.50(15)
O2	0.7652(18)	0.126(2)	0.2173(10)	0.50(15)
O3	0.5703(19)	0.388(2)	0.2963(11)	0.50(15)
O4	0.006(2)	0.331(2)	0.4178(10)	0.50(15)
O5	0.744(2)	0.007(2)	0.4251(12)	0.50(15)
O6	0.8019(19)	0.4456(19)	0.1392(12)	0.50(15)
O7	0.166(2)	0.184(2)	0.1902(12)	0.50(15)

Таблица 3. Основные длины связей (\AA) в структуре $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$

Связь	Длина	Связь	Длина
Pr–O1 ⁱ	2.472(13)	Al–O4 ^{vi}	1.876(13)
Pr–O1 ⁱⁱ	2.309(10)	Al–O6	1.718(14)
Pr–O2	2.444(11)	Al–O7 ^{vii}	1.937(15)
Pr–O3 ⁱⁱⁱ	2.599(13)	Ge1–O1	1.735(12)
Pr–O4 ^{iv}	2.552(12)	Ge1–O4 ^{vii}	1.755(11)
Pr–O4 ^v	2.686(9)	Ge1–O5 ⁱⁱⁱ	1.756(13)
Pr–O5 ⁱⁱⁱ	2.647(13)	Ge1–O6	1.765(13)
Pr–O6	2.367(13)	Ge2–O2 ^{vii}	1.814(13)
Pr–O7 ^{vi}	2.713(11)	Ge2–O3	1.728(9)
Al–O2	1.868(16)	Ge2–O5 ^{vii}	1.797(13)
Al–O3	1.778(9)	Ge2–O7	1.703(12)

Примечание. Элементы симметрии: (i) $x, y - 1, z$; (ii) $-x + 1, -y + 1, -z$; (iii) $x, -y + 1/2, z - 1/2$; (iv) $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$; (v) $x + 1, -y + 1/2, z - 1/2$; (vi) $x + 1, y, z$; (vii) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$.

детельствует, что наблюдаемая люминесценция высококонцентрированного кристалла $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ является достаточно слабой, что следует приписать безызлучательному переносу энергии между ионами Pr и, как следствие, концентрационному тушению люминесценции. Основные полосы люминесценции Pr^{3+} , идентифицированные в спектре, соответствуют переходам ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_1 - {}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_5$, ${}^1\text{D}_2 - {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{F}_2$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{F}_3$ и ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{F}_4$. Кроме того, данный спектр убедительно свидетельствует, что кроме концентрационного тушения имеет место ещё один эффект, связанный с высокой концентрацией Pr, а именно, реабсорбция люминесценции.

Этот эффект проявляется если характерная длина пробега испускаемых фотонов в материале сравнима либо меньше, чем длина пробега фотонов на длине волны возбуждения. Естественно, этот эффект наблюдается только на люминесцентных переходах, конечным состоянием которых является основное состояние, включая его низколежащие термически заселённые компоненты, т.е. подуровни состояния ${}^3\text{H}_4$. Вследствие реабсорбции в $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ полоса, соответствующая переходу ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_4$, существенно подавлена. Тот же эффект наблюдается ещё на одном переходе ${}^1\text{D}_2 - {}^3\text{H}_4$, полоса которого заметно подавлена по сравнению с соседней в спектре полосой ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_6$.

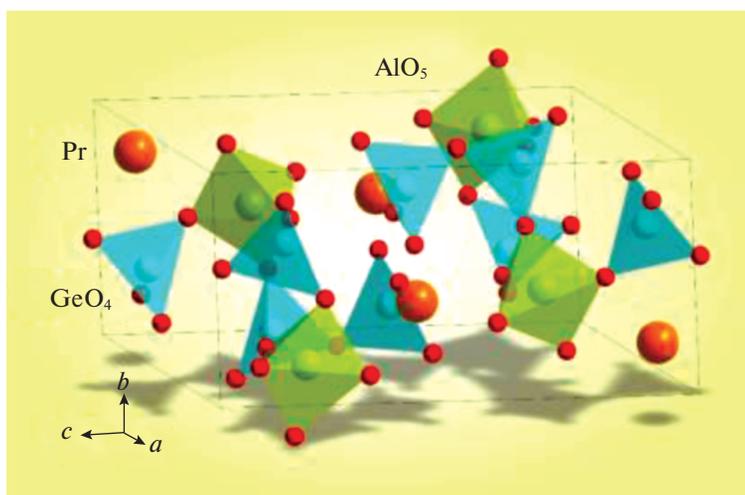


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$.

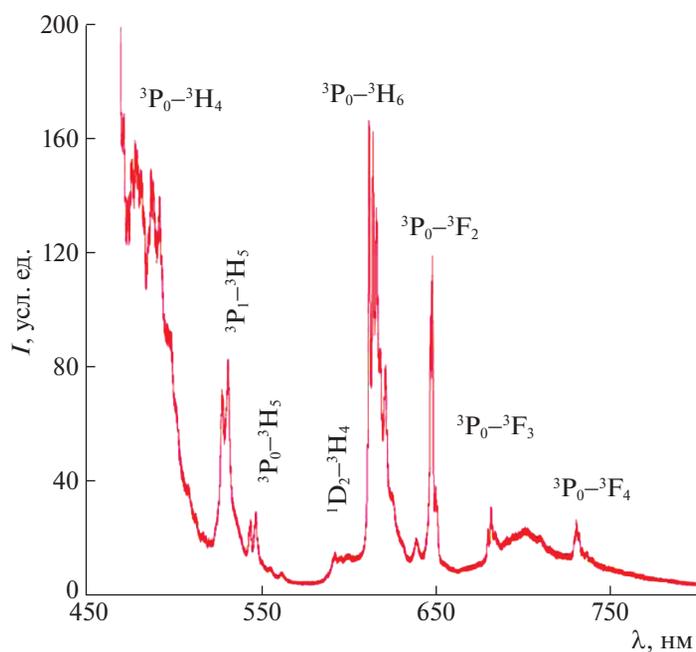


Рис. 3. Люминесцентные спектры $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$.

Следует отметить также присутствие относительно широкой и бесструктурной полосы с максимумом на 700 нм которая не может быть приписана какому-либо запрещённому по чётности переходу иона Pr. Предположительно она связана

с присутствием в образце небольшого количества структурных дефектов, например, анионных вакансий. Оптические переходы этих дефектов разрешены по чётности и, как правило, они проявляются в виде широких спектральных особенно-

Таблица 4. Сглаженные значения молярной теплоемкости и рассчитанные значения изменений энтальпии $H^0(T) - H^0(350 \text{ K})$, энтропии $S^0(T) - S^0(350 \text{ K})$ и приведенной энергии Гиббса $-\Delta G/T$ для $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$

$T, \text{ K}$	$C_p,$ Дж моль $^{-1} \text{ K}^{-1}$	$H^0(T) - H^0(350 \text{ K}),$ кДж моль $^{-1}$	$S^0(T) - S^0(350 \text{ K}),$ Дж моль $^{-1} \text{ K}^{-1}$	$-\Delta G/T^*,$ Дж моль $^{-1} \text{ K}^{-1}$
350	225.8	—	—	—
400	237.7	11.60	30.96	1.96
450	247.0	23.72	59.51	6.79
500	254.7	36.27	85.95	13.40
550	261.5	49.18	110.5	21.13
600	267.4	62.41	133.6	29.55
650	272.9	75.92	155.2	38.39
700	278.1	89.70	175.6	47.47
750	282.9	103.7	195.0	56.66
800	287.6	118.0	213.4	65.88
850	292.1	132.5	230.9	75.08
900	296.5	147.2	247.8	84.21
950	300.7	162.1	263.9	93.25
1000	305.0	177.3	279.4	102.2

* $-\Delta G/T = [H^0(T) - H^0(350 \text{ K})]/T - [S^0(T) - S^0(350 \text{ K})]$.

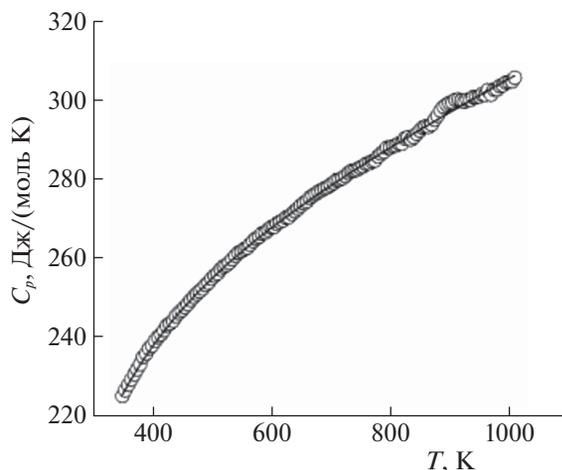


Рис. 4. Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$, точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимирующая кривая.

стей в поглощении и люминесценции. Однако, как следует из этих рассуждений, содержание этих дефектов много меньше концентрации ионов празеодима.

На рис. 4 показано влияние температуры на теплоемкость $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$. Можно видеть, что на зависимости $C_p = f(T)$ нет экстремумов. Это позволяет допустить, что в исследованном интервале температур у $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ нет полиморфных превращений. Полученные результаты могут быть описаны классическим уравнением Майера–Келли [19]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1)$$

которое для $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ имеет следующий вид:

$$C_p = (234.40 \pm 0.72) + (74.79 \pm 0.80) \times 10^{-3}T - (42.67 \pm 0.78) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9996, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 0.66%.

С использованием уравнения (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$. Эти результаты приведены в табл. 4.

Таблица 5. Сравнение экспериментальных данных $C_p(298 \text{ K})$ ($\text{Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$) с результатами расчета, полученными с использованием уравнений различных моделей

Соединение	$C_{p,298}$	НК	$\Delta, \%$	ИМК	$\Delta, \%$
$\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$	208.7	201.7	-3.4	212.0	+1.6

В виду того, что данные по теплоемкости $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют, сравнить полученные нами значения C_p с данными других авторов не представлялось возможным. В то же время сделать это можно с рассчитанными величинами C_p по различным модельным представлениям: Неймана–Коппа (НК) [20–22] и инкрементным методом Кумока (ИМК) [23]. Эти данные приведены в табл. 5. Видно, что лучшее согласие с экспериментом дает инкрементный метод Кумока. Необходимые для расчета методом НК значения C_p бинарных оксидов Pr_2O_3 , Al_2O_3 и GeO_2 взяты из работы [20].

Таким образом, алюмогерманат $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ синтезирован путем отжига стехиометрической смеси Pr_2O_3 , Al_2O_3 и GeO_2 на воздухе при 1273–1473 K, была уточнена его кристаллическая структура методом рентгенофазового анализа. Исследованы его люминесцентные свойства и определены термодинамические функции в диапазоне 350–1000 K.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jarchow O., Klaska K.-H., Schenk-Strauß H. // Z. Kristallographie. 1985. V. 172. S. 159.
2. Kaminskii A.A., Mill B.V., Butashin A.V. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 103. P. 575.
3. Lozano G., Cascales C., Zaldo C. et al. // J. Alloys Compd. 2000. V. 303–304. P. 349.
4. Baran E.J., Cascales C., Mercader R.C. // Spectrochim. Acta. A. 2000. V. 56. P. 1277.
5. Juarez-Arellano E.A., Campa-Molina J., Ulloa-Godinez S. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2005. V. 848. P. FF6.15.1.
6. Kaminskii A.A., Rhee H., Lux O. et al. // Laser Phys. Lett. 2013. V. 10. P. 075803-1.
7. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Иртюго Л.А. и др. // ФТТ. Т. 62. № 2. С. 332. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.02.48887.579>
8. Милль Б.В., Казей З.А., Рейман С.И. и др. // Вестн. Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. 1987. Т. 28. № 4. С. 95.
9. Bucio L., Cascales C., Alonso J.A. // J. Phys. Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 2641.
10. Cascales C., Gutiérrez Puebla E., Klimin S. et al. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 2520.
11. Cascales C., Fernández-Díaz M.T., Monge M.A. et al. // Ibid. 2002. V. 14. P. 1995.
12. Денисова Л.Т., Изтово А.Д., Каргин Ю.Ф. и др. // Докл. АН. 2019. Т. 487. № 6. С. 640. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524876640-643>

13. *Dong W., Sun Y., Yao Q. et al.* // *J. Lumin.* 2020. V. 225. P. 117288.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117288>
14. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г. и др.* // *Неорган. матер.* 2014. Т. 50. № 12. С. 1324.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14120057>
15. *Becker U.W., Felsche J.* // *J. Less-Comm. Metals.* 1987. V. 128. P. 269.
16. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 3. С. 476.
<https://doi.org/10.1134/S004445371903004X>
17. *Дрокина Т.В., Петраковский Г.А., Великанов Д.А. и др.* // *ФТТ.* 2014. № 6. С. 1088.
18. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
19. *Maier C.G., Kelley K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243.
20. *Leitner J., Chuchvaler P., Sedmidubský D. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27.
21. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ, Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
22. *Морачевский А.Г., Сладков И.Г., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 208 с.
23. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СИСТЕМЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

© 2021 г. А. В. Тюрин^а, И. А. Солонина^а, М. Н. Родникова^{а,*}, Д. А. Сироткин^а

^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 18.08.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 01.10.2020 г.

С целью выявления сольвофобного эффекта в жидкой системе этиленгликоль (ЭГ)–диметилсульфоксид (ДМСО) была измерена теплоемкость системы в области малых концентраций ДМСО от 0 до ~15 мол. % ДМСО, а также при 50 мол. % ДМСО и чистого ДМСО в интервале температур 300–340 К. Рассчитана концентрационная зависимость кажущейся и избыточной кажущейся теплоемкости ДМСО при исследованных пяти температурах. Полученные результаты объяснены с позиции слабого сольвофобного эффекта в исследованной системе ЭГ–ДМСО.

DOI: 10.31857/S0044453721080288

Водные растворы этиленгликоля (ЭГ) и диметилсульфоксида (ДМСО) широко используются в криобиологии как охлаждающие смеси для длительного хранения клеток и органов при трансплантации [1, 2]. В растворах ЭГ это связано с наличием устойчивой пространственной сетки водородных связей [3], в растворах ДМСО – со строением и химизмом молекулы [1].

В водных растворах ДМСО обнаружены эффекты: гидрофобная гидратация и гидрофобное взаимодействие [4–6]. В работах [3, 7, 8] гидрофобный эффект объясняется наличием в воде пространственной сетки Н-связей: ее лабильностью – способностью образовывать необходимые для гидрофобной гидратации пустоты, и упругостью – способностью выталкивать гидрофобные частицы или гидрофобные части молекул и объединять их гидрофобными частями, что ведет к микрорасплаиванию. Встал вопрос – есть ли сольвофобные эффекты в растворах неэлектролитов в других, кроме воды, растворителях с пространственной сеткой водородных связей, в частности, в растворах ЭГ. С этим вопросом связана постановка данной работы. Ранее одним из авторов были обнаружены сольвофобные эффекты в этиленгликолевых растворах тетраметилмочевины [9–11].

Концентрационная зависимость теплоемкости является одним из признаков сольвофобного эффекта. Наиболее ярко это проявляется на концентрационных зависимостях кажущихся, избыточных кажущихся и молярно-парциальных теплоемкостей неэлектролита: наличие максимума

при малых концентрациях неэлектролита [12–14] и сильное падение этой величины в области концентрации неэлектролита, меньше 0.1 мол. доли. Объяснения этого эффекта противоречивы [14–16]. Мы придерживаемся объяснения, данного в работе [16], в которой исследована теплоемкость в системе ЭГ–*трет*-бутанол. Это объяснение связано с наличием в ЭГ пространственной сетки водородных связей и наличия в растворе недостижимой критической точки расслаивания, объясняемой сольвофобным эффектом [17, 18].

В табл. 1 приведем физико-химические свойства ЭГ и ДМСО – компонентов исследуемой нами системы [19].

Обращает на себя внимание малая сжимаемость, малый коэффициент самодиффузии и большая вязкость, сильно зависящая от температуры ЭГ, объясняющие сравнительно малую лабильность его пространственной сетки Н-связей, повышающуюся с возрастанием температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы ДМСО в ЭГ готовили гравиметрически в сухой камере в токе азота. Для приготовления образцов использовали ЭГ 99% и ДМСО 99% марки “Acros”. Содержание воды в образцах не превышало 0.1% (метод Фишера).

Для измерения теплоемкости системы ЭГ–ДМСО в интервале температур 130–340 К использовали адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 (АБК), сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (г. Менделеево

Таблица 1. Физико-химические характеристики ЭГ и ДМСО при 298 К [19]

Параметры	ДМСО	ЭГ
M	78	62
$T_{\text{пл}}, \text{K}$	291	260
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	462	470
$T_{\text{переохл}}, \text{K}$	9	31
$\rho \times 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	1.0955	1.113
$\eta \times 10^3, \text{Па с}$	$2^{298 \text{ K}}$	$58^{273 \text{ K}}$ $34^{283 \text{ K}}$ $16^{298 \text{ K}}$ $11^{308 \text{ K}}$
$D \times 10^5, \text{см}^2/\text{с}$	0.72	0.083
ϵ	46.4	40
μ, D	3.96	2.88
DN_{SbCl_5}	29.8	18.5
$\Delta_{\text{вар}}H, \text{кДж/моль}$	54.39	50
$\beta_T \times 10^{11}, \text{Па}^{-1}$		37.4

Обозначения: η – вязкость, β_T – изотермическая сжимаемость

Таблица 2. Концентрационная зависимость теплоемкости системы ЭГ–ДМСО в интервале температур 300–340 К

Концентрация, (моль % ДМСО)	300 К	310 К	320 К	330 К	340 К
0	149.3	151.9	154.6	157.7	160.5
1.13	149.3	152.6	155.9	159.0	162.0
3.51	149.9	152.9	156.1	159.1	162.0
4.70	149.3	152.2	155.1	158.0	160.9
9.98	148.5	151.7	154.6	157.2	159.9
13.55	145.5	147.3	148.8	150.3	153.0
49.56	147.4	149.4	151.6	153.4	155.7
100	152.3	153.3	154.4	155.5	156.5

Московской обл.). Измерения проводились автоматически и контролировались компьютерно-измерительной системой. Калориметрическая ампула представляла собой тонкостенный цилиндрический титановый сосуд с внутренним объемом 1 см³ и массой 1.6 г с завинчивающейся бронзовой крышкой с индиевым уплотнением для герметизации. Температура измерялась железородиевым термометром сопротивления ($R \approx$

$\approx 100 \text{ Ом}$). Чувствительность термометрической схемы $1 \times 10^{-3} \text{ K}$, абсолютная погрешность измерений температуры $\pm 5 \times 10^{-3} \text{ K}$ в соответствии с МТШ-90. Конструкция и принцип работы калориметра описаны в [20]. Надежность измерительной процедуры проверена путем измерения теплоемкости меди марки особой чистоты, стандартного синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта России. Установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ в области температур 40–350 К составляет 0.2%. Измерения проводились в режиме ступенчатого нагревания с шагом 3К. Необходимо отметить, что изменение регулярного хода теплоемкости (скачки, перегиб, пики) хорошо коррелирует с экстремумами на зависимости дрейфа температуры с течением времени при выравнивании температуры в калориметре после выключения нагрева в каждом калориметрическом опыте, что косвенно свидетельствует об изменении теплообмена в образце в случае превращения в этих интервалах температуры.

Экспериментальные значения концентрации-зависимости теплоемкости системы ЭГ–ДМСО в интервале температур 300–340 К представлены в табл. 2. Рассчитанные концентрационные зависимости кажущейся теплоемкости (ϕ_2 , Дж/(моль К)) и избыточной кажущейся теплоемкости (ϕ_2^E , Дж/(моль К)) ДМСО в этиленгликоле в интервале температур 300–340 К показаны в табл. 3.

Из табл. 2 можно сделать следующие выводы. Теплоемкость ЭГ меньше теплоемкости ДМСО в интервале температур 300 К–320 К. Вернее, при 320 К эти теплоемкости становятся равными. В температурном интервале 320 К–340 К теплоемкость ЭГ больше теплоемкости ДМСО. Таким образом, температурная зависимость теплоемкости ЭГ больше чем температурная зависимость теплоемкости ДМСО.

Мы указывали, что сольвофобный эффект лучше проявляется на концентрационной зависимости кажущейся и избыточной кажущейся теплоемкости неэлектролита в растворе. Поэтому мы рассчитали концентрационную зависимость кажущейся и избыточной кажущейся теплоемкости ДМСО в растворе ЭГ. Результаты представлены в табл. 3 и на рис. 1.

К сожалению, мы рассматриваем небольшой интервал температур. С одной стороны, мы ограничены температурой плавления ДМСО (291 К), с другой – параметрами прибора. При 300 К замечен небольшой пик избыточной кажущейся теплоемкости ДМСО при 3.51 мол. % ДМСО (рис. 1). Заметим, что в этой области концентрации при этой температуре был обнаружен слабый сольвофобный эффект, увеличивающийся с возраста-

нием температуры, что противоречит основным положениям о сольвофобных эффектах, стабилизирующих структуру растворителя [21, 22]. В наших результатах виден небольшой пик, но только при температуре 300 К. При дальнейших температурах его нет, а наблюдается резкое падение избыточной кажущейся теплоемкости ДМСО, наибольшее при ~14 мол. % ДМСО при 340 К. К сожалению, мы не можем сказать при какой концентрации должен быть минимум, но при ~50 мол. % ДМСО значение этой величины в 10 раз больше. Значит, есть концентрация, при которой начинается резкий подъем избыточной кажущейся теплоемкости ДМСО, показывающий, что пространственная сетка водородных связей в ЭГ разрушена [14].

Заметим, что фазовая диаграмма системы ЭГ–ДМСО [23] показывает падение базовой линии в интервале концентраций ~5–50 мол. % ДМСО (наибольшее падение от 5 до 20 мол. % ДМСО) в интервале температур от 281 К при 5 мол. % ДМСО до 268 К при 50 мол. % ДМСО. Авторы [23] связывают этот результат с жидкофазным расслаиванием в системе, проявляющимся только при медленном нагревании после быстрого охлаждения до 153 К (температура стеклования). Заметим, что система чувствует расслаивание по температуре и концентрации задолго от условий жидкофазного перехода [17, 18, 24]. Авторы работы [21] по динамическому рассеянию света в жидкой системе ЭГ–ДМСО связали образование наноразмерных ассоциатов в этиленгликолевых растворах, проявляющихся с течением времени, с микрорасслаиванием вследствие сольвофобного эффекта. Наноразмерные ассоциаты (302 К, 322 К [21]) были обнаружены в метастабильной области жидкой системы, образовавшейся из-за жидкофазного расслаивания (281 К, 268 К).

Небольшое увеличение теплоемкости раствора и кажущихся и избыточных кажущихся теплоемкостей ДМСО при концентрации 3.51 мол. % ДМСО, которое проявляется только при 300 К, мы объясняем некоторым нарушением пространственной сетки водородных связей ЭГ молекулами ДМСО для создания пустот, необходимых для сольвофобной сольватации молекул ДМСО в ЭГ. Но затем, сразу начинается падение кажущейся и избыточной теплоемкостей, что говорит о стабилизации сетки ЭГ молекулами ДМСО. При более высоких температурах, когда сетка более лабильна, падение значений теплоемкостей начинается сразу, как в водных растворах тетрагидрофурана и диоксана [14]. Жаль, что мы не вышли дальше по концентрации и фиксируем только ~50 мол. % ДМСО, когда теплоемкости близки к чистой жидкой ДМСО, а избыточные малы и сравнимы при всех измеренных температурах. Вероятно, в области средних концентраций концентрацион-

Таблица 3. Концентрационная зависимость кажущейся теплоемкости (φ_2 , Дж/(моль К)) и избыточной кажущейся теплоемкости (φ_2^E , Дж/(моль К)) ДМСО в этиленгликолевом растворе в интервале температур 300–340 К

мол. % ДМСО	φ_2 , Дж/(моль К)				
	300 К	310 К	320 К	330 К	340 К
1.13	151	216	267	277	296
3.51	165	180	196	197	204
4.7	150	158	166	165	169
9.98	141	150	154	153	154
13.55	121	118	112	103	105
49.56	145	147	149	149	151
100	152	153	154	155	156
мол. % ДМСО	φ_2^E , Дж/(моль К)				
	300 К	310 К	320 К	330 К	340 К
1.13	–1	63	113	122	140
3.51	13	27	42	42	48
4.7	–2	5	12	10	13
9.98	–11	–3	0	–2	–2
13.55	–31	–35	–42	–52	–51
49.56	–7	–6	–5	–6	–5

ная зависимость избыточной кажущейся теплоемкости ДМСО линейна, что указывает на микрорасслаивание в системе [14], которое связано с настоящим жидкофазным расслаиванием [23, 24].

Таким образом, пространственная сетка водородных связей в ЭГ, так же, как и в воде, играет большую роль в растворах неэлектролитов, несмотря на то, что в ЭГ она более дефектна: две CH_2 -группы в молекуле, образована разными конформерами с внутримолекулярной Н-связью, и поэтому менее лабильна, что затрудняет образование нужных для неэлектролита пустот. Кроме того, ЭГ обладает большой вязкостью, сильно зависящей от температуры, что также сказывается на лабильности сетки.

Авторы благодарят Ю.И. Наберухина за обсуждение данной работы и ценную дискуссию.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при финан-

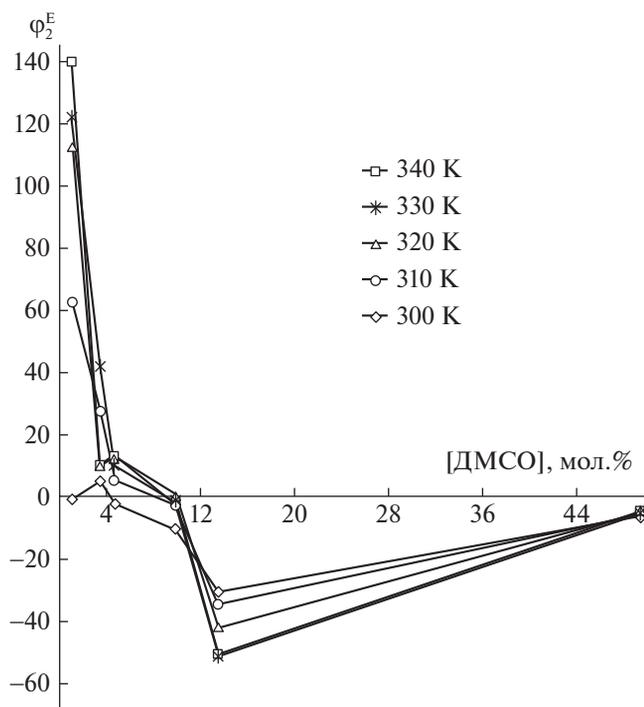


Рис. 1. Концентрационные зависимости избыточной кажущейся теплоемкости (Φ_2^E , Дж/(моль К)) ДМСО в этиленгликоле в интервале температур 300–340 К.

совой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00215.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Awan M., Buriak I., Fleck R. et al. // Regenerative Medicine. doi: 2020. <https://doi.org/10.2217/rme-2019-0145>
2. Baudot A., Odagescu V. // Cryobiology. 2004. V. 48 (3) P. 283.
3. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275
4. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Там же. 2009. Т. 83. № 5. С. 805.
5. Родникова М.Н., Захарова Ю.А., Солонина И.А., Сиrotкин Д.А. // Там же. 2012. Т. 86. № 5. С. 993.
6. Kaatze U., Pottel R., Schäfer M. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 14. P. 5623.
7. Родникова М.Н. в кн. “Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз” М.: Издательство ЛКИ, 2008. 544 с.
8. Rodnikova M.N. // J. Mol. Liquids 2007. V. 136. P. 211.
9. Афанасьев В.Н., Каюмова Д.Б., Чекунова М.Д., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 941.
10. Родникова М.Н., Каюмова Д.Б., Доброхотова Ж.В., и др. // Там же. 2007. Т. 81. № 11. С. 2107.
11. Чабан И.А., Родникова М.Н., Чайков Л.Л. и др. // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2183.
12. Avedikian L., Perron G., Desnoyer J.E. // J. Solution Chem. 1975. V. 4. P. 331.
13. Roux G., Perron G., Desnoyers J.E. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 966.
14. Наберухин Ю.И. Континуальная концепция строения воды и водных растворов неэлектролитов. Докт. дисс. Новосибирск. 1984. С. 234, 251.
15. Анисимов М.А., Заугольникова Н.С., Оводов Г.И. // Письма в ЖЭТФ 1975. Т. 21. С. 476.
16. Чабан И.А., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2244.
17. Родникова М.Н., Ланишина Л.В., Чабан И.А. // Докл. АН СССР 1990. Т. 315. С. 148.
18. Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Чабан И.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 204.
19. Кононова Е.Г., Родникова М.Н., Солонина И.А., Сиrotкин Д.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 7. С. 1071.
20. Малышев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. Автоматический низкотемпературный калориметр // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
21. Солонина И.А., Лаптинская Т.В., Родникова М.Н., Широкова Е.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. <https://doi.org/10.31857/S0044453721070244>
22. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Там же. 2008. Т. 82. № 10. С. 1982.
23. Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р. и др. // Там же. 2016. Т. 92. № 5. С. 751.
24. Rodnikova M.N. // Acta Chim. Slov. 2009. V. 56. P. 215.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Re(V) С N-ЭТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

© 2021 г. Ф. Дж. Джамолиддинов^{а,*}, С. М. Сафармамадзода^а, Дж. А. Давлатшоева^а

^а Таджикский национальный университет, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: Jamoliddinov_F_90@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2020 г.

После доработки 11.09.2020 г.

Принята к публикации 15.01.2021 г.

Потенциометрическим методом исследована окислительно-восстановительная система N-этилтиомочевина (Etu) – симметричный диэтилформамидиндисульфид. С помощью платинового электрода найдены значения потенциала системы в интервале температур 273–338 К. Для реакции $[ReOCl_5]^{2-} + iEtu = [ReOCl_{5-i}Etu_i]^- + iCl^-$; K_i , ($i = 0-5$) в среде 6 моль/л HCl рассчитана функция образования Бьеррума. Определены значения констант устойчивости оксохлоро-N-этилтиомочевинных комплексов Re(V). Установлена закономерность в изменении ступенчатых констант устойчивости комплексов при повышении температуры и определены термодинамические величины процессов комплексообразования.

Ключевые слова: N-этилтиомочевина, комплексообразование, константа устойчивости, термодинамические величины

DOI: 10.31857/S0044453721080100

Для изучения процессов образования координационных соединений ряда металлов в растворе и определения констант образующихся комплексных форм широко используются окислительно-восстановительные электроды. В данном случае выбранный металл или лиганд в исследуемых условиях должны иметь окисленную и восстановленную формы.

В работе [1] спектрофотометрическим методом при ионной силе 2 моль/л перхлората натрия (Na(H)ClO₄) и температуре 293 К определены константы устойчивости монокоординированных комплексов Bi(III) типа (BiL³⁺) с тиомочевинной (Tu), N-фенилтиомочевинной (Ptu), N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (Pptu), N,N'-дифенилтиомочевинной (Vptu), N-алил-N'-пропилтиомочевинной (Artu), а также константы протонирования этих лигандов в растворах хлорной кислоты. Установлено, что устойчивость комплексов (BiL³⁺) изменяется в ряду лигандов: Artu > Tu > Pptu > Ptu > Vptu, который совпадает с рядом изменения константы протонирования этих лигандов. Значение констант протонирования N,N'-дифенилтиомочевинной (Vptu), N-фенилтиомочевинной (Ptu), N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (Pptu) оказались

меньше, чем константы протонирования тиомочевинной (Tu), что связано с сильными электроотрицательными свойствами фенильного радикала.

Спектрофотометрическим методом определены константы устойчивости монокомплексов Bi(III), In(III), Pb(II) и Cd(II) с селеномочевинной (seu) и тиомочевинной (tu) при ионной силе 1.0 (0.5 моль/л HClO₄ + NaClO₄) или 2.0 (1 моль/л HClO₄ + NaClO₄) при температурах 276 и 298 К. Для всех металлов константы устойчивости комплексов (β_1) с seu выше, чем с tu, они изменяются в ряду: Bi³⁺ > Cd²⁺ ≈ In³⁺ > Pb²⁺. Установлена корреляция между lg β_1 (S) и lg β_1 (Se) [2].

В работах [3–7] было изучено комплексообразование Re(V) с тиомочевинной и ряд его производных в HCl с использованием их окисленно-восстановленной формы. В [3] исследовано комплексообразование Re(V) с тиомочевинной при температуре 298 К. Установлено, что комплексообразование проходит ступенчато и образуются четыре комплексные формы, а в [4] изучено влияние температуры на этот процесс в интервале температур 273–338 К. Показано, что с ростом температуры число координированных лигандов, а также значения констант устойчивости полученных комплексов уменьшаются.

Таблица 1. Значения E^0 (мВ) и $\text{tg}\alpha$ для окислительно-восстановительной системы R–S–S–R/RS (RS–N–этилтиомочевина) в среде 6 моль/л HCl при различных температурах

№, п/п	T, К	E^0 , мВ	$\text{tg}\alpha$, мВ
1	273	177.3 ± 0.2	27.07 ± 0.01
2	288	196.1 ± 0.1	28.56 ± 0.04
3	298	210.5 ± 0.3	29.49 ± 0.14
4	308	225.2 ± 0.2	30.55 ± 0.12
5	318	238.7 ± 0.3	31.54 ± 0.13
6	328	250.6 ± 0.7	32.53 ± 0.32
7	338	265.1 ± 0.3	33.52 ± 0.15

Анализ литературных данных показывает, что устойчивость комплексных соединений Re(V) с этими лигандами зависит от их состава. Другими словами, включение различных радикалов в состав тиомочевина изменяет устойчивость комплексных соединений.

В работах [5, 6] мы исследовали комплексообразование Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при температурах 298 и 308 К. Выявлено, что значение констант образующихся комплексов при 298 К больше, чем при 308 К. Это связано с отрицательным влиянием температуры на процесс комплексообразования, так как реакция комплексообразования экзотермична.

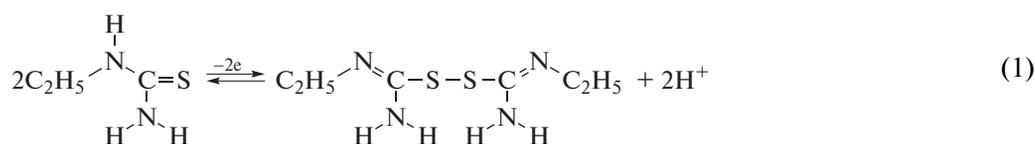
Цель данной работы – исследование процесса комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl, установление влияния температуры на устойчивость комплексных соединений в интервале 273–338 К и определение термодинамических характеристик ионных равновесий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного реагента использовали $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ (методика получения описана в работе [6]) и N-этилтиомочевину марки “х.ч.”. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003. Индикаторным электродом служила окислительно-восстановительная система, состоящая из N-этилтиомочевина и ее окисленной формы. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластинку, а электрод сравнения – хлорсеребряный. Различную концентрацию окисленной и восстановленной форм N-этилтиомочевина создавали окислением части исходной N-этилтиомочевина в среде 6 моль/л HCl 0.05 н. раствором I_2 . После установления постоянного значения потенциала систему титровали раствором $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$. Равновесные концентрации лиганда при каждой точке титрования и определение функции образования Бьеррума рассчитывали по формулам, приведенным в работах [5–7]. Потенциометрическое титрование при каждой температуре проводили 4 раза. При расчетах применяли среднее значение величин из четырех. Статистическую обработку результатов проводили по методике, рекомендованной в работе [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для установления процесса обратимости N-этилтиомочевина в среде 6 моль/л HCl сначала определяли количество электронов, участвующих в процессе окисления. Затем изучали зависимости равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы от $\lg([\text{R–S–S–}]/[\text{RS}]^2)$. Потенциометрическим методом с использованием I_2 установили, что окисление каждой молекулы N-этилтиомочевина сопровождается потерей одного электрона в соответствии со следующей схемой реакции:



Во второй серии экспериментов в среде 6 моль/л HCl, создавая различные концентрации окисленной и восстановленной форм N-этилтиомочевина, измеряли равновесные потенциалы. Зависимости $E = f(\lg([\text{R–S–S–}]/[\text{RS}]^2))$ во всем интервале температур (273–338 К) имели прямолинейный характер (рис. 1).

Тангенсы угла наклона этих прямых в зависимости от температуры опыта имели величины, равные от 27.07 до 33.52 мВ и близкие к теоретическим, что еще раз подтверждает достоверность полученных результатов. Равновесие в системе устанавливается быстро, что свидетельствует об истинной обратимости процесса окисления N-

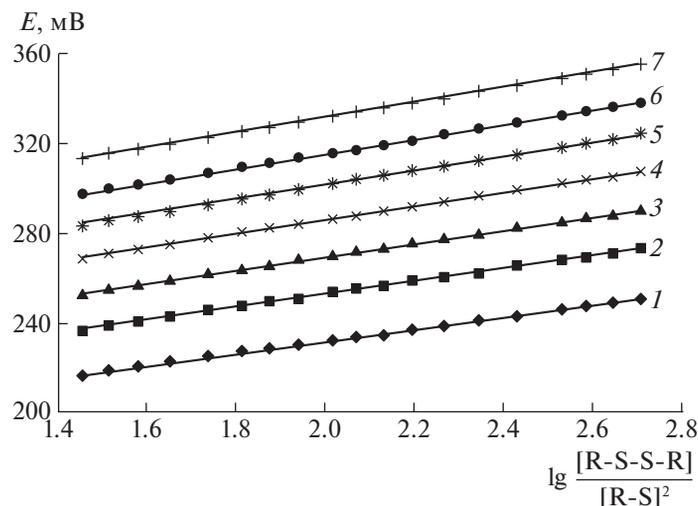


Рис. 1. Зависимости равновесного потенциала системы от логарифма отношения окисленной и восстановленной форм N-этилтиомочевины при различных температурах: 1 – 273, 2 – 288, 3 – 298, 4 – 308, 5 – 318, 6 – 328, 7 – 338 К.

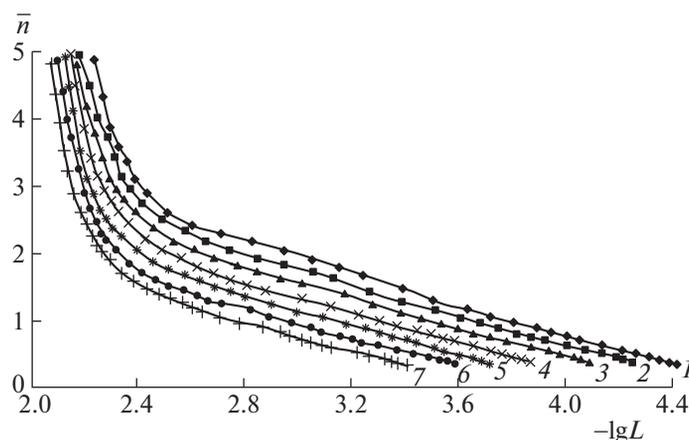


Рис. 2. Кривые функции образования хлоро-N-этилтиомочевинных комплексов $\text{Re}(\text{V})$ в среде 6 моль/л HCl при различных температурах: 1 – 273, 2 – 288, 3 – 298, 4 – 308, 5 – 318, 6 – 328, 7 – 338 К.

этилтиомочевины. В табл. 1 представлены величины стандартных окислительных потенциалов (E^0) и углов наклона экспериментальных зависи-

мостей ($\text{tg } \alpha$), найденные в результате обработки данных регрессионным методом [8] с использованием коэффициента Стьюдента при вероятности $P = 0.95$.

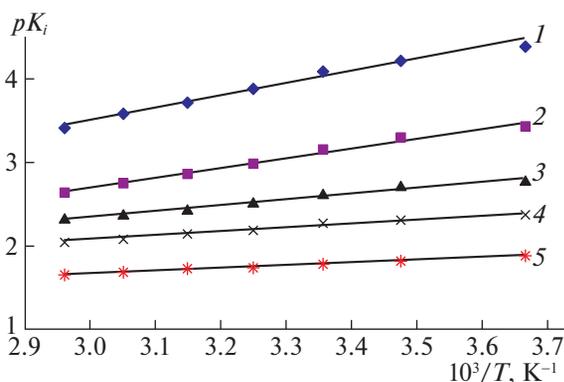


Рис. 3. Зависимости значения констант образования комплексов (pK_i) от обратной температуры; 1 – pK_1 , 2 – pK_2 , 3 – pK_3 , 4 – pK_4 , 5 – pK_5 .

Установление факта обратимости процесса окисления N-этилтиомочевины позволило исследовать процессы комплексообразования рения(V) с этим лигандом при различных температурах в среде 6 моль/л HCl . В процессе потенциометрического титрования окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS, где RS – N-этилтиомочевина, раствором $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ наблюдается последовательное изменение цвета раствора от прозрачного к малиновому, затем к сиреневому и светло-зеленому. Это свидетельствует о ступенчатом процессе комплексообразования. При титровании системы, состоящей из N-этилтиомочевины и ее окисленной формы, раствором $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ наблюдается возрастание величины равновесного потенциала, что свиде-

Таблица 2. Значения констант устойчивости комплексных соединений Re(V) с N -этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при различных температурах

№, п/п	T, K	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_3$	$\text{p}K_4$	$\text{p}K_5$
1	273	4.29 ± 0.04	3.39 ± 0.03	2.57 ± 0.04	2.35 ± 0.03	2.26 ± 0.03
2	288	4.16 ± 0.05	3.23 ± 0.03	2.50 ± 0.04	2.31 ± 0.03	2.22 ± 0.03
3	298	4.00 ± 0.06	3.09 ± 0.04	2.43 ± 0.02	2.26 ± 0.02	2.19 ± 0.02
4	308	3.77 ± 0.08	2.84 ± 0.08	2.36 ± 0.03	2.12 ± 0.03	2.16 ± 0.01
5	318	3.59 ± 0.04	2.70 ± 0.05	2.29 ± 0.02	2.19 ± 0.03	2.14 ± 0.02
6	328	3.46 ± 0.03	2.54 ± 0.06	2.24 ± 0.03	2.16 ± 0.03	2.11 ± 0.01
7	338	3.26 ± 0.05	2.43 ± 0.05	2.20 ± 0.03	2.12 ± 0.03	2.09 ± 0.02

тельствует об участии в реакции комплексообразования с рением(V) N -этилтиомочевинной, а не ее окисленной формы.

По данным потенциометрического титрования, определив ΔE , вычисляли значения равновесной концентрации лиганда, с использованием которой рассчитывали функцию образования. Для определения численных значений констант устойчивости использован графический метод Бьеррума (рис. 2). Из рис. 2 следует, что при приведенных температурах в среде 6 моль/л HCl рений(V) с N -этилтиомочевинной образует одинаковое количество комплексных форм.

Из полученных кривых при 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 и 4.5 выбраны значения констант образующихся комплексов, из которых видно, что при всех температурах образуются пять комплексных частиц. В табл. 2 приведены значения констант устойчивости комплексных соединений Re(V) с N -этилтиомочевинной.

Из табл. 2 видно, что с ростом температуры значение констант устойчивости комплексов Re(V) с N -этилтиомочевинной уменьшаются. Такая закономерность соответствует теории влияния температуры на устойчивость координационных соединений, а также данным [4, 7].

Используя значения констант образующихся комплексов, можно рассчитать термодинамические характеристики реакций комплексообразования. На рис. 3 представлены зависимости $\text{p}K_i = -\lg(1/T)$, которые носят прямолинейный характер. По тангенсу угла наклона прямых определяли величину ΔH , а величину изменения энтропии по отрезку, отсекаемому на оси ординат. Энергию Гиббса рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Рассчитанные значения термодинамических характеристик процесса комплексообразования Re(V) с N -этилтиомочевинной представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что значения ΔH и ΔG всех пяти комплексных частиц отрицательны. Отрицательный знак ΔH указывает на то, что реакция

Re(V) с N -этилтиомочевинной экзотермична. Увеличение значения ΔH показывает на постепенное уменьшение внутренней энергии системы. При координировании первой молекулы лиганда выделяется наибольшее количество энергии, которое последовательно уменьшается.

Полученные значения ΔG свидетельствуют о том, что реакция комплексообразования рения(V) с исследованным лигандом в изученном интервале температур является самопроизвольным процессом. Увеличение значения ΔG может означать, что легко соединяется первый лиганд, за которым следуют второй, затем последовательно третий, четвертый и пятый. Вхождение каждой последующей молекулы лиганда во внутреннюю координационную сферу становится все труднее, так как появляются новые пространственные затруднения, а сама система стремится к восстановлению равновесия. Кроме того, с увеличением числа молекул лиганда во внутренней сфере комплекса, как видно из табл. 3, увеличиваются значения ΔH и ΔG .

Величина энтропии ΔS постепенно возрастает от отрицательного до положительного значения (табл. 3). Отрицательные значения ΔS связаны с уменьшением беспорядочности в системе из-за координации молекулы N -этилтиомочевинной к рению(V). Положительные значения энтропии связаны с возрастанием беспорядочности в си-

Таблица 3. Значения термодинамических функций процессов комплексообразования Re(V) с N -этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl

№ п/п	Состав соединения	$-\Delta H,$ кДж/моль	$-\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль К)
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$	27.83	22.94	-16.42
2	$[\text{ReOCl}_3\text{Etu}_2]$	22.18	17.73	-14.92
3	$[\text{ReOCl}_2\text{Etu}_3]^+$	13.08	14.76	5.65
4	$[\text{ReOClEtu}_4]^{2+}$	8.72	12.82	13.74
5	$[\text{ReOEtu}_5]^{3+}$	6.15	10.23	13.70

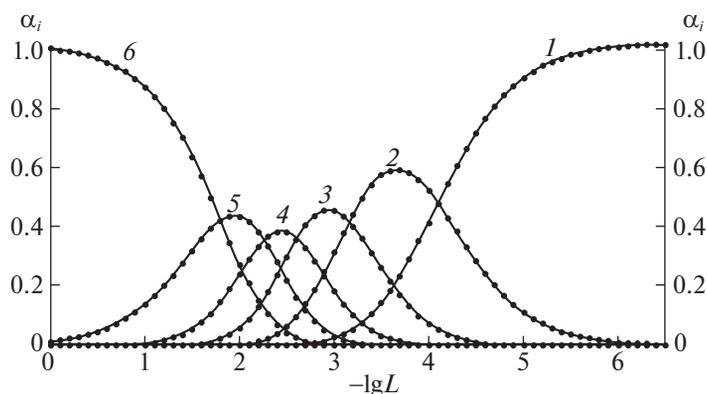


Рис. 4. Кривые распределения хлоро-N-этилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl при 298 К; 1 – $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$, 2 – $[\text{ReOLCl}_4]^-$, 3 – $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$, 4 – $[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$, 5 – $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2+}$, 6 – $[\text{ReOL}_5]^{3+}$.

Таблица 4. Величины максимумов степеней накопления (мол. доли) комплексных форм при различных температурах

№ п/п	Состав комплексов	Значения $-\lg[L]$ при α_i^{\max}						
		273 К	288 К	298 К	308 К	318 К	328 К	338 К
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$	3.9	3.8	3.7	3.5	3.3	3.2	3.1
2	$[\text{ReOCl}_3\text{Etu}_2]$	3.1	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	2.5
3	$[\text{ReOCl}_2\text{Etu}_3]^+$	2.6	2.5	2.4	2.4	2.3	2.2	2.2
4	$[\text{ReOClEtu}_4]^{2+}$	2.1	2.0	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8
5	$[\text{ReOEtu}_5]^{3+}$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

стеме из-за высвобождения более лабильного хлоридного иона, находящегося в оксохлороренильном комплексе. Энергетически это благоприятствует процессу комплексообразования.

На основании значений ступенчатых констант образования координационных соединений построены кривые распределения всех комплексных форм, образующихся в системе (рис. 4). Найденные из кривых распределения величины максимумов степеней накопления (мольных долей) комплексных форм приведены в табл. 4.

Как видно, из данных табл. 4, с увеличением температуры мольная доля образующихся координационных соединений незначительно уменьшается. С увеличением температуры (средней энергии каждой молекулы) увеличивается вероятность их столкновения, и появляются пространственные затруднения.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что процесс образования комплексов протекает ступенчато и с выделением теплоты. Выявлено, что величина энтальпии независимо от количеств координированных молекул отрицательна. С увеличением числа координированных органических лигандов во внут-

ренней координационной сфере величина ΔH становится более положительной. Такая же закономерность наблюдается для термодинамических величин ΔG и ΔS .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головнев Н.Н., Новикова Г.В., Лешок А.А. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 374.
2. Головнев Н.Н., Лешок А.А., Новикова Г.В., Петров А.И. // Там же. 2010. Т. 55. № 1. С. 133.
3. Котегов К.В., Зегжда Т.В., Фадеева Н.В., Кукушкин Ю.Н. // Там же. 1974. Т. 19. № 3. С. 737.
4. Амиджанов А.А., Махмуд Мухамад Машали, Котегов К.В. // Межчастичные взаимодействия в растворах. Душанбе, 1991. С. 109–115.
5. Джамолитдинов Ф.Дж. // Вестн. ТНУ. Серия естественных наук. Душанбе: Сино, 2016. № 1/4 (216), С. 88.
6. Амиджанов А.А., Джамолитдинов Ф.Дж., Сафармамадов С.М., Давлатшоева Дж.А. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1544.
7. Амиджанов А.А., Сафармамадов С.М., Гозиев Э.Д. // Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 7. С. 20.
8. Дорфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.478.13+546.98+547.592.2

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНЕСЕННЫХ
ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

© 2021 г. О. П. Ткаченко^a, Р. А. Газаров^b, Л. М. Кустов^{a,c,*}

^a Российская академия наук, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Москва, 119991, Россия

^b Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, 119991, Россия

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

*e-mail: ot@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

После доработки 13.10.2020 г.

Принята к публикации 20.10.2020 г.

Влияние окислительно-восстановительных обработок на стабильность нанесенных гетерополисоединений со структурой Кеггина в гибридных катализаторах $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + PtCl_4/ZrO_2-Al_2O_3$, $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + PtCl_4/Al_2O_3$ и $K_xH_{6-x}[SiW_{11}CoO_{39}] + H_2PtCl_6/ZrO_2-Al_2O_3$ изучено методом DRIFTS с использованием CO в качестве тест молекулы. Установлено, что электронное состояние никеля и кобальта не изменяется в условиях окислительно-восстановительных обработок в статических условиях при 300°C. Комплексы Ni-ГПС и Co-ГПС устойчивы в редокс-обработках. В прокаленном образце Ni-ГПС + $PtCl_4/ZrO_2-Al_2O_3$ платина находится в трех электронных состояниях Pt^{4+} , Pt^{2+} и Pt^+ . Редокс-обработки приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ . В прокаленном образце Ni-ГПС + $PtCl_4/Al_2O_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{2+} и Pt^+ . Редокс-обработки приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ и небольших металлических частиц. Сравнение двух образцов Ni-ГПС + $PtCl_4$, нанесенных на разные носители, указывает на то, что присутствие в носителе ZrO_2 препятствует восстановлению платины до металла. В прокаленном образце Co-ГПС + $H_2PtCl_6/ZrO_2-Al_2O_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{4+} и Pt^+ . Редокс обработки приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ .

Ключевые слова: нанесенные гетерополисоединения, Кеггин-структура, никель, кобальт, платина, редокс-цикл, термостабильность, ИК-спектроскопия в диффузно отраженном свете, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0044453721080264

Индивидуальные и нанесенные катализаторы на основе гетерополисоединений (ГПС) с металлами VIII группы во внутренней координационной сфере начали активно изучать еще в середине прошлого века. Было обнаружено, что они являются эффективными катализаторами в реакциях кислотного и редокс типа [1–11]. В кислотном катализе, в основном, используются соли гетерополикислот. Наиболее распространенными и важными для катализа являются ГПС, относящиеся к 12-му ряду структуры Кеггина. Эти структуры сохраняются в процессах замещения гетероатомов внешней сферы, гидратации-дегидратации, расщорения и в мягких редокс-условиях. Синтез нанесенных каталитических систем с использованием в качестве активного покрытия смешанных гетерополикомплексов, содержащих во внутренней координационной сфере Co, Ni, Pt и другие

переходные металлы (частично замещающих W или Mo в классической структуре Кеггина) является принципиально новым подходом к получению высокодиспергированных частиц металла на поверхности носителя. Высокая дисперсность Pt и Pd в нанесенных системах ГПК/ Al_2O_3 (получение по существу атомарно-диспергированных металлических центров) была установлена ранее [12, 13].

Как известно, нанесенные системы с активными высокодиспергированными металлическими центрами могут быть использованы в различных процессах. В частности, изомеризация *n*-парафинов проходит на катализаторах бифункционального типа, содержащих кислотные и металлические центры на поверхности. При этом процесс идет в присутствии водорода, т.е. в этом случае катализатор работает в восстановительной среде.

В то же время каталитический дожиг компонентов, например, выхлопных газов автомобилей или промышленных объектов на высокодиспергированных металлических катализаторах нанесенного типа проходит в заведомо окислительных условиях.

Целью данной работы являлось исследование нанесенных Ni- и Co-ГПС систем и состояния Pt в гибридных катализаторах, оценка устойчивости металлических центров к спеканию при продолжительной работе в окислительных и в восстановительных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET "Protege" 460, оснащенный разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения [14], в интервале $6000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} . Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. В качестве стандарта использовали порошок CaF_2 . Перед измерением спектров образцы катализаторов (фракцией 0.25 мм) помещали в ампулы для ИК-измерений и подвергали обработке в вакууме при температуре 400°C в течение 2 ч (скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$) для удаления физически адсорбированной воды. Затем ампулу с образцом охлаждали до комнатной температуры, адсорбировали CO при равновесном давлении 15 Торр и записывали спектр. После этого проводили десорбцию CO в вакууме (с записью спектров после каждой температуры десорбции). Процедуры адсорбции-десорбции проводили одинаково после каждой последовательной обработки образца в той же ампуле. Восстановление в H_2 проводили при давлении 20 Торр и температуре 300°C в течение 1 ч. При этой обработке несколько раз производили замену водорода на вакуум с целью удаления с поверхности адсорбированной воды, образующейся в процессе восстановления.

Интенсивность полос поглощения выражали в единицах Кубелки–Мунка. Сбор и обработку данных проводили с помощью программы OMNISC. Спектры адсорбированного CO представляли в виде разницы между спектрами, записанными после и до адсорбции молекулы-теста.

Смешанные гетерополисоединения (ГПС) со структурой Кеггина, содержащие гетероатомы Ni и Co, занимающие положение атома вольфрама в одном из W_3O_{13} фрагментов [9], готовили по стандартной методике [1, 13]. Нанесенные образцы готовили пропиткой двойного оксида $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ или Al_2O_3 водными растворами соответствующих ГПС [12, 13]. В качестве носителей использовали Al_2O_3 марки ИК-ГО-1 ($230\text{ м}^2/\text{г}$) и $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$

($85\text{ м}^2/\text{г}$) с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 15\text{ мас. \%}$. Содержание Ni и Co в нанесенных образцах ГПС составляло $\sim 0.5\text{ мас. \%}$. Нанесенные ГПС сушили и прокаливали при 400°C в токе воздуха.

В работе были изучены три образца нанесенных ГПС: $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ – гибридный образец, в котором содержатся две соли: ГПС с никелем во внутренней координационной сфере ГПА и хлорид платины; $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ – такой же, как и предыдущий гибридный образец, но нанесенный на оксид алюминия; $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}] + \text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ – гибридный образец, в котором содержатся две соли: ГПС с кобальтом во внутренней координационной сфере ГПА и платинохлористоводородной кислоты. Для сравнения был также изучен хлорид платины, нанесенный на двойной носитель – $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$. Содержание Pt во всех образцах $\sim 0.5\text{ мас. \%}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции-десорбции CO на образце $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в спектре этого образца после прокаливания при 400°C (рис. 1а) наблюдается две полосы от адсорбированного CO: узкая при 2187 см^{-1} и несимметричная с центром при 2126 см^{-1} и плечом при более низких частотах. Восстановление в H_2 (рис. 1б) при 300°C приводит к исчезновению низкочастотного хвоста у полосы при 2126 см^{-1} . В результате последующего реокисления при 300°C в спектре (рис. 1в) появляются две новые полосы при 2090 и 1851 см^{-1} . После следующего ревосстановления эти две полосы исчезают (рис. 1г). Окончательное реокисление не приводит ни к каким изменениям в спектре (рис. 1д). Полоса при 2187 см^{-1} не изменяет своего положения при всех обработках.

Полоса при 2187 см^{-1} , возможно, является суперпозицией полос поглощения линейных карбониллов на Льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) носителя [15, 16], ионного карбонила $[\text{Pt}^{4+}(\text{CO})\text{Cl}_3]^-$, оставшегося после разложения хлорида платины [17] и линейного карбонила на катионах Pt^{4+} [16, 18–23]. Полоса при 2126 см^{-1} принадлежит валентному колебанию $\text{C}\equiv\text{O}$ -связи в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на катионах Pt^{2+} , полоса при 2090 см^{-1} – на частицах металлической платины. Полоса при 1851 см^{-1} относится к мостиковой форме адсорбции CO на Pt^0 [18–23].

В ИК-CO-спектрах образца $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, независимо от предварительных редокс-обработок

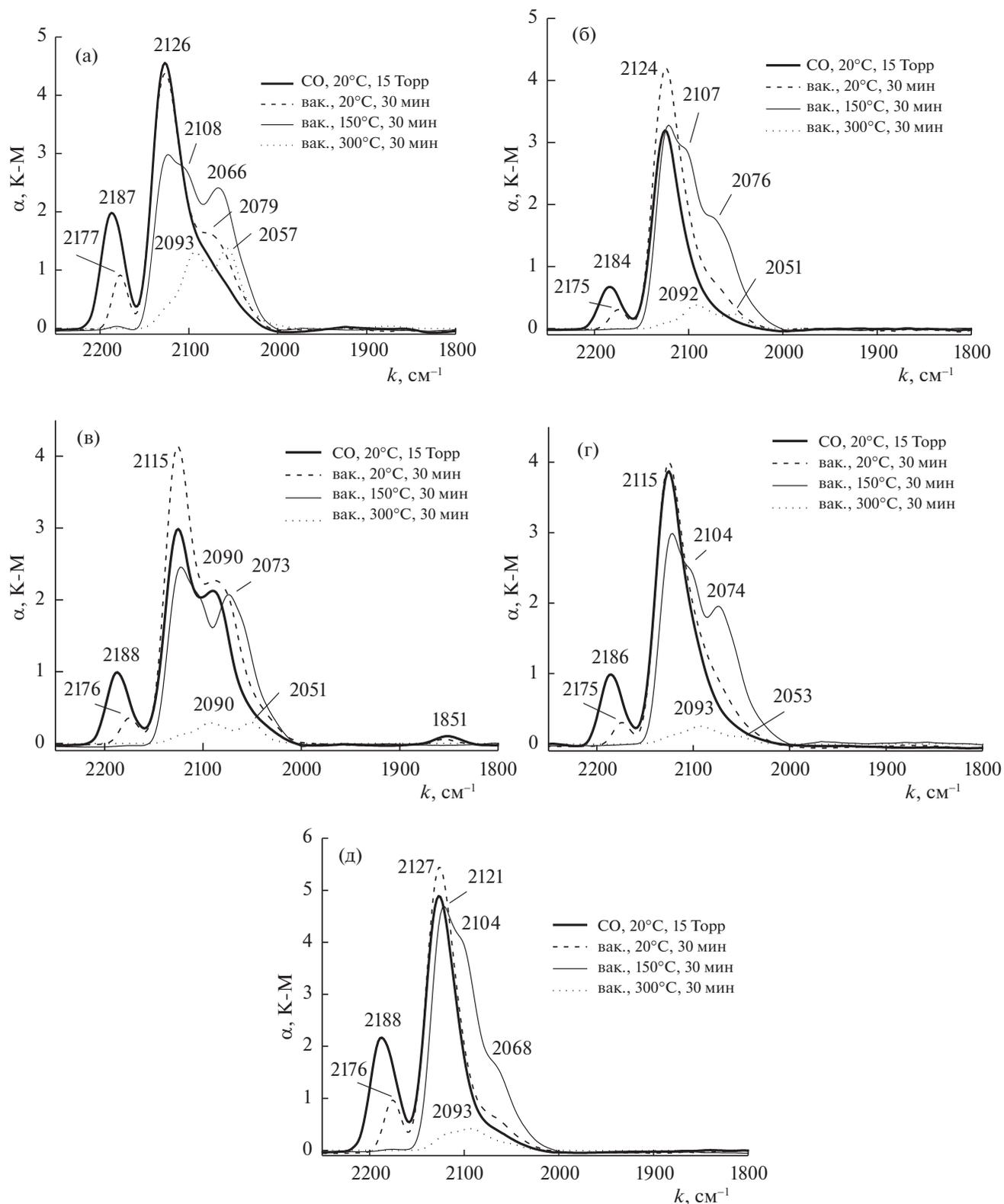


Рис. 1. DRIFT-спектры адсорбции-десорбции CO на образце $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ после различных обработок; α – поглощение, k – волновое число; а – воздух, 400°C ; б – воздух, $400^\circ\text{C} + \text{H}_2$, 300°C ; в – воздух, $400^\circ\text{C} + \text{H}_2$, $300^\circ\text{C} + \text{воздух}$, 300°C ; г – воздух, $400^\circ\text{C} + \text{H}_2$, $300^\circ\text{C} + \text{воздух}$, $300^\circ\text{C} + \text{H}_2$, 300°C ; д – воздух, $400^\circ\text{C} + \text{H}_2$, $300^\circ\text{C} + \text{воздух}$, $300^\circ\text{C} + \text{H}_2$, $300^\circ\text{C} + \text{воздух}$, 300°C .

ток, при десорбции CO в вакууме первыми исчезают полосы от линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ), в том числе и катионах платины. Десорбция CO в вакууме при комнатной температуре приводит к исчезновению в спектре исходного прокаленного образца (рис. 1а) полосы от карбонила на ЛКЦ. В спектре остается полоса карбонила Pt⁴⁺-CO при 2177 см⁻¹ и полоса карбонила Pt²⁺-CO при 2126 см⁻¹ с плечом при 2079 см⁻¹ карбонила на металлической платине. Повышение температуры десорбции до 150°C приводит к следующим изменениям в спектре: исчезают полосы при 2177 см⁻¹, интенсивность полосы при 2126 см⁻¹ снижается, при этом становится заметным плечо при 2108 см⁻¹ от карбонила Pt⁺-CO и появляется полоса при 2066 см⁻¹ от линейного карбонила на металлической платине. Увеличение температуры десорбции до 300°C приводит к тому, что в спектре остаются две одинаковые по интенсивности полосы при 2093 и 2057 см⁻¹. Обе полосы характеризуют линейные монокарбонилы на частицах металлической Pt разной дисперсности. Восстановление исходного прокаленного образца приводит к аналогичной спектральной картине (рис. 1б). Положение синглетонов на частицах металлической платины практически не изменяется (2092 и 2051 см⁻¹). Последующее окисление приводит к тому, что в присутствии CO в спектре наблюдаются полосы от линейной и мостиковой форм адсорбции на металлической платине (2090, 2051 и 1851 см⁻¹) (рис. 1в). Последующее восстановление не приводит к появлению в спектре полосы от мостиковых карбониллов (рис. 1г), при том, что синглетоны на металлической платине сохраняют свое положение (2093 и 2053 см⁻¹). Финальное окисление практически повторяет спектральную картину, наблюдаемую в присутствии CO на прокаленном образце (рис. 1д). Термодесорбция при 300°C приводит к появлению в спектре широкой полосы с центром около 2093 см⁻¹.

На рис. 2 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции-десорбции CO на образце K_xH_{6-x}[SiW₁₁NiO₃₉] + PtCl₄/ZrO₂-Al₂O₃, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в спектре этого образца после прокаливания при 400°C наблюдаются три интенсивные полосы при 2199, 2150 и 2098 см⁻¹ и одна слабая полоса с центром при 2364 см⁻¹ от адсорбированного CO (рис. 2а). Восстановление в H₂ при 300°C, последующее реокисление, последующее ревосстановление и окончательное реокисление при той же температуре не приводят к изменениям положения этих линий в спектре (рис. 2б-д). Меняется лишь соотношение их интенсивностей.

Полоса при 2364 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям C=O-связи в молекулах CO₂, образующихся при окислении CO на катионах Ni²⁺ [15, 16]. Полоса при 2199 см⁻¹ может быть отнесена к линейным комплексам CO с ЛКЦ носителя [15, 16], ионному карбонилу [Pt⁴⁺(CO)Cl₅]⁻, оставшемуся после разложения хлорида платины [17] и линейному карбонилу на катионах Pt⁴⁺ [16, 18-23]. Полоса при 2150 см⁻¹ принадлежит к валентному колебанию C≡O-связи в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на катионах Pt²⁺, полоса 2098 см⁻¹ - на катионах Pt⁺ и/или крупных кластерах металлической платины [15-23].

В ИК-CO-спектрах образца K_xH_{6-x}[SiW₁₁NiO₃₉] + PtCl₄/ZrO₂-Al₂O₃, независимо от предварительных обработок, при десорбции в вакууме первыми исчезают полосы от адсорбированного CO₂, линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ). Десорбция CO в вакууме при 20 и 150°C (рис. 2а) приводит к снижению интенсивности полосы 2199 см⁻¹ и ее сдвигу в сторону меньших частот на 5 см⁻¹, уменьшению интенсивности полосы при 2150 см⁻¹ и сдвигу полосы при 2098 см⁻¹ до 2089 см⁻¹. Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к тому, что в спектре остается одна полоса при 2150 см⁻¹ с заметным хвостом при более низких частотах. Эта полоса принадлежит линейному монокарбонилу на катионах Pt²⁺, в то время как присутствие хвоста свидетельствует о наличии как более восстановленных катионов, так и частиц металлической Pt разной дисперсности. Восстановление исходного прокаленного образца, а также последующий цикл окисления-восстановления-окисления приводит к аналогичной спектральной картине (рис. 2б-г). Незначительный сдвиг полосы при 2104-2098 см⁻¹ при десорбции CO в вакууме указывает на то, что эта полоса относится к линейным карбонилам Pt⁺-CO.

Следующий образец отличается от предыдущего лишь носителем, однако спектральная картина на этих двух образцах существенно различна. На рис. 3 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции-десорбции CO на образце K_xH_{6-x}[SiW₁₁NiO₃₉] + PtCl₄/Al₂O₃, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в спектре этого образца после прокаливания при 400°C (рис. 3а) наблюдается две полосы от адсорбированного CO: широкая при 2089 см⁻¹ с плечом при 2126 см⁻¹ и узкая при 2202 см⁻¹. Восстановление в H₂ при 300°C приводит к расщеплению широкой полосы на две полосы с максимумами при 2126 и 2104 см⁻¹ (рис. 3б). После последующего реокисления в спектре наблюдаются те же три полосы, но полоса при 2104 см⁻¹ наблюдается в виде плеча

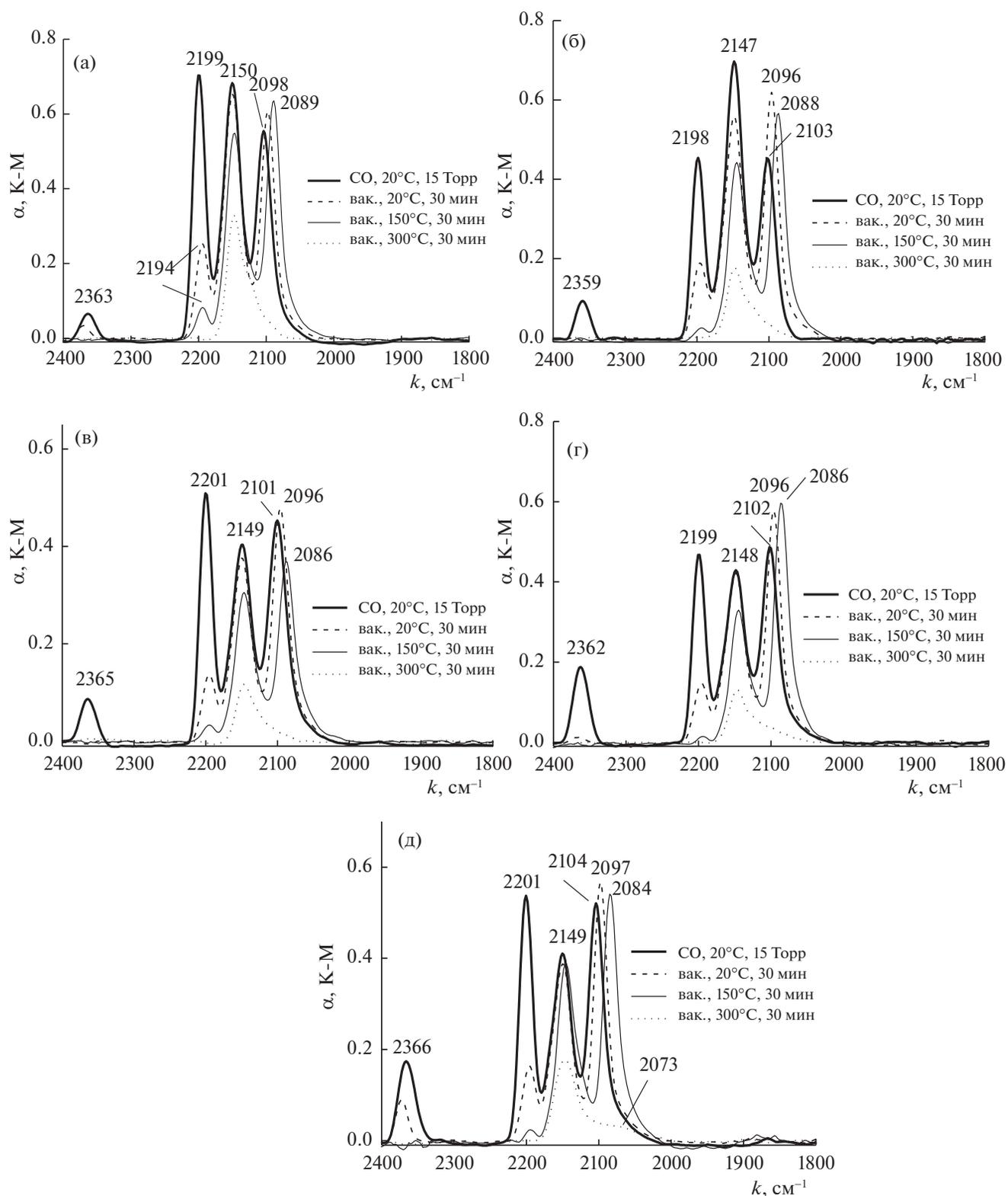


Рис. 2. DRIFT-спектры адсорбции-десорбции CO на образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ после различных обработок. Обозначения см. рис. 1.

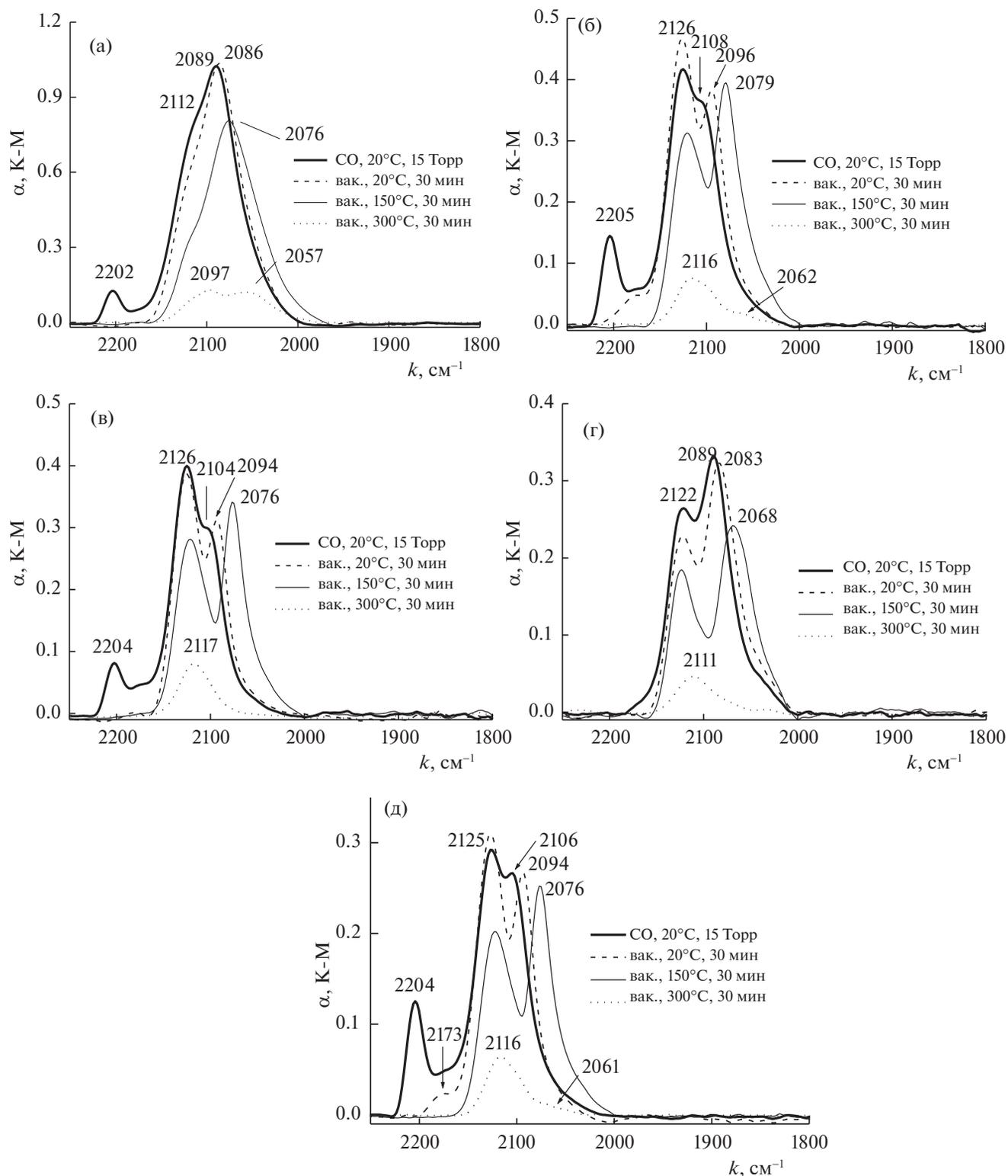


Рис. 3. DRIFT-спектры адсорбции-десорбции CO на образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ после различных обработок. Обозначения см. рис. 1.

(рис. 3в). В результате последующего ревосстановления интенсивность полосы при 2126 cm^{-1} снижается, другая полоса сдвигается до 2089 cm^{-1} (рис. 3г).

Окончательное реокисление приводит к обратному эффекту (рис. 3д). Полоса при 2202 cm^{-1} не изменяет своего положения при всех обработках.

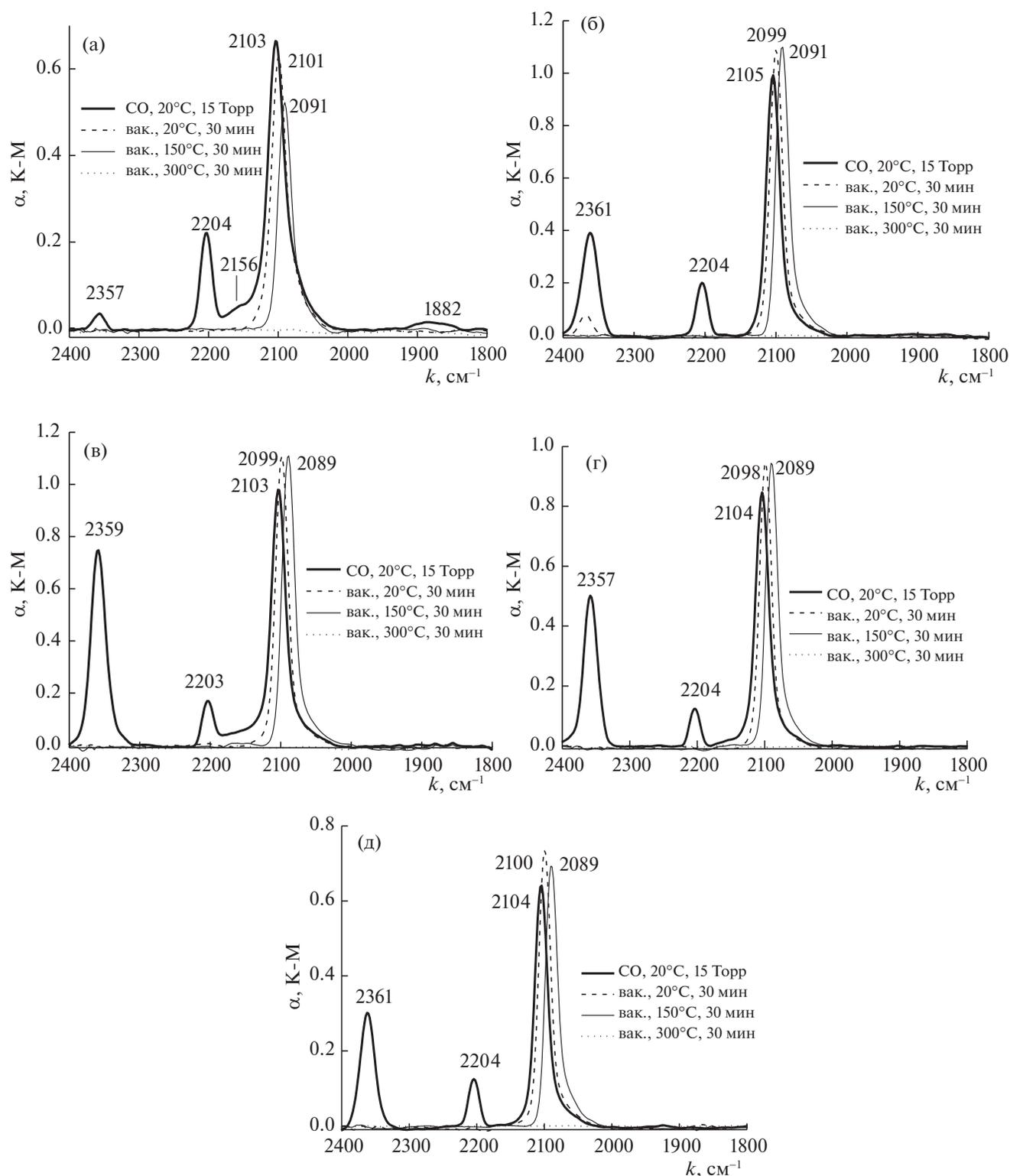


Рис. 4. DRIFT-спектры адсорбции-десорбции CO на образце $K_xH_{6-x}[SiW_{11}CoO_{39}] + H_2PtCl_6/ZrO_2-Al_2O_3$ после различных обработок. Обозначения см. рис. 1.

Полосы при 2126 и 2104 cm^{-1} принадлежат валентному колебанию $C\equiv O$ -связи в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на ка-

тионах Pt^{2+} и Pt^+ , соответственно, в то время как полоса при 2098 cm^{-1} — на частицах металлической платины [15–23]. Полоса при 2202 cm^{-1} мо-

жет быть приписана линейным комплексам СО с ЛКЦ носителя [15, 16], ионному карбонилу $[\text{Pt}^{4+}(\text{CO})\text{Cl}_5]^-$, оставшемуся после разложения хлорида платины [17] и линейному карбонилу на катионах Pt^{4+} [15, 16, 18–23].

В ИК-СО-спектрах образца $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, независимо от предварительных обработок, при десорбции СО в вакууме первыми исчезают полосы от линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ), в том числе и катионах платины. В спектре прокаленного образца (рис. 3а) в результате десорбции при 20 и 150°C остаются полосы при 2086 и 2076 cm^{-1} соответственно. Повышение температуры десорбции до 300°C приводят к появлению двух одинаковых по интенсивности полос при 2097 и 2057 cm^{-1} . Обе полосы принадлежат линейным монокарбонилам на частицах металлической Pt разной дисперсности. Последующее восстановление при 300°C приводит к общему снижению интенсивности спектра, что вероятно связано с началом разрушения структуры ГПС. При этом относительная интенсивность полосы при 2126 cm^{-1} возрастает и становится видным плечо при 2108 cm^{-1} . В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре восстановленного образца (рис. 3б) остаются полосы при 2096 и 2079 cm^{-1} соответственно. Последующее окисление приводит к спектральной картине, похожей на спектр, наблюдаемый для предыдущей обработки (рис. 3в).

В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре окисленного образца остаются полосы при 2094 и 2076 cm^{-1} . Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к появлению симметричной полосы при 2117 cm^{-1} . Последующее восстановление приводит к исчезновению полосы от карбонила на ЛКЦ носителя и изменению соотношения интенсивности полос при 2122 и 2089 cm^{-1} (рис. 3г). В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре ревосстановленного образца остаются полосы при 2083 и 2068 cm^{-1} . Заключительное окисление приводит к появлению полосы при 2204 cm^{-1} от карбонила на ЛКЦ носителя. В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре реокисленного образца остаются полосы при 2094 и 2076 cm^{-1} (рис. 3д). Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к появлению полосы при 2116 cm^{-1} с плечом при 2061 cm^{-1} .

На рис. 4 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции–десорбции СО на образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}] + \text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в спектре этого образца после прокаливания при 400°C (рис. 4а) наблюдаются три узких полосы от адсорбированного СО: при 2358,

2204 и 2103 cm^{-1} . Восстановление в H_2 при 300°C (рис. 4б) приводит к увеличению интенсивности полосы при 2358 cm^{-1} . Последующее реокисление при 300°C, ревосстановление, окончательное реокисление при той же температуре не приводят к изменению положения линий (рис. 4в–д).

Полоса при 2358 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям С=О-связи в молекулах CO_2 , образующихся при окислении СО на катионах Co^{2+} [15, 16]. Полоса при 2204 cm^{-1} может соответствовать линейным комплексам СО с ЛКЦ носителя [15, 16], ионному карбонилу $[\text{Pt}^{4+}(\text{CO})\text{Cl}_5]^-$, оставшемуся после разложения хлорида платины [17] и линейному карбонилу на катионах Pt^{4+} [15, 16, 18–23]. Полоса при 2103 cm^{-1} принадлежит валентному колебанию С≡О-связи в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированным либо на катионах Pt^+ , либо на достаточно крупных частицах металлической платины [15–23]. Слабая полоса при 1882 cm^{-1} , наблюдаемая только в спектре исходного прокаленного образца, характеризует мостиковую форму адсорбции СО на металлической платине.

В ИК-СО спектрах образца $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}] + \text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, независимо от предварительных обработок, при десорбции СО в вакууме первыми исчезают полосы от адсорбированного CO_2 и линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ), в том числе и катионах платины, и мостиковых карбониллов на металлических частицах платины. В спектре прокаленного образца (рис. 4а) наблюдаются полосы при 2357 cm^{-1} (слабая), 2204 cm^{-1} , плечо при 2156 cm^{-1} , интенсивная полоса при 2103 cm^{-1} и слабая полоса при 1882 cm^{-1} . В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре остаются полосы при 2101 и 2091 cm^{-1} соответственно. Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к исчезновению всех полос. Последующее восстановление при 300°C приводит к общему повышению интенсивности спектра. В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре восстановленного образца (рис. 4б) остаются полосы при 2099 и 2091 cm^{-1} , соответственно. Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к исчезновению всех полос. Последующее окисление приводит к спектральной картине, похожей на спектр, наблюдаемый для предыдущей обработки (рис. 4в). В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре реокисленного образца остаются полосы при 2099 и 2089 cm^{-1} . Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к исчезновению всех полос. Последующее восстановление приводит к спектральной картине, похожей на спектр, полученный для предыдущей обработки (рис. 4г). В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре ревосстановленного образца

остаются полосы при 2098 и 2089 см^{-1} . Финальное окисление приводит к спектральной картине, похожей на спектр, зарегистрированный для предыдущей обработки (рис. 4д). В результате десорбции при 20 и 150°C в спектре реокисленного образца остаются полосы при 2100 и 2089 см^{-1} . Повышение температуры десорбции до 300°C приводит к исчезновению всех полос. Незначительный сдвиг полосы при 2105–2089 см^{-1} при десорбции CO в вакууме указывает на то, что эта полоса принадлежит линейным карбонилам $\text{Pt}^+ - \text{CO}$.

Таким образом, исследование гетерополикислотных катализаторов, содержащих гетероатомы Ni и Co, частично замещающие W в структурах Кеггина 12 ряда, с добавками PtCl_4 или H_2PtCl_6 и нанесенных на $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ или Al_2O_3 , дает возможность заключить:

1. В исходном прокаленном образце $\text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{4+} и Pt^{2+} . Многократные обработки прокаленного образца в H_2 и на воздухе при 300°C приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ и небольших металлических частиц.

2. В исходном прокаленном образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ платина находится в трех электронных состояниях Pt^{4+} , Pt^{2+} и Pt^+ . Многократные обработки прокаленного образца в H_2 и на воздухе при 300°C приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ .

3. В исходном прокаленном образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{2+} и Pt^+ . Многократные обработки прокаленного образца в H_2 и на воздухе при 300°C приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ и небольших металлических частиц.

4. В исходном прокаленном образце $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{39}] + \text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ платина находится в двух электронных состояниях Pt^{4+} и Pt^+ . Многократные обработки прокаленного образца в H_2 и на воздухе при 300°C приводят к восстановлению платины до катионов Pt^+ .

5. Электронное состояние никеля и кобальта в условиях окислительно-восстановительных обработок в статических условиях при 300°C не изменяется. Комплексы Ni-ГПС и Co-ГПС устойчивы в редокс-обработках.

6. Сравнение двух образцов $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_x\text{H}_{6-x}[\text{SiW}_{11}\text{NiO}_{39}] + \text{PtCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, нанесенных на разные носители, указывает на то, что присутствие в носителе ZrO_2

препятствует восстановлению платины до металла и, следовательно, степень восстановления платины определяется кислотными свойствами носителя. Этот результат согласуется с данными полученными ранее для Pt-содержащих катализаторов, нанесенных на носители с разными кислотными характеристиками (ZrO_2 , $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tourne C.* // *Comp. Rend. Acad. Sci. Ser. C.* 1968. Т. 266. С. 702.
2. *Suzuki S., Kogai K., Ono Y.* // *Chem. Lett.* 1984. Т. 13. С. 699.
3. *Ono Y., Taguchi M., Gerile S., Suzuki S., Baba T.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1985. Т. 20. С. 167.
4. *Misono M.* // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1987. Т. 29. С. 269.
5. *Кожневиков И.В.* // *Успехи химии.* 1987. Т. 56. С. 1417.
6. *Na K., Okuhara T., Misono M.* // *Chem. Lett.* 1993. Т. 22. С. 1141.
7. *Na K., Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* // *Adv. Catal.* 1996. Т. 41. С. 113.
8. *Na K., Okuhara T., Misono M.* // *J. Catal.* 1997. Т. 170. С. 96.
9. *Misono M.* // *Chem. Commun.* 2001. Т. 13. С. 1141.
10. *Coronel N.C., da Silva M.J., Ferreira S.O. et al.* // *Chemistry Select.* 2019. Т. 4. С. 302.
11. *Ivanov A.V., Vasina T.V., Masloboishchikova O.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2000. Т. 49. С. 1726.
12. *Korovchenko P.A., Vladimirov N.A., Gazarov R.A., Kustov L.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2003. Т. 52. С. 2376.
13. *Korovchenko P.A., Gazarov R.A., Stakheev A.Yu., Kustov L.M.* // *Ibid.* 1999. Т. 48. С. 1261.
14. *Kustov L.M.* // *Topics in Catal.* 1997. Т. 4. С. 131.
15. *Давыдов А.А.* // *ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов.* Новосибирск, Наука, 1984.
16. *Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N.* // *Adv. Catal.* 2002. Т. 47. С. 307.
17. *Aubke F., Wang C.* // *Coord. Chem. Rev.* 1994. Т. 137. С. 483.
18. *Sheppard N., Nguyen T.T.* // *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy.* V. 5. chapter 2 / Ed by R.E. Hester, R.J.H. Clark. London; Heyden and Son, 1978.
19. *Bischoff H., Jaeger N.I., Schulz Ekloff G., Kubelkova L.* // *J. Mol. Catal.* 1993. Т. 80. С. 95.
20. *Besoukhanova C., Guidot J., Barthomeuf D. et al.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1981. Т. 77. С. 1595.
21. *Соломенников А.А., Давыдов А.А.* // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. С. 403.
22. *Anderson J.A., Mordente M.G.V., Rochester C.H.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1989. Т. 85. С. 2983.
23. *Heyne H., Tomkins F.C.* // *Trans. Faraday Society.* 1967. Т. 63. С. 1274.

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ФАКТОРА НА КИНЕТИКУ
ДЕСТРУКЦИИ ОКТА(4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНИЛ)ТЕТРАПИРАЗИНО-
ПОРФИРАЗИНА В СИСТЕМЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ–
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД© 2021 г. О. А. Петров^{а,*}, М. В. Шиловская^а^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 23.09.2020 г.

После доработки 23.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

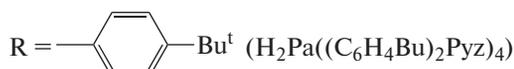
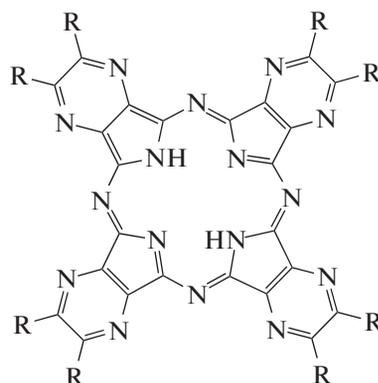
Исследовано состояние окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в диметилсульфоксиде. Обнаружено образование устойчивого во времени комплекса с переносом протонов. Показано, что введение добавок *n*-бутиламина и диэтиламина в диметилсульфоксид приводит к деструкции этого комплекса с последующим разрушением тетрапиразинопорфиринового макроцикла. Установлено влияние трет-бутильных заместителей в октафенилтетрапиразинопорфираине на кинетические параметры процесса.

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

DOI: 10.31857/S0044453721080227

Порфиразины с аннелированными ароматическими гетероциклами (H_2PA) относятся к числу интенсивно исследуемых соединений в связи с их возрастающим применением в качестве оптических материалов для записи информации, компонентов цветных и оптических фильтров, флуорохромов, светоизлучающих устройств [1]. Одно из важных критериев использования H_2PA в практических целях – изучение их устойчивости в различных условиях среды, что позволяет расширить спектр полезных свойств этого класса соединений. К настоящему времени количественные данные о стабильности аннелированных порфиразинов в протонноакцепторных средах весьма немногочисленны [2, 3].

В связи с этим в данной работе исследовано состояние окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в диметилсульфоксиде и системе азотсодержащее основание (В) – диметилсульфоксид (DMSO), а также показано влияние заместителей в макроцикле на кинетические параметры деструкции окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина ($H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$) и октафенилтетрапиразинопорфиразина ($H_2Pa(Ph_2Pz)_4$). В качестве В были взяты *n*-бутиламин ($BuNH_2$), трет-бутиламин (Bu^tNH_2), диэтиламин (Et_2NH) и три-*n*-бутиламин (Bu_3N).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразин синтезировали по методике [4]. Бензол, диметилсульфоксид и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежесинтезированный порфиразин.

приготовленный раствор $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ в DMSO с постоянной концентрацией и добавляли переменные количества азотсодержащих оснований. Скорость деструкции комплекса с переносом протонов $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны $\lambda = 664$ нм. Текущую концентрацию комплекса определяли по формуле:

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

где A_0 , A_τ и A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞); C° и C – начальная и текущая концентрации комплекса $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую (экспериментальную) константу скорости деструкции $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ рассчитывали по формуле:

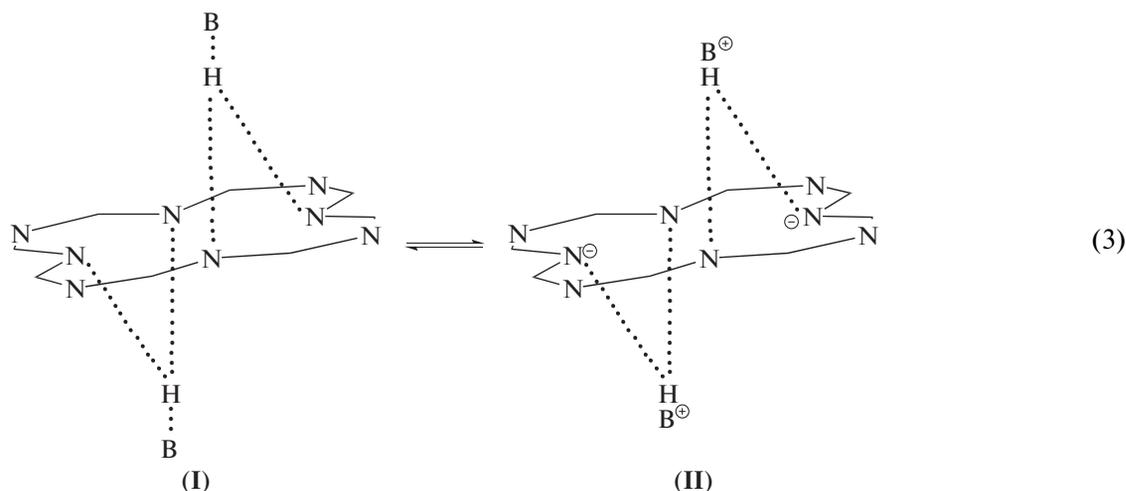
$$k_n = (1/\tau) \lg(C^\circ/C). \quad (2)$$

Точность кинетических параметров оценивали с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях k_n и E_a , которые составили не более 4 и 10% соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительными исследованиями установлено, что электронный спектр поглощения

(ЭСП) $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ в среде нейтрального бензола имеет в видимой области расщепленную Q -полосу с $\lambda_I = 674$ и $\lambda_{II} = 646$ нм, соответствующую D_{2h} -симметрии π -хромофора молекулы (рис. 1). При замене бензола на слабоосновный диметилсульфоксид в ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ регистрируется нерасщепленная Q -полоса с $\lambda = 664$ нм, характерная для D_{4h} -симметрии тетрапиразинопорфиразинового макроцикла (рис. 2). Повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} , происходящее в результате изменения энергий высшей заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей [5], указывает на то, что $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$, как и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Pyz})_4$ [2], в присутствии DMSO проявляет свойства двухосновной NH-кислоты и образует комплекс с переносом протонов $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$. Следует ожидать, что в этом комплексе делокализованные протоны NH-групп, связанные с двумя внутрициклическими атомами азота и атомом кислорода молекул DMSO, располагаются над и под плоскостью макроцикла [6, 7], а перенос протонов ограничивается стадией образования H-связанной ионной пары (II). Этому способствует выраженная NH-кислотность тетрапиразинопорфиразинового макроцикла ($pK_{1a} = 5.82$ [8]) и ионизирующая способность DMSO [9]. При этом не исключается возможность реализации кислотно-основного равновесия с H-комплексом (H-ассоциатом I):



Перенос протонов от $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ к DMSO с образованием разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией представляется маловероятным [10].

Дальнейшие исследования показали, что комплекс $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ обладает достаточно высокой устойчивостью во времени. Ха-

рактер его ЭСП в DMSO остается без изменений в течение ~ 90 ч при 318 К. Качественно другая картина наблюдается при введении в DMSO добавок *n*-бутиламина и диэтиламина. В ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ независимо от природы основания с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности нерасщепленной

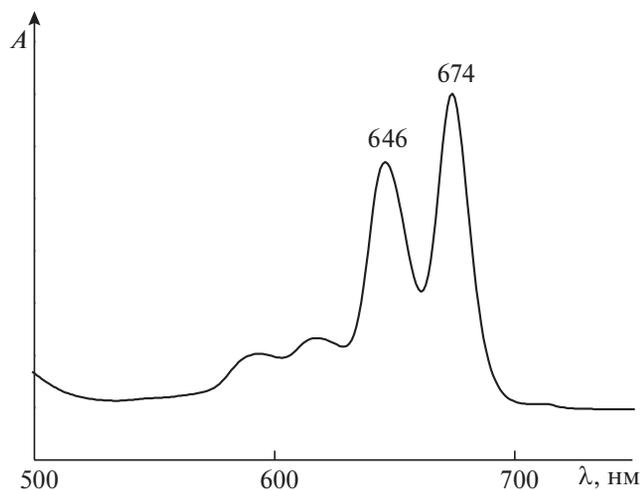


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$ в бензоле при 298 К.

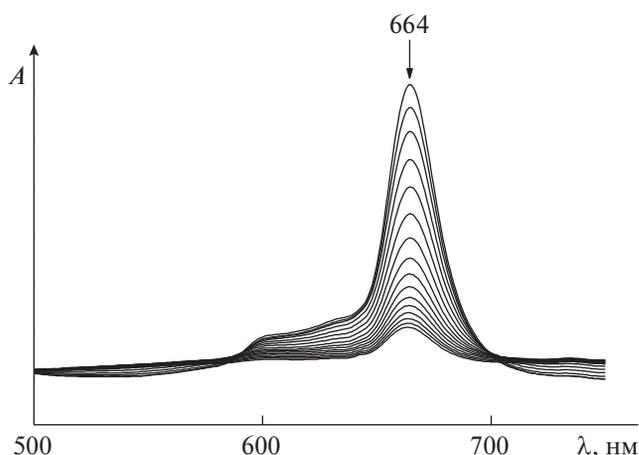


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$ в системе *n*-бутиламин – DMSO в течение 15 мин при $C_{BuNH_2}^o = 0.51$ моль/л, $T = 323$ К.

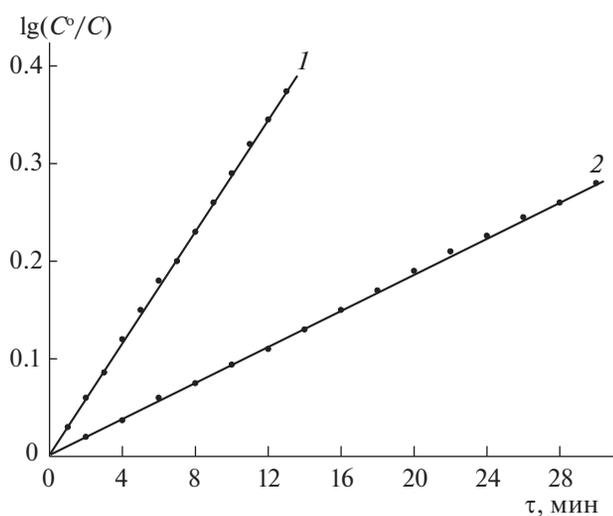


Рис. 3. Зависимости $lg(C^o/C)$ от времени деструкции комплекса $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$ в системе азотсодержащее основание – DMSO при $T = 323$ К и $C_{BuNH_2}^o = 0.51$ моль/л (1), $C_{Et_2NH}^o = 7.23$ моль/л (2).

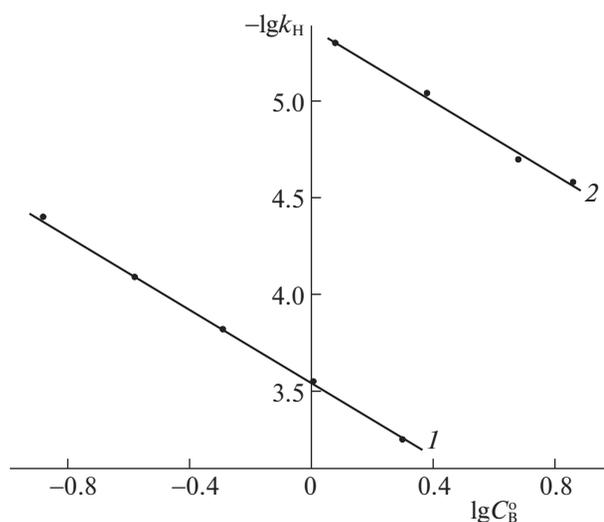


Рис. 4. Зависимости $lg k_H$ от $lg C_B^o$ для деструкции комплекса $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$ в системе азотсодержащее основание – DMSO при 303 К в присутствии *n*-бутиламина (1) и диэтиламина (2).

Q-полосы при $\lambda = 664$ нм (рис. 2). Одновременно с этим наблюдается изменение ярко-зеленой окраски раствора до бесцветной.

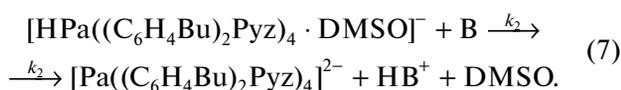
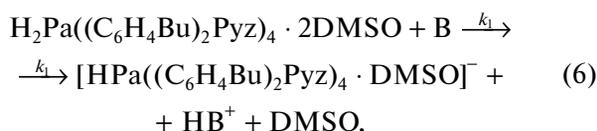
В интервале $C_{BuNH_2}^o = 0.13-2.00$ и $C_{Et_2NH}^o = 1.20-7.23$ моль/л в DMSO процесс деструкции $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$ имеет первый порядок по комплексу с переносом протонов (рис. 3) и близкий к единице (в пределах экспериментальной ошибки) по основанию (рис. 4). Следовательно,

$$k_H = kC_B, \quad (4)$$

$$-dC_1/d\tau = kC_1C_B, \quad (5)$$

где k_H и k – наблюдаемая константа скорости деструкции и константа скорости деструкции второго порядка соответственно; B – $BuNH_2$ и Et_2NH ; C_1 – концентрация $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$. Аналогичным кинетическим уравнением второго порядка описывается деструкция комплекса $H_2Pa(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$ [2].

Наиболее вероятная причина распада макроцикла связана с протеканием конкурентной реакции за протон:



На стадиях (6) и (7) молекулы азотсодержащего основания, благодаря выраженной протонноакцепторной способности, вытесняют молекулы DMSO. При этом высокая ионизирующая способность среды благоприятствует диссоциации комплекса с переносом протонов с образованием дианионной формы $[\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4]^{2-}$. Она относится к группе симметрии D_{4h} [5], и поэтому не отличается от электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$. Из-за отсутствия компенсации избыточного заряда в макроцикле дианионная форма окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина подвергается самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции. Изменение ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в присутствии значительного избытка основания происходит без спектральной регистрации промежуточного комплекса $[\text{HPa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot \text{DMSO}]^-$. Этот факт позволяет полагать, что $k_1 < k_2$. Однако детальный механизм деструкции тетрапиразинопорфиразинового макроцикла представляется чрезвычайно сложным и требует специального углубленного изучения.

Из данных (табл. 1) видно, что процесс деструкции $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе основание – DMSO характеризуется низкими значениями констант скорости и достаточно высокими значениями энергии активации (E_a) процесса. Причина этого явления связана с особенностями строения тетрапиразинопорфиразинового макроцикла. Непрерывное π, π -перекрывание по внутреннему 16-членному контуру (C_8N_8), а также увеличение числа π -электронов в ароматической системе за счет *мезо*-атомов азота и ее расширение в результате аннелирования четырех пиразиновых колец способствует увеличению затрат энергии на преодоление сил электростатического отталкивания с молекулами основания. Наряду с этим, объемные *трет*-бутилфенильные заместители, находящиеся в частичном сопряжении с ароматической π -системой макроцикла, создают пространственные помехи для благоприятного контакта молекул-партнеров, что, по-видимому, вносит основной вклад в кинетические параметры деструкции $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$.

Как и следовало ожидать, пространственное экранирование неподеленной электронной пары атома азота в амине объемными алкильными за-

Таблица 1. Кинетические параметры реакции деструкции $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе азотсодержащее основание – DMSO, ($[\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}]_0 = 1.05 \times 10^{-5}$ моль/л)

C_B^0 , моль/л	T , К	$k_H \times 10^4$, c^{-1}	$k \times 10^4$, л/(моль с)	E_a , кДж/моль
<i>n</i> -Бутиламин				
0.13	298	0.30	2.20	46
	303	0.40	2.95	
	313	0.70	5.10	
	323	1.25	9.00	
0.26	298	0.60	2.10	45
	303	0.80	2.80	
	313	1.40	4.90	
	323	2.40	8.60	
0.51	298	1.10	2.10	47
	303	1.51	2.86	
	313	2.65	5.00	
	323	4.80	9.00	
1.01	298	2.05	2.00	46
	303	2.77	2.75	
	313	4.90	4.85	
	323	8.60	8.50	
2.00	298	4.15	2.15	46
	303	5.60	2.90	
	313	9.85	5.10	
	323	17.50	9.05	
Диэтиламин				
1.20	298	0.03	0.03	70
	303	0.05	0.04	
	313	0.13	0.11	
	323	0.28	0.23	
2.41	298	0.06	0.02	72
	303	0.09	0.04	
	313	0.23	0.10	
	323	0.53	0.23	
4.82	298	0.12	0.03	70
	303	0.20	0.04	
	313	0.47	0.10	
	323	1.11	0.25	
7.23	298	0.16	0.02	73
	303	0.26	0.04	
	313	0.72	0.11	
	323	1.57	0.24	

Примечание. Значения k_H при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции деструкции $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе азотсодержащее основание – DMSO [2] ($[\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}]_0 = 1.20 \times 10^{-5}$ моль/л)

Основание (В)	C_B° , моль/л	$k_n^{298} \times 10^4$, с ⁻¹	$k^{298} \times 10^4$, л/(моль с)	E_a , кДж/моль
<i>n</i> -Бутиламин	0.63	1.71	2.48	28
Диэтиламин	4.82	0.28	0.04	62

местителями ингибирует процесс деструкции комплекса с переносом протонов, поскольку затрудняет протекание стадий (6) и (7). Так, максимальная скорость распада комплекса $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ наблюдается в присутствии *n*-бутиламина ($pK_a^{298} = 10.60$ [11]). При переходе к близкому по протоноакцепторной способности диэтиламину ($pK_a^{298} = 10.84$ [11]) скорость деструкции, судя по величинам k^{298} (табл. 1), уменьшается более, чем в 60 раз на фоне роста E_a процесса. В случае три-*n*-бутиламина ($pK_a^{298} = 10.97$ [11]) комплекс $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ не подвергается деструкции. На это указывает характер ЭСП окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в системе DMSO – Bu_3N . Интенсивность Q -полосы с $\lambda = 664$ нм не изменяется в течение ~58 ч при 333 К. Наряду с увеличением числа алкильных заместителей в амине дестабилизации комплекса с переносом протонов противодействует разветвление углеводородной цепи в молекуле основания. В системе DMSO – Bu^iNH_2 комплекс $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ обладает аналогичной устойчивостью, как и в DMSO.

Анализ кинетических данных (табл. 1, 2) показывает, что деструкция комплексов с переносом протонов замещенных тетрапиразинопорфиразина характеризуется достаточно близкими значениями констант скорости. При этом значение E_a процесса возрастает при переходе от $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ к $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что *трет*-бутилфенильные заместители в отличие от фенильных проявляют более сильный экранирующий эффект и, как следствие, приводят к росту энергетических затрат в ходе протекания конкурентной реакции за протон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novakova V., Donzello P.A., Ercolani C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 361. № 4. P. 1.
2. Петров О.А., Стужин П.А., Иванова Ю.Б. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 266.
3. Осипова Г.В., Петров О.А., Ефимова С.В. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 510.
4. Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В. и др. // Там же. 2020. Т. 90. № 5. С. 760.
5. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. N.Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V. 4. P. 23.
6. Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 2. P. 157.
7. Петров О.А., Аганичева К.А., Гамов Г.А., Киселев А.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1379.
8. Stuzhin P.A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 813.
9. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.
10. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Раттайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by William M. Haynes. 2013. 2668 p.

СОРБЦИЯ ПИРИДИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ Fe-СОДЕРЖАЩИМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ КУ-2

© 2021 г. Г. Н. Альтшулер^{a,*}, Е. В. Остапова^a, О. Г. Альтшулер^{a,b}

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии, Кемерово, Россия

^b Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

*e-mail: altshulerh@gmail.com

Поступила в редакцию 08.10.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Исследовано равновесное распределение пиридин-3-карбоновой кислоты и железа (III) между водным раствором и сульфокатионитом КУ-2. Концентрации индивидуальных компонентов в растворе рассчитаны по программе HySS 2009, в полимерной фазе они определены на основе материального баланса сорбционных процессов. Показано, что в полимерной фазе анионы пиридин-3-карбоновой кислоты (L^-) входят в состав комплексных катионов $[FeL]^{2+}$ и $[H_2L]^+$. Определены константы равновесия ионного обмена и лигандной сорбции с участием пиридин-3-карбоновой кислоты, сульфокатионита КУ-2, протонов и катионов железа (III).

Ключевые слова: сульфокатионит КУ-2, пиридин-3-карбоновая кислота, катионы железа (III), лигандная сорбция, ионный обмен, константа равновесия

DOI: 10.31857/S0044453721080045

Пиридин-3-карбоновая кислота ($C_6H_5NO_2$, никотиновая кислота, витамин В₃, ниацин, HL) играет радикальную роль в обмене веществ в организме человека, выступая в качестве важного предшественника окислительно-восстановительных коферментов – никотинамидадениндинуклеотида и никотинамидадениндинуклеотид-фосфата – ключевых компонентов в клеточных метаболических реакциях [1, 2]. Включение биологически активной субстанции в наноконтейнеры создает неограниченные возможности для консервации лекарственных препаратов, изменения их фармакокинетических свойств, векторной доставке лекарственного средства в очаг патологического поражения. Мы предположили [3], что инкапсуляция пиридин-3-карбоновой кислоты в ионообменниках позволит осуществлять целевую доставку лекарственного вещества только в желудок или кишечник при пероральном введении. Известно [4], что элементарное звено сульфокатионита КУ-2-8 (сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом) является наноконтейнером для пиридин-3-карбоновой кислоты (рис. 1). Изучены кинетика десорбции пиридин-3-карбоновой кислоты из катионита КУ-2-8 [5], термодинамика и кинетика сорбции пиридин-3-карбоновой кислоты на анионите АВ-17-8 [6, 7].

Пиридинкарбоновые кислоты в растворах участвуют в протолитических реакциях [8], взаимодействуют с переходными и тяжелыми металлами с образованием комплексных соединений

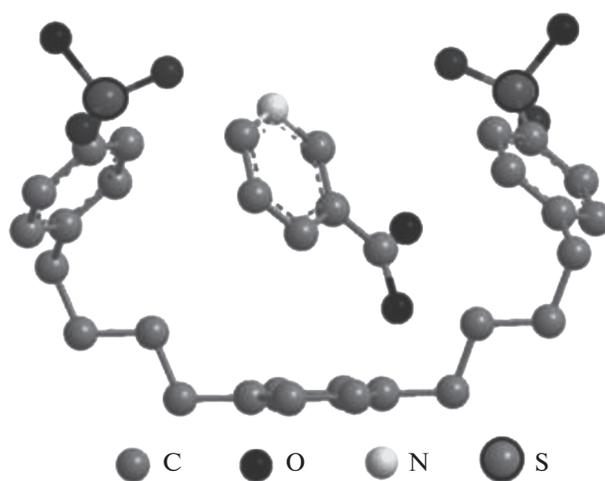


Рис. 1. Структура наноконтейнера (элементарного звена сульфокатионита КУ-2), содержащего пиридин-3-карбоновую кислоту [2], минимизированная по внутренней энергии в рамках программы MORAC 2016.

[9–13], что может оказывать как положительное, так и разрушительное влияние на живой организм. Показано [14], что стабильность комплексов пиридин-3-карбоновой кислоты в водных растворах возрастает в ряду катионов Cd(II) , $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Fe(III)}$, достигая наибольшего значения для катионов железа (III).

Для создания препаратов пролонгированного действия на основе пиридин-3-карбоновой кислоты представляет интерес изучение сорбции пиридин-3-карбоновой кислоты из многокомпонентных водных растворов сульфокатионитом КУ-2, содержащим катионы металлов. Цель данной работы – определение стехиометрии комплексов пиридин-3-карбоновой кислоты с катионами Fe^{3+} в фазе сульфокатионита КУ-2 и значений констант равновесия сорбционных процессов с участием пиридин-3-карбоновой кислоты, Fe^{3+} , H^+ на основе экспериментальных данных о равновесном распределении компонентов между сульфокатионитом и водным раствором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфокатионит КУ-2 – сульфированный сополимер стирола с 4% дивинилбензола. Полная динамическая ионообменная емкость составляет 5.0 экв. на 1 г Н-формы сухого полимера. Полимер кондиционировали последовательной обработкой растворами NaCl , NaOH , HCl и H_2O по известной методике [15] подготовки ионитов и затем промывали дистиллированной водой до рН фильтрата 5.5. Пиридин-3-карбоновая кислота соответствовала требованиям Международной фармакопеи [16], содержала не менее 99.0% основного вещества. Растворы электролитов готовили из $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.д.а.”, HCl , NaCl , NaOH – квалификации “х.ч.”.

Равновесное распределение компонентов между водными растворами пиридин-3-карбоновой кислоты, хлорида железа (III) и сульфокатионитом КУ-2 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Через ионообменную колонку, заполненную Н- или Fe(III) -формой полимера, пропускали многокомпонентные водные растворы до установления равновесия (до совпадения составов, рН исходного раствора и фильтрата). Интервал концентраций пиридин-3-карбоновой кислоты составлял 0.001–0.01 моль/л. После достижения состояния равновесия проводили десорбцию пиридин-3-карбоновой кислоты дистиллированной водой.

Для получения Fe(III) -формы полимера через ионообменную колонку, содержащую сульфокатионит КУ-2 в Н-форме, пропускали раствор 0.1 М FeCl_3 при рН 1.5–2.5. Концентрацию пиридин-3-карбоновой кислоты в растворах определяли с помощью спектрофотометра СФ-46 при

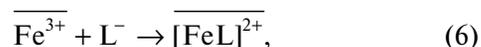
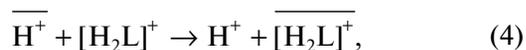
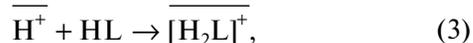
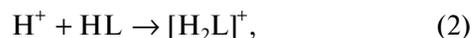
$\lambda = 262.7$ нм, рН 6.86. Эквивалентную долю компонента в полимере \bar{x}_i рассчитывали как отношение количества эквивалентов компонента i к общему содержанию эквивалентов противоионов в сульфокатионите.

ИК-фурье-спектры получены на спектрометре “Инфралюм ФТ-801” в таблетках с КВг. Соотношение компонентов в растворе рассчитаны с использованием компьютерной программы HySS 2009 (Hyperquad Simulation and Speciation) [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в водном растворе пиридин-3-карбоновая кислота может находиться в виде молекул HL , катионов $[\text{H}_2\text{L}]^+$ и анионов (L^-), анионы пиридин-3-карбоновой кислоты образуют с катионами Fe^{3+} комплексы состава 1:1 [14]. В водном растворе смеси пиридин-3-карбоновой кислоты с хлоридом железа (III) могут присутствовать молекулы HL и Fe(OH)_3 , катионы Fe^{3+} , $[\text{FeOH}]^{2+}$, $[\text{Fe(OH)}_2]^+$, $[\text{FeL}]^{2+}$, $[\text{H}_2\text{L}]^+$ и H^+ , анионы L^- и OH^- . Концентрации всех компонентов в водном растворе смеси пиридин-3-карбоновой кислоты и соли железа (III) позволяет рассчитать программа HySS 2009. Например, расчетный состав водного раствора, содержащего 0.01 моль/л пиридин-3-карбоновой кислоты и 0.003 моль/л FeCl_3 , приведен на рис. 2.

В рассмотренных в данной работе гетерогенных системах, включающих сульфокатионит, водный раствор пиридин-3-карбоновой кислоты и соли железа (III), могут протекать реакции



Здесь и далее черта означает принадлежность к полимерной фазе.

По данным о константах равновесий (1)–(8) можно рассчитать противоионный состав сульфокатионита КУ-2, приведенного в равновесие с многокомпонентным водным раствором, содержащим пиридин-3-карбоновую кислоту и хлорид железа (III). Значения констант равновесий (1), (2), (5), (8) известны (табл. 1). Константа равнове-

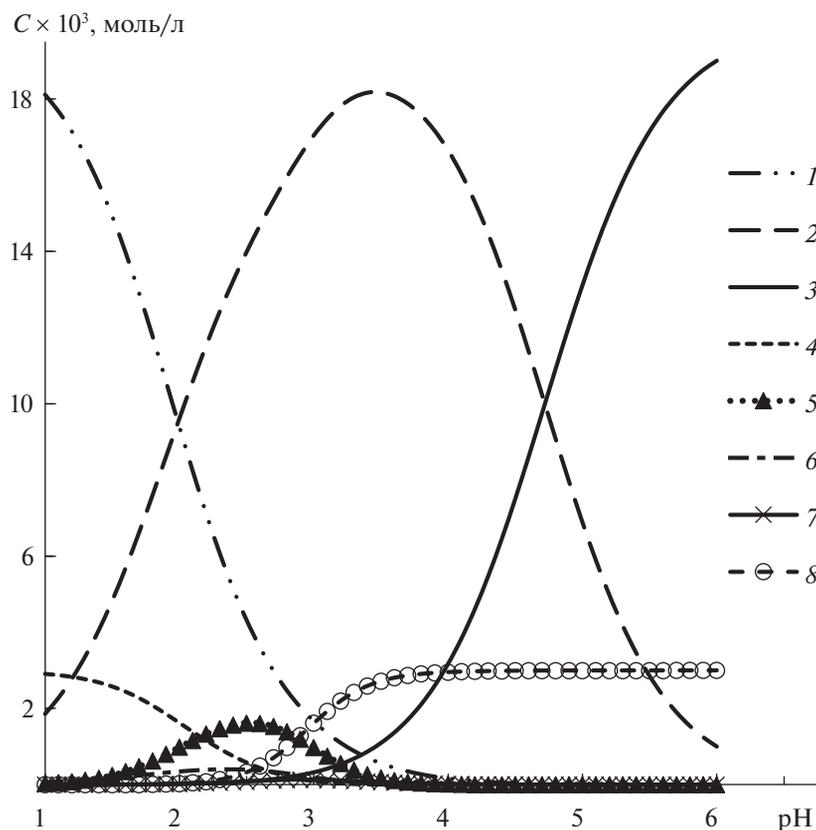


Рис. 2. Зависимости концентрации компонентов в растворе, содержащем 0.01 моль/л пиридин-3-карбоновой кислоты и 0.003 моль/л FeCl_3 , от pH: $[\text{H}_2\text{L}]^+$ (1); HL (2); L^- (3); Fe^{3+} (4); $[\text{FeL}]^{2+}$ (5); $[\text{FeOH}]^{2+}$ (6); $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ (7); $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (8).

сия (3) лигандной сорбции пиридин-3-карбоновой кислоты Н-формой катионита равна произведению констант равновесий (2) и (4), т.е. $K_{(3)} = K_{(2)}K_{(4)}$. Значения константы равновесия ионного обмена (4), рассчитанные по экспериментальным данным о равновесном распределении катионов H^+ и $[\text{H}_2\text{L}]^+$ между КУ-2 и водным раствором, приведены на рис. 3. Как видно, в исследованном интервале составов полимера значение константы ионного обмена $K_{(4)}$ составляет 3.5 ± 0.7 . Следовательно, $\lg K_{(3)} = \lg(K_{(2)}K_{(4)}) = 2.8 \pm 0.1$.

Принимая во внимание, что в изученном интервале значений pH растворов:

а) концентрации $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HL, H^+ , $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ в полимере и концентрации $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в растворе стремятся к нулю;

б) полная концентрация пиридин-3-карбоновой кислоты в полимере равна сумме концентраций комплексных катионов $[\text{FeL}]^{2+}$, $[\text{H}_2\text{L}]^+$;

в) полная концентрация железа в полимере равна сумме концентраций катионов Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ и $[\text{FeL}]^{2+}$;

г) полная концентрация противоионов в катионите (E), рассчитанная в молях однозарядных катионов в дм^3 полимерной фазы, равна сумме концентраций H^+ , Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{FeL}]^{2+}$ и $[\text{H}_2\text{L}]^+$, рассчитаем эквивалентные доли компо-

Таблица 1. Константы равновесия реакций комплексообразования, лигандной сорбции и ионного обмена с участием пиридин-3-карбоновой кислоты, протонов и катионов железа (III)

Равновесие	$\lg K$	Источник
(1)	4.62	[18]
(2)	2.23	[18]
(3)	2.8 ± 0.1	Данная работа
(4)	3.5 ± 0.7	Данная работа
(5)	4.52	[19]
(6)	4.42 ± 0.05	Данная работа
(7)	1.0 ± 0.1	Данная работа
(8)	-2.70	[20]

Погрешности рассчитаны с доверительной вероятностью 0.95.

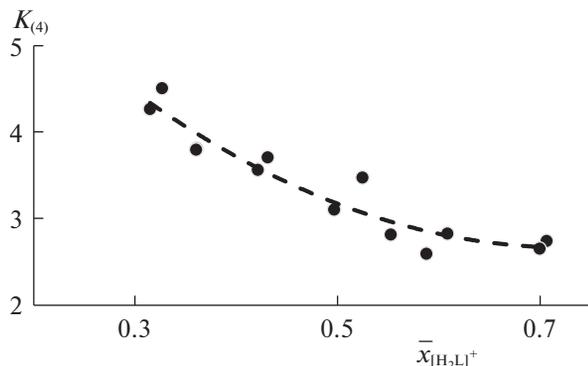


Рис. 3. Зависимость константы равновесия $K_{(4)}$ ионного обмена H^+ на $[\text{H}_2\text{L}]^+$ от эквивалентной доли катиона $[\text{H}_2\text{L}]^+$ в КУ-2 при 298 К.

нентов в полимере $\bar{x}_{[\text{H}_2\text{L}]^+}$, $\bar{x}_{[\text{FeL}]^{2+}}$, $\bar{x}_{[\text{FeOH}]^{2+}}$ по уравнениям:

$$\bar{x}_{[\text{H}_2\text{L}]^+} = \frac{K_{(2)}K_{(4)}\bar{C}_\text{H}C_{\text{HL}}}{E}, \quad (9)$$

$$\bar{x}_{[\text{FeL}]^{2+}} = \frac{2K_{(5)}K_{(7)}C_\text{L}}{K_{(2)}K_{(4)}C_{\text{HL}}\bar{C}_\text{H}/\bar{C}_\text{Fe} + 2K_{(5)}K_{(7)}C_\text{L} + 2K_{(8)}C_{\text{OH}}}, \quad (10)$$

$$\bar{x}_{[\text{FeOH}]^{2+}} = \frac{2K_{(8)}C_{\text{OH}}}{K_{(2)}K_{(4)}C_{\text{HL}}\bar{C}_\text{H}/\bar{C}_\text{Fe} + 2K_{(5)}K_{(7)}C_\text{L} + 2K_{(8)}C_{\text{OH}}}. \quad (11)$$

Здесь C_i и \bar{C}_i – концентрация компонента i в растворе и полимере соответственно, моль/л.

На рис. 4 представлены зависимости эквивалентной доли в полимере компонентов, содержащих пиридин-3-карбоновую кислоту, от концентрации различных форм кислоты в водном растворе, рассчитанные с использованием значений констант равновесий, приведенных в табл. 1. Как видно, расчетные и экспериментальные данные практически совпадают. Это подтверждает правильность выбора реакций (1)–(8) и значений констант (табл. 1) для описания состояния термодинамического равновесия в многокомпонентной гетерофазной системе, содержащей КУ-2 и водный раствор смеси пиридин-3-карбоновой кислоты с хлоридом железа (III). Поэтому по константам равновесий комплексообразования, лигандной сорбции и ионного обмена, приведенным в табл. 1, можно провести расчет равновесного состава раствора, необходимого для получения сульфокатионита КУ-2 с заданным противоионным составом. Например, можно рассчитать состав равновесного раствора, позволяющего получить сульфокатионит КУ-2, в котором вся обменная емкость будет занята комплексами пири-

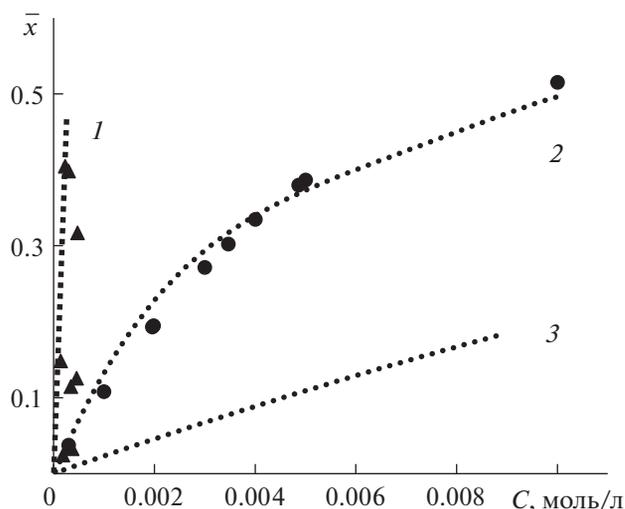


Рис. 4. Зависимости эквивалентной доли соединений пиридин-3-карбоновой кислоты в КУ-2 от молярности различных форм кислоты в водном растворе: эквивалентная доля комплексов $[\text{FeL}]^{2+}$ в полимере от молярности анионов пиридин-3-карбоновой кислоты L^- в растворе (1); суммарная доля пиридин-3-карбоновой кислоты в полимере от ее суммарной молярности в растворе (2); эквивалентная доля катионов пиридин-3-карбоновой кислоты $[\text{H}_2\text{L}]^+$ в полимере от молярности молекул HL в растворе (3). Кривые – расчет по константам равновесия (уравнения (9), (10)), маркеры – эксперимент.

дин-3-карбоновой кислоты с железом ($[\text{FeL}]^{2+}$), т.е. сумма эквивалентных долей остальных компонентов (\bar{x}_{H^+} , $\bar{x}_{\text{Fe}^{3+}}$, $\bar{x}_{[\text{FeOH}]^{2+}}$ и $\bar{x}_{[\text{H}_2\text{L}]^+}$) будет стремиться к нулю, а соотношение металл/кислота в полимере будет равно 1 : 1. Согласно расчетам по уравнениям (9)–(11), полимер, содержащий в качестве противоионов только комплекс $[\text{FeL}]^{2+}$ ($\bar{x}_{[\text{FeL}]^{2+}} \rightarrow 1$), может быть получен из Н- и Fe(III)-форм КУ-2, приведенных в равновесие с растворами, имеющими соотношение молярностей катионов $\text{H}^+ : [\text{H}_2\text{L}]^+ : \text{Fe}^{3+} : [\text{FeL}]^{2+}$, равное 1 : 1 : 0.16 : 0.1. Вычисления по программе HySS 2009 показывают, что этим требованием удовлетворяет водный раствор 0.02 М пиридин-3-карбоновой кислоты и 0.003 М железа (III) при pH 2.0.

Для экспериментального подтверждения правильности выполненных расчетов катионит КУ-2 в исходных Н- или Fe(III)-формах поместили в ионообменные колонки и привели в равновесие с водными растворами расчетного состава. Анализ равновесного распределения пиридин-3-карбоновой кислоты и железа (III) между водным раствором и сульфокатионитом КУ-2 (табл. 2) показывает, что независимо от исходной противоионной формы в катионите, приведенном в равновесие с водным раствором, имеющими соотношение молярностей катионов $\text{H}^+ : [\text{H}_2\text{L}]^+ :$

Таблица 2. Равновесные составы раствора и сульфокатионита КУ-2, содержащего комплекс пиридин-3-карбоновой кислоты (HL) и железа (III) (ϵ – полная емкость колонки)

КУ-2	ϵ , мэкв	Равновесный раствор			Содержание в полимере		
		[HL], моль/л	[Fe(III)], моль/л	pH	[Fe(III)], ммоль	[HL], ммоль	[Me]/[A]
H-форма	4.0	0.02	0.00305	2.05	2.00	2.05	0.98
Fe(III)-форма	4.0	0.02	0.0028	2.06	1.97	2.08	0.95

Таблица 3. Волновые числа полос поглощения в фурье-ИК-спектрах пиридин-3-карбоновой кислоты (HL), ее натриевой соли (NaL) и сульфокатионита КУ-2 в различных противоионных формах в диапазоне 1800–1000 cm^{-1}

HL	NaL	КУ-2 в противоионной форме				Отнесение
		H^+	$[\text{H}_2\text{L}]^+$	Fe^{3+}	$[\text{FeL}]^{2+}$	
1712 s	–	–	1728 s	–	–	$\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$ - группы COOH [21–23]
–	1613 s	–	–	–	1640 s	$\nu_{\text{st as}}(\text{COO}^-)$ [24, 25]
1596 s	1558 s	–	1602 w	–	1597 s	колебания пиридинового кольца [24]
1416 s	1407 s	–	1411 s	–	1421 s	$\nu_{\text{st sy}}(\text{COO}^-)$ [24, 26]
–	–	1212 s	1212 s	–	1214 s	колебания в сульфокатионите на полистирол-дивинилбензольной матрице [27]
–	–	1150 s	1160 s	1148 s	1153 s	
–	–	1125 s	1125 s	1125 s	1125 s	
–	–	1033 s	1033 s	1034 s	1033 s	
–	–	1006 s	1006 s	1006 s	1006 s	

Обозначения: s – сильная полоса, w – слабая полоса, st – валентные колебания, as – асимметричные колебания, sy – симметричные колебания.

: $\text{Fe}^{3+} : [\text{FeL}]^{2+}$, равное 1 : 1 : 0.16 : 0.1, все обменные центры заняты двухзарядным комплексом пиридин-3-карбоновой кислоты с железом. Содержание комплекса $[\text{FeL}]^{2+}$ в сульфокатионите КУ-2 составляет 44.5% от массы полимера.

В табл. 3 представлено отнесение полос в Фурье-ИК-спектре образца сульфокатионита КУ-2 в $[\text{FeL}]^{2+}$ -форме. Как видно, в спектрах КУ-2 (независимо от типа противоиона) интенсивные полосы в области 1000–1200 cm^{-1} отвечают колебаниям в сульфокатионите на полистирол-дивинилбензольной матрице.

В спектрах всех соединений, содержащих пиридин-3-карбоновую кислоту, присутствуют полосы в диапазоне 1407–1421 cm^{-1} ($\nu_{\text{st sy}} \text{COO}^-$) и около 1600 cm^{-1} (колебания пиридинового кольца). Интенсивная полоса 1712 cm^{-1} в спектре пиридин-3-карбоновой кислоты HL, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы COOH , смещается до значения 1728 cm^{-1} в спектре КУ-2, содержащем катионы протонированной пиридин-3-карбоновой кислоты $[\text{H}_2\text{L}]^+$. Эта полоса исчезает в спектре полимера в $[\text{FeL}]^{2+}$ -форме. В спектре кристаллической натриевой соли пиридин-3-карбоновой кислоты (NaL) отсутствует полоса 1712 cm^{-1} , но содержится интенсивная по-

лоса 1613 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям COO^- . В спектре полимера, содержащем в качестве противоионов комплексы железа с анионами пиридин-3-карбоновой кислоты ($[\text{FeL}]^{2+}$), полоса $\nu_{\text{st as}}(\text{COO}^-)$ смещается до значения 1640 cm^{-1} . Фурье-ИК-спектры показывают, что в полимерной фазе анионы (L^-) координируются с катионами Fe^{3+} через карбоксилатные атомы кислорода, образуя комплексные катионы $[\text{FeL}]^{2+}$.

Таким образом, из данных материального баланса сорбционных процессов и Фурье-ИК-спектроскопии следует, что в фазе сульфокатионита анионы пиридин-3-карбоновой кислоты с Fe^{3+} образуют комплексы состава 1 : 1. Найденные значения констант равновесия ионного обмена и лигандной сорбции с участием пиридин-3-карбоновой кислоты, сульфокатионита КУ-2, протонов и катионов железа (III) позволяют рассчитывать равновесный состав раствора, необходимого для заполнения сульфокатионита КУ-2 заданным противоионным составом. Возможность получения сульфокатионита КУ-2, содержащего иммобилизованные комплексы пиридин-3-карбоновой кислоты и железа до 45% от массы полимера, на наш взгляд, представляет фи-

зико-химическую основу создания таргетных биологически активных препаратов пролонгированного действия на основе пиридин-3-карбонистой кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (проект № АААА-А17-117041910146-5) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith K.E., Callahan M.P., Gerakines P.A. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 136. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.04.001>
2. *McMurtry B.M., Turner A.M., Saito S.E. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 472. P. 173. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.03.010>
3. *Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтшулер О.Г. и др.* // *Журн. прикладной химии.* 2019. Т. 92. № 4. С. 484. <https://doi.org/10.1134/S004446181904008X>
4. *Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O. et al.* // *ADMET and DMPK.* 2019. V. 7. № 1. P. 76. <https://doi.org/10.5599/admet.626>
5. *Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Остапова Е.В. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 7. С. 1177.
6. *Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтшулер О.Г.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 4. С. 579. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040034>
7. *Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Малышенко Н.В., Альтшулер О.Г.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 10. С. 1854.
8. *Куранова Н.Н., Чеснокова Н.А., Гущина А.С., Граждан К.В., Шарнин В.А.* // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 10. С. 1496. <https://doi.org/10.31857/S0044453720100179>
9. *Kumar M., Yadav K.A.* // *Spectrochimica Acta Part A.* 2011. V. 79. P. 1316. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.04.062>
10. *Ерина О.В., Хохлов В.Ю., Бутырская Е.В., Нечаева Л.С.* // *Журн. общ. химии.* 2013. Т. 83. № 3. С. 379.
11. *Lal A., Shukla N., Singh D.K.* // *J. Chem. Pharm. Res.* 2015. V. 7. № 9. P. 590.
12. *Fei H., Lin Y.* // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2016. V. 481. P. 256. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.056>
13. *Marsh J.L., Wayman A.E., Smiddy N.M. et al.* // *Langmuir.* 2017. V. 33. № 46. P. 13224. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03338>
14. *Shaikh Abdul Rahim, Sayyed Hussain, Mazahar Farooqu* // *Int. J. Chem. Sci.* V. 12. № 4. 2014. P. 1299.
15. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Ч. 1. 264 с.
16. *The International Pharmacopoeia, Fifth Edition.* <http://apps.who.int/phint/en/p/docf>
17. *HySS 2009. Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Leeds (UK), Universita di Firenze, Firenze (Italy), 2009.* <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm>
18. *Rajhi Aisha Y., Ju Yi-Hsu, Angkawijaya Artik E. et al.* // *J. Solution Chem.* 2013. V. 42. P. 2409.
19. *The IUPAC Stability Constants Database.* <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>
20. *El-Dessouky M.A., El-Ezaby M.S., Shuaib N.M.* // *Inorganica Chimica Acta.* 1980. V. 46. P. 7. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84161-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84161-4)
21. *Fazary Ahmed E., Ju Yi-Hsu, Rajhi Aisha Q. et al.* // *Open Chem.* 2016. V. 14. P. 287. <https://doi.org/10.1515/chem-2016-0028>
22. *Lal A., Shukla N., Singh V.B. et al.* // *J. Chem. Pharm. Res.* 2016. V. 8. № 4. P. 136.
23. *Singh Priyanka, Singh N.P., Yadav R.A.* // *J. Chem. Pharm. Res.* 2011. V. 3. № 1. P. 737.
24. *Morsy A.M. Abu-Youssef* // *Polyhedron.* 2005. V. 24. № 14. P. 1829. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.05.026>
25. *Абрамова Л.П., Альтшулер О.Г., Малышенко Н.В. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2015. Т. 23. № 2. P. 151.
26. *Taqa A.A., Al-Kassar I.A., Iyoob Sh. A.* // *Intern. J. for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET).* 2014. V. 2. № XI. P. 350. <https://www.ijraset.com/files/serve.php?FID=1311>
27. *Free Online Spectral Library from Bio-Rad.* <https://spectrabase.com/compound/7SSYqD9hehI>

РОЛЬ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ФОСФАТА В ФОТОГЕНЕРАЦИИ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРОИЗВОДНЫХ
АДЕНИНА ПРИ 77 К

© 2021 г. Т. А. Лозинова^{a,*}, А. В. Лобанов^{b,c}, **Е. Н. Дегтярев^{a,b}**, О. Н. Бржевская^a, А. В. Ландер^d

^a Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

^b Российская академия наук, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

^c Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва, Россия

^d Российская академия наук, Институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики, Москва, Россия

*e-mail: taloz@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 14.12.2020 г.

Выполнено сравнительное исследование влияния неорганического фосфата (P_i) на образование пероксида водорода в водных растворах 2×10^{-4} М производных аденина (АХ) – аденина, аденозина и аденозин-5'-дифосфата, облученных при 77 К ближним УФ в диапазонах длин волн $\lambda = 260\text{--}400$ и $290\text{--}460$ нм. Установлено, что выход H_2O_2 в облученных образцах увеличивается при добавлении 5×10^{-4} М P_i ; выход H_2O_2 , как правило, возрастает в присутствии NaCl; 10-кратное увеличение $[P_i]$ приводит лишь к умеренному возрастанию $[H_2O_2]$. Показано, что влияние облучения на выход H_2O_2 зависит как от АХ, так и от соотношения $[NaCl]$ и $[P_i]$. Полученные данные сопоставлены с результатами измерений спектров ЭПР облученных растворов перед размораживанием. Обсуждены возможные механизмы фотоинициируемых процессов образования H_2O_2 в исследованных системах.

Ключевые слова: производные аденина, фотолиз, пероксид водорода, ЭПР, пероксильные радикалы, неорганический фосфат

DOI: 10.31857/S0044453721080185

Ранее было показано, что при определенных условиях замораживания водных растворов производных аденина (АХ, где X = Н для аденина (А), X = рибоза для аденозина (Ado), X = рибозо-5'-дифосфат для аденозин-5'-дифосфата (ADP)) под действием облучения ближним УФ при 77 К происходит довольно интенсивное образование пероксида водорода (H_2O_2), определяемое при размораживании образцов [1–6]. Облучение в тех же условиях растворов тимина и производных других оснований нуклеиновых кислот (исследовали гуанозин-5'-монофосфат и цитидин) практически не приводит к образованию H_2O_2 [1, 2]. Таким образом, вероятно, что среди производных различных оснований нуклеиновых кислот АХ могут служить основными фотоиндуцируемыми источниками образования H_2O_2 .

В цитированных работах было рассмотрено влияние на выход H_2O_2 состава среды и условий облучения. На основании сопоставления результатов с оценками общего количества парамагнит-

ных продуктов в облученных образцах при 77 К, полученных методом ЭПР, а также состава сигналов ЭПР (определяемого путем их компьютерного моделирования), был сделан вывод о существовании двух различных путей фотоиндуцируемого образования H_2O_2 в замороженных растворах АХ. Путь I преимущественно реализуется при относительно высоком содержании АХ (1×10^{-3} М) в растворах АХ + 0.1 М NaCl и, соответственно, относительно высоких интенсивностях суммарных сигналов ЭПР, регистрируемых в области $g \approx 2.00$ (сигналы S). Интегральная интенсивность сигналов S (Int_S) в этих случаях и относительное содержание в них сигналов пероксильных радикалов $O_2^{\bullet -}$ и HO_2^{\bullet} достаточно велико. (Высокая доля данных пероксильных радикалов в фотоиндуцируемых в наших системах суммарных сигналах ЭПР при 77 К была показана ранее [7].) Предположено, что этот путь, по-видимому, может состоять во взаимодействии радикалов $O_2^{\bullet -}$ и

HO_2^\bullet , с участием воды, возможно, в процессе размораживания образцов [1, 2].

Путь II проявляется при низких Int_5 сигналов ЭПР (низкие концентрации АХ (2×10^{-4} М), отсутствие NaCl, ограничение интенсивности облучения (I_{hv}) и минимальной длины волны возбуждения λ_{min} от ~ 260 до ~ 290 нм). Этот путь приводит к увеличению выхода H_2O_2 при падении Int_5 сигналов ЭПР и, соответственно, без существенного выхода пероксильных радикалов в окружающую среду. Мы предполагаем, что он тесно связан с самоассоциативными свойствами АХ [3–6]. Сопоставление результатов определения выхода H_2O_2 в облученных растворах после размораживания и данных ЭПР в соответствующих облученных растворах при 77 К указывает на существенность и, возможно, предпочтительность этого пути.

В [6] было показано увеличение выхода пероксида водорода в облученных ближним УФ с $\lambda_{\text{min}} \sim 260$ нм при 77 К образцах АХ (2×10^{-4} М) при внесении небольшого количества неорганического фосфата (5×10^{-4} М) в растворы на фоне присутствовавшего в растворах 0.1 М NaCl. Этому увеличению сопутствовало падение Int_5 сигналов ЭПР в облученных растворах, наблюдавшееся при 77 К. В случае Ado подобное влияние фосфата (P_i) показано также при $[\text{P}_i] = 5 \times 10^{-5}$ М. Цель данной работы – более подробное исследование влияния среды и полосы облучения на данный эффект.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали препараты А, Ado и ADP фирмы “Serva”, В качестве неорганического фосфата (P_i) использовали соль $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ класса “extra pure”, остальные реактивы – класса “х.ч.”. Для приготовления растворов применяли воду, очищенную на установке Millipore. Эксперименты выполняли в слабокислой среде (рН 6.6), доведение рН растворов до этой величины производили добавлением HCl и NaOH. В исследованных растворах $[\text{АХ}] = 2 \times 10^{-4}$ М, $[\text{NaCl}]$ 0, 0.05 и 0.1 М.

Образцы замораживали в тefлоновых контейнерах быстрым погружением в жидкий азот (77 К) и освобождали непосредственно перед освещением. Облучение производили ртутной лампой сверхвысокого давления ДРШ-1000 со светофильтрами УФС-5 (стандартное значение 40%-го пропускания в диапазоне 260–400 нм) и ФС-6 (стандартное значение 40%-го пропускания в диапазоне 290–470 нм). Интенсивность освещения I_{hv} ограничивалась до ~ 0.6 от максимальной интенсивности источника облучения при помощи решеток, калиброванных на спектрофотометре, аналогично [3–5]. Это было связано с тем,

что эффективность фотопродукции H_2O_2 (α), определяемая как отношение количества образующегося пероксида $[\text{H}_2\text{O}_2]$ к Int_5 , существенно снижается при увеличении I_{hv} [3, 4].

Образцы облучали при 77 К в кварцевом дюауре. Время облучения составляло 16 мин. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на ЭПР-спектрометре Bruker EMX-8 и, в ряде случаев, – на изготовленном в лаборатории ЭПР-спектрометре (частота 9.5 ГГц), использовавшемся в работах [1–7]. Мощность СВЧ-излучения составляла $W = 200$ мкВт, амплитуда модуляции – 2 Гс. Результаты, полученные на различных приборах, приведены с учетом пересчета на соответствующие параллельные измерения в идентичных образцах, приводившиеся в наших предыдущих работах. Регистрация спектров ЭПР на спектрометре Bruker EMX-8, обладающем более высокой чувствительностью, чем лабораторный ЭПР-спектрометр, позволила приблизительно оценить соотношение интегральных интенсивностей довольно слабых сигналов фотосенсибилизируемых атомов H^\bullet (дублет с расщеплением ~ 507 Гс, обычно не накладывающийся на сигналы S) и сигналов S. Соответствующие измерения выполняли при $W = 10$ мкВт и пересчитывали с учетом соответствующих коэффициентов (табл. 1).

Методика оценки вклада различных компонент в сигналы S, выполнявшаяся на основании построения модельного сигнала, идентична описанной в [7] и применявшейся во всех цитированных выше работах. Основными составляющими (“базисными сигналами”), вносящими вклад в регистрируемые спектры облученных растворов АХ, являются сигналы пероксильных радикалов – O_2^\bullet и HO_2^\bullet , электрондефицитных радикалов аденина A^\bullet ; радикалов рибозы Ri^\bullet в Ado и ADP, локализованных преимущественно на C5’); C8OH-аддуктов аденина – AON^\bullet ; сигналы $\text{Cl}_2^{\bullet-}$; (наблюдаемые в присутствии NaCl в замораживаемых растворах), сигналы стабилизированных в матрице электронов e^- и радикалов NO_2^\bullet (присутствие которых в спектрах обусловлено, по-видимому, вероятными примесями нитратов в компонентах растворов). В присутствии в растворах добавок P_i попытка внесения в базисную систему сигналов фосфатных радикалов и радикалов OH^\bullet , вносящих существенный вклад в анализируемые спектры при более высоких концентрациях реагентов [8], при используемых концентрациях оказалась безуспешной.

После записи спектров ЭПР облученные образцы хранили в течение суток в жидком азоте (77 К) вплоть до определения H_2O_2 . Определение H_2O_2 проводили спектрально-иодометрическим

Таблица 1. Результаты определения H_2O_2 , Int_S и Int_H в спектрах ЭПР образцов АХ, облученных со светофильтром УФС-5, $I_{HV} = 0.6$

Система	[NaCl], М	[P _i], М	А				Адо				ADP		
			[H ₂ O ₂]	Int _S	α	[H•]	[H ₂ O ₂]	Int _S	α	[H•]	[H ₂ O ₂]	Int _S	α
I	0	0	12	62	0.19	10	55	91	0.60	7	—	—	—
			18 [#]	~0 [#]	—	—	65 [#]	41 [#]	1.54 [#]	—	41 [#]	48 [#]	0.85 [#]
II	0.05	0	19	256	0.07	—	130	444	0.29	33	40	380	0.10
III	0.1	0	31	304	0.10	12	190	401	0.47	21	—	—	—
			27 [#]	489 [#]	0.06 [#]	—	109 [#]	409 [#]	0.27 [#]	—	46 [#]	228 [#]	0.20 [#]
			28 ^{##}	469 ^{##}	0.06 ^{##}	—	141 ^{##}	448 ^{##}	0.31 ^{##}	—	41 ^{##}	268 ^{##}	0.15 ^{##}
IV	0	0.0005	32	84	0.38	1	260	75	3.47	4	13	117	0.11
V	0.05	0.0005	49	114	0.43	5	400	230	1.74	—	52	154	0.34
VI	0.1	0.0005	43	146	0.29	10	490	—	—	—	160	138	1.16
			274 ^{##}	122 ^{##}	2.25 ^{##}	—	435 ^{##}	184 ^{##}	2.36 ^{##}	—	158 ^{##}	152 ^{##}	1.04 ^{##}
VII	0	0.005	46	88	0.52	14	305	79	3.86	24	42	428	0.10
VIII	0.05	0.005	44	207	0.21	20	525	278	1.89	27	160	174	0.92
IX	0.1	0.005	39	129	0.30	9	575	308	1.87	30	180	140	1.29

Примечание. Время облучения — 16 мин. Приведены средние значения результатов, полученных в параллельных опытах; α = [H₂O₂], мкМ/Int_S; Int_S, усл. ед.; [H•], усл. ед.; # — данные [4], ## — [6].

методом [9], аналогично выполнявшемуся в цитированных выше работах [1–6]. С этой целью образцы после фотолиза размораживали при комнатной температуре, для чего каждый образец помещали в отдельную пробирку объемом 5 мл. После таяния образцов к ним добавляли 1 мл H_2SO_4 (0.2 М), вытесняли растворенный кислород продувом углекислым газом, после чего смешивали с 2 мл деаэрированного 5%-го водного раствора иодида калия и вновь продували CO_2 . Выделение иода, образующего с избытком иодид-аниона комплексный анион I_3^- , регистрировали методом спектрофотометрии ($\lambda_{\text{max}} = 351$ нм, $\epsilon = 26400$ М⁻¹ см⁻¹). Точность определения концентрации пероксида водорода < 1 мкМ. Параллельно с облученными образцами в каждом из опытов выполняли определение H_2O_2 в контрольных, не облучавшихся образцах, хранившихся то же время при 77 К. Пероксид водорода в этих образцах практически отсутствовал ($[\text{H}_2\text{O}_2] < 1$ мкМ).

Среднеквадратичная ошибка определения H_2O_2 в облученных образцах составляет ~24%; среднеквадратичная ошибка определения Int_S составляет ~33%. Количество параллельных образцов в различных опытах варьировало от 3 до 7.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты определения количества H_2O_2 в размороженных образцах АХ, облученных при 77 К с светофильтрами УФС-5 и ФС-6, приведе-

ны в табл. 1, 2. Там же представлены результаты определения интегральных интенсивностей сигналов ЭПР в этих образцах перед размораживанием (Int_S). Во всех исследованных системах выход H_2O_2 увеличивается при добавлении 5×10^{-4} М P_i в соответствующие растворы как в случае облучения со светофильтром УФС-5, так и при ограничении полосы возбуждения до $\lambda_{\text{min}} \sim 290$ нм (светофильтр ФС-6). В присутствии 0.05 М NaCl максимальное увеличение выхода H_2O_2 при внесении в растворы 5×10^{-4} М P_i наблюдалось в растворах Адо и составляло 3.1–2.8 раза при облучении образцов с указанными светофильтрами, соответственно.

10-кратное увеличение $[\text{P}_i]$ приводит лишь к относительно слабому возрастанию выхода H_2O_2 . (При этом максимальное увеличение выхода H_2O_2 в 3.1–2.1 раза наблюдалось в растворах ADP + 0.05 М NaCl при облучении со светофильтрами УФС-5 и ФС-6, соответственно, что согласуется с высокой оценкой константы ассоциации ADP с P_i [6].)

Необходимо отметить существенное расхождение между результатами влияния P_i при его низком содержании (5×10^{-4} М) на фоне 0.1 М NaCl на выход H_2O_2 при облучении образцов А со светофильтром УФС-5, полученными в [6] и в данной работе. Оценка выхода H_2O_2 в [6] превышает приводимое в этой работе значение в ~7 раз. Наблюдаемые в обеих работах величины Int_S сигналов ЭПР близки. В связи с этим в данных усло-

Таблица 2. Результаты определения H_2O_2 , Int_S и Int_H в спектрах ЭПР образцов АХ, облученных со светофильтром ФС-6, $I_{h\nu} = 0.6$

Система	[NaCl], М	[P _i], М	А				Ado				ADP		
			[H ₂ O ₂]	Int _S	α	Int _H	[H ₂ O ₂]	Int _S	α	Int _H	[H ₂ O ₂]	Int _S	α
I	0	0	9	79	0.11	7	20	42	0.48	—	—	—	—
			25 [#]	~0 [#]	—	—	85 [#]	47 [#]	1.83 [#]	—	52 [#]	~0 [#]	—
II	0.05	0	19	86	0.22	1	110	—	—	—	47	110	0.43
III	0.1	0	23	61	0.38	30	110	159	0.69	10	—	—	—
			34 [#]	80 [#]	0.29 [#]	—	65 [#]	107 [#]	0.61 [#]	—	48 [#]	80 [#]	0.63 [#]
IV	0	0.0005	32	67	0.48	4	190	73	2.60	9	14	65	0.22
V	0.05	0.0005	42	68	0.62	15	305	196	1.56	8	66	83	0.80
VI	0.1	0.0005	31	75	0.41	11	430	—	—	—	180	73	2.47
VII	0	0.005	35	148	0.24	8	255	61	4.18	10	48	108	0.44
VIII	0.05	0.005	28	134	0.21	6	450	220	2.04	16	136	62	2.19
IX	0.1	0.005	52	148	0.35	12	405	111	3.65	15	110	62	1.77

Примечание. Время облучения 16 мин. Приведены средние значения результатов, полученных в параллельных опытах; α = = [H₂O₂], мкМ/ Int_S, условные единицы. # — данные [4].

виях было произведено два независимых эксперимента, средние значения выхода H_2O_2 в которых оказались достаточно близки (47 и 38 мкМ), так же, как и оценки Int_S сигналов ЭПР. Таким образом, результат определения выхода H_2O_2 в растворах А, приведенный в [6], по-видимому, ошибочен (в табл. 1 выделен курсивом). Следует заметить, что приготовление образцов в [6] и в данной работе осуществлялось различными операторами. Представляется вероятным, что результаты экспериментов могут существенно зависеть от процесса приготовления растворов для замораживания — времени нахождения смешанного раствора в жидком состоянии и интенсивности перемешивания как исходного раствора, так и в ходе доведения рН до требуемой величины (рН 6.6). Принципиальная возможность влияния способа приготовления растворов на результаты опытов отмечена в [10].

Наблюдавшееся в [6] снижение Int_S сигналов ЭПР в облученных со светофильтром УФС-5 растворах АХ при добавлении 5×10^{-4} М P_i на фоне 0.1 М NaCl, сопровождающееся увеличением выхода H_2O_2 в растворах при их размораживании, подтверждено в данной работе для 0.05 М NaCl (высокие Int_S). Это, по нашему мнению, может свидетельствовать об определяющей роли пути II в рассматриваемых системах [6]. Однако, данный эффект не всегда заметен при небольших величинах Int_S. Нам представляется, что описанные выше результаты могут объясняться совокупностью четырех факторов.

1. *Влияние процесса замораживания растворов.* Известно, что замораживание водных растворов ароматических органических молекул приводит к

их агрегации [11, 12]. Очевидно, что степень агрегации молекул АХ в замораживаемых растворах должна существенно зависеть от их исходного состояния — состава раствора (содержания относительно “нейтральных” составляющих, в данных экспериментах — присутствия солей NaCl, P_i) и степени возможной самоассоциации основных (фоточувствительных) компонентов. Показано, что в присутствии неорганических солей происходит дезагрегация этих соединений ([11, 12] и ссылки в этих работах). Принципиальное влияние процесса замораживания водных растворов тимина на выход свободных радикалов в случае γ-облучения при 77 К продемонстрировано в [13].

2. *Самоассоциация АХ.* Абсолютные значения констант самоассоциации АХ (K_{sa}^{AX}) в жидких водных растворах, получаемые различными методами и, следовательно, в различных диапазонах [АХ], могут различаться на порядки [14]. Тем не менее, их последовательность для рассматриваемых нами соединений, в достаточной степени согласуется, по крайней мере, в случае образования димерных ассоциатов (K_{sa2}^{AX}). Эта последовательность, по литературным данным, по-видимому, такова: $K_{sa}^{Ado} > K_{sa}^{ADP}$ [15] и $K_{sa2}^{Ado} > K_{sa2}^A$ [16]. (Дополнительные ссылки на литературные данные приведены в [3].)

Последовательность изменения фотопродукции H_2O_2 в растворах АХ при одинаковых условиях облучения (в отсутствие P_i) в целом совпадает с последовательностью изменения констант самоассоциации АХ. Для [АХ] = 2×10^{-4} М в присутствии 0.1 М NaCl выход H_2O_2 снижается в ряду Ado > ADP > А: 0.7–1.3/0.3/0.2 при облучении со

светофильтром УФС-5 и 0.4–0.8/0.3/0.2 при облучении с ФС-6 (Результаты нормированы на среднее значение выхода H_2O_2 в растворах Ado + 0.1 М NaCl, облученных со светофильтром УФС-5, полученное по измерениям в [4–6] и в данной работе (147 мкМ).) При этой же нормировке в отсутствие NaCl выход H_2O_2 в растворах Ado/ADP/A составляет: 0.4/0.3/0.1 и 0.1–0.6/0.4/0.1–0.2 при облучении образцов со светофильтрами УФС-5 и ФС-6, соответственно.

3. *Дезагрегирующее действие солей.* Дезагрегирующее действие ряда солей в замораживаемых водных растворах АХ продемонстрировано в [11, 12] и ссылаха в этих работах. Показано, что в качестве дезагрегирующих агентов соли P_i менее эффективны, чем NaCl [11]. Из АХ наиболее “стойким” по отношению к дезагрегирующим агентам показан нуклеотид (АМР).

4. *Комплексообразование АХ с P_i .* В условиях проведенных в данной работе экспериментов (рН 6.6) в растворах присутствуют преимущественно две ионные формы P_i – $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} ($pK_1 \sim 2.1$, $pK_2 \sim 7.2$ [17]) в соотношении $\sim 4 : 1$. Результаты расчета соотношения различных ионных форм P_i в зависимости от кислотности раствора приведены в [18].

При рН 6.6 в водных растворах преимущественно содержатся только нейтральные формы А и Ado ($pK_1^{A,Ado} \sim 4.2$ – 3.5 и $pK_2^{A,Ado} \sim 9.8$ – 12.5 , соответственно [19]). В случае ADP значение pK_2^{ADP} (депротонирование гетероцикла) лежит в тех же пределах, что и $pK_1^{A,Ado}$; величина pK_1^{ADP} (первичное депротонирование фосфатного фрагмента) лежит в более кислой области. При рН 6.6 в водном растворе преимущественно содержатся формы ADP^{2-} и ADP^{3-} ($pK_3^{ADP} = 7.2$, депротонированные по фосфатным группам [17, 20]). (Дальнейшее депротонирование ADP происходит по рибозной группе ($pK_4^{ADP} > 12.5$), что согласуется с $pK_2^{Ado} \sim 12.5$ [19, 20]).

Возможное комплексообразование АХ с P_i показано в [6] для А и ADP. Однако, этот эффект наблюдался в 0.05 М цитратном буфере (рН 5.6). В отсутствие достаточного количества противоионов (в отсутствие буфера либо NaCl) в растворах ADP, даже при доведении рН растворов ADP + P_i до использовавшейся в предыдущих работах величины (рН 6.6) количества ионов Na^+ , по-видимому, не вполне достаточно для предотвращения отталкивания отрицательно заряженных фосфатных групп ADP и P_i при $[P_i] = 5 \times 10^{-4}$ М. На фоне 0.05 М NaCl увеличение выхода H_2O_2 при $[P_i] = 5 \times 10^{-4}$ М в ряду А : Ado : ADP составляет 2.6–2.2 : 3.1–2.8 : 1.3–1.4 (светофильтры УФС-5–ФС-

6). Десятикратное увеличение $[P_i]$ приводит в этих же условиях к заметному изменению этого соотношения: 0.9–0.7 : 1.3–1.5 : 3.1–2.1 (табл. 1, 2).

Влияние полосы облучения неоднозначно и, по-видимому, зависит как от АХ, так и от соотношения $[NaCl]$ и $[P_i]$ (табл. 1, 2). Показано, что в жидких водных растворах в условиях преимущественного стэкинг-взаимодействия АХ наблюдаются гипохромный эффект в области $\lambda \approx 260$ нм и некоторое возрастание оптического поглощения при $\lambda > 290$ нм [21, 22] (Большее количество ссылок приведено в [4].) Хотя приводимые в цитируемых работах результаты получены на аналогах динуклеотидов [18] и олигомере дезоксиаденозина $(dA)_{20}$ [22], они, по-видимому, вполне применимы к нашим системам, особенно в случае возможного преимущественного образования димерных ассоциатов [16, 23]. Константы самоассоциации ароматических органических молекул заметно возрастают при снижении температуры растворов. В [24] для растворов пурина показано увеличение K_{sa} в ~ 2.7 раза при снижении температуры раствора от 26 до 5°C. Нами наблюдалось в [25] увеличение оптического поглощения в области $\lambda \sim 300$ – 325 нм в водном растворе ADP при его охлаждении до $\sim 4^\circ C$.

В отсутствие P_i в случае Ado на фоне 0.1 М NaCl падение выхода H_2O_2 при облучении образцов со светофильтром ФС-6 по сравнению с результатами облучения со светофильтром УФС-5 практически совпадает с данными [4] ($\sim 40\%$ от выхода при облучении с УФС-5). Падение выхода H_2O_2 при облучении со светофильтрами ФС-6/УФС-5 в присутствии P_i несколько меньше и соизмеримо при $[P_i] = 5 \times 10^{-4}$ и 5×10^{-3} М (12 – 24% от выхода при облучении с УФС-5) вплоть до использования максимальных $[NaCl]$ и $[P_i]$ (табл. 1, 2).

В случае ADP как в отсутствие P_i , так и при низкой концентрации P_i наблюдается превышение выхода H_2O_2 при облучении со светофильтром ФС-6 по сравнению с результатами облучения со светофильтром УФС-5. Это качественно совпадает с результатами [4]. Однако при $[P_i] = 5 \times 10^{-3}$ М в присутствии NaCl наблюдается, наоборот, значительное падение выхода H_2O_2 при облучении со светофильтром ФС-6 по сравнению с результатами облучения со светофильтром УФС-5 (табл. 1, 2), достигающее 39% при максимальной величине $[NaCl]$. Таким образом, в этом случае, по-видимому, могут играть существенную роль вторичные взаимодействия между фотоиницируемым интермедиатами.

Результаты оценки относительного содержания различных компонент сигналов S в растворах Ado и ADP (одинаковые компоненты, используемые при моделировании спектров ЭПР) приведены в табл. 3, 4. Во всех доступных для сравнения в

Таблица 3. Результаты анализа спектров ЭПР и определения концентрации H_2O_2 в образцах Ado | ADP, облученных со светофильтром УФС-5, $I_{hv} = 0.6$, время облучения 16 мин, Per – суммарное относительное содержание пероксильных радикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$ и HO_2^{\cdot}

Система	[NaCl], М	[P _i], М	Per	A [•]	Ri [•]	АОН [•]	Cl ₂ ^{•-}	Int _S	[H ₂ O ₂], мкМ
I	0	0	0.24 –	0.23 –	0.27 –	0.15 –	– –	91 –	55 –
II	0.05	0	0.52 0.45	0.19 0.03	0.10 0.38	0.11 0.07	0.03 0.07	444 380	130 40
III	0.1	0	0.54 –	0.18 –	0.13 –	0.07 –	0.04 –	401 –	190 –
IV	0	0.0005	0.42 0.45	0.25 0.03	0.03 0.38	0.02 0.09	– –	75 117	260 13
V	0.05	0.0005	0.63 0.57	0.26 0.15	0.00 0.14	0.02 0.00	0.02 0.07	230 154	400 52
VI	0.1	0.0005	– 0.45	– 0.16	– 0.12	– 0.12	– 0.06	– 138	490 160
VII	0	0.005	0.28 0.46	0.19 0.00	0.18 0.31	0.15 0.09	– –	79 428	305 42
VIII	0.05	0.005	0.44 0.31	0.05 0.00	0.22 0.33	0.08 0.07	0.03 0.14	278 174	525 160
IX	0.1	0.005	0.45 0.51	0.04 0.00	0.22 0.19	0.06 0.06	0.08 0.02	308 140	575 180

Таблица 4. Результаты анализа спектров ЭПР и определения концентрации H_2O_2 в образцах Ado | ADP, облученных со светофильтром ФС-6, $I_{hv} = 0.6$

Система	[NaCl], М	[P _i], М	Per	A [•]	Ri [•]	АОН [•]	Cl ₂ ^{•-}	Int _S	H ₂ O ₂
I	0	0	0.54 –	0.14 –	0.15 –	0.12 –	–	42 –	20 –
II	0.05	0	– 0.54	– 0.26	– 0.00	– 0.11	– 0.03	– 110	110 47
III	0.1	0	0.45 –	0.06 –	0.14 –	0.16 –	0.09 –	159 –	110 –
IV	0	0.0005	0.33 0.50	0.03 0.07	0.38 0.28	0.09 0.09	–	73 65	190 14
V	0.05	0.0005	0.48 0.66	0.12 0.16	0.24 0.04	0.01 0.00	0.02 0.05	196 83	305 66
VI	0.1	0.0005	– 0.51	– 0.00	– 0.28	– 0.00	– 0.09	– 73	430 180
VII	0	0.005	0.24 0.46	0.16 0.00	0.03 0.29	0.23 0.08	–	61 108	255 48
VIII	0.05	0.005	0.64 0.39	0.00 0.14	0.00 0.05	0.00 0.25	0.02 0.00	220 62	450 136
IX	0.1	0.005	0.43 0.39	0.05 0.04	0.13 0.17	0.10 0.10	0.08 0.05	111 62	405 110

Примечание. Время облучения 16 мин. Приведены средние значения результатов, полученных в параллельных опытах; Per – суммарное относительное содержание пероксильных радикалов $\text{O}_2^{\cdot-}$ и HO_2^{\cdot} .

данной работе случаях отношение содержания компонент A[•] к Ri[•] при облучении образцов со светофильтром УФС-5 оказывается существенно ниже в растворах ADP, чем в соответствующих растворах Ado. Этот эффект, по-видимому, отсутствует в растворах, облученных со светофильтром ФС-6.

В растворах ADP (но не Ado) в ряде случаев наблюдается увеличение выхода H_2O_2 при облучении со светофильтром ФС-6 по сравнению с результатами облучения образцов со светофильтром УФС-5 (табл. 3, 4, системы II, IV, V, VI, VII). Хотя причины наблюдаемого различия не выяснились, можно предполагать определяющую роль в нем фотоиндуцируемого поглощения первичных интермедиатов наблюдаемых фотопроецессов.

Оценки коэффициентов экстинкции свободных радикалов, фиксируемых методом ЭПР при 77 К и их возможных предшественников (по литературным данным), приведены в [4]. В присутствии NaCl наибольшими коэффициентами экстинкции (ϵ) в области $280 \geq \lambda \leq 300$ нм обладают свободные радикалы Cl[•] и Cl₂^{•-}, фиксируемые при 77 К методом ЭПР в наших работах ($\epsilon \sim 3000$ и $\sim 1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, соответственно, при $\lambda = 280$ нм). Оптическое поглощение радикалов Cl₂^{•-} увеличивается при $\lambda > 300$ нм, поглощение Cl[•] падает. Следует отметить также возможность поглощения света в области $\lambda \sim 280$ нм в замороженных водных растворах первоначально образующимися свободными радикалами ОН[•], не связанными

или слабо связанными водородными связями с молекулами воды [26].

Оптическое поглощение других свободных радикалов, обусловленных образованием Cl^\bullet и Cl_2^\bullet , и возможных интермедиатных радикалов ClOH^\bullet [27] увеличивается при $\lambda > 310$ нм (ссылки в [4]). Максимальное поглощение этих радикалов наблюдается в области $\lambda \sim 350$ нм, включающей интенсивную линию излучения ртутной лампы при $\lambda \sim 366$ нм и пропускаемой обоими использовавшимися светофильтрами. В доступных для сравнения случаях при облучении со светофильтром УФС-5 относительное содержание радикалов Cl_2^\bullet в растворах ADP несколько выше, чем в растворах Ado, за исключением системы с максимальным содержанием P_i и NaCl (табл. 3).

Ряд реакций, провоцируемых образованием радикалов Cl^\bullet в водных растворах при комнатных температурах (по литературным данным), а также, вероятно, при отжиге облученных при 77 К образцов (использованном в [1]), приведен в цитируемой работе. В частности, распад возможных интермедиатных радикалов ClOH^\bullet может приводить к образованию радикалов OH^\bullet и тем самым влиять на выход H_2O_2 . Неизвестно, однако, в какой мере приведенные в [1] реакции, тем более под действием дополнительного облучения, могут осуществляться при 77 К.

Столь же направленные различия в выходах H_2O_2 в растворах Ado и ADP при облучении со светофильтрами УФС-5 и ФС-6, по-видимому, существуют и в растворах, не содержащих NaCl (системы IV, VII). Можно предположить, что эти различия связаны с отмеченным выше возможным оптическим поглощением свободных радикалов OH^\bullet , не связанных или слабо связанных с молекулами H_2O , в области $\lambda \sim 280$ нм [26].

Следует отметить, что образование H_2O_2 , как под действием видимого света, так и под действием инфракрасного облучения в полосах поглощения растворенного в воде O_2 наблюдалось в отсутствие фотосенсибилизаторов в воде при комнатной температуре [28]. Используя светофильтры (УФС-5, ФС-6) пропускают свет с $\lambda > 700$ нм, что не позволяет полностью исключать из рассмотрения возможность предполагаемых в этой работе процессов, обусловленных образованием $^1\text{O}_2$. Однако, выход H_2O_2 в отсутствие фотосенсибилизаторов в этой работе при лазерном облучении с $\lambda \approx 633$ нм и даже с $\lambda \approx 1260$ нм не превышает 20 нМ, что вообще значительно ниже чувствительности использовавшегося нами метода определения [H_2O_2].

Приведенные результаты, полученные в отсутствие в замораживаемых растворах P_i либо при низкой концентрации P_i , подтверждают ранее сделанный вывод о существенности пути II в рассматриваемых процессах. Введение небольших количеств P_i (до 5×10^{-5} М в случае Ado [6]), таким образом, существенно влияет на состояние растворов АХ перед замораживанием, и *микроструктура водных растворов, по-видимому, — основная фактор, влияющий на фотопродукцию H_2O_2 в наших системах.*

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хотя основным механизмом ассоциации АХ предполагается стэкинг-взаимодействие мономеров [14–16, 21, 22], отмечается существенность физико-химических факторов среды (рН, состав растворов, присутствие ионов металлов, диапазоны исследуемых концентраций АХ и добавок) [15, 23]. Перечисленные факторы влияют на конформацию мономеров, связывание их (в том числе, посредством водородных связей) с соседними молекулами, включая, безусловно, и молекулы растворителя. В случае полимеров эта конфигурация “оказывает решающее влияние на конформацию, которую принимает макромолекула при заданных физических условиях и которая, в свою очередь, связана с надмолекулярной структурой” [29].

Известно существование в водных растворах кластеров (наноассоциатов [30]). Ссылки на существование различных типов кластерных структур (от димерных до октамерных и более высоких порядков) приведены в [31, 32]. В замороженных водных растворах доминируют гексамерные кластеры в различных конформациях.

Размеры наноассоциатов воды в жидких водных растворах варьируются от 1–10 нм до 200 [33] и даже тысяч нм [30] в зависимости от состава растворов. Их структура существенно зависит от растворенных веществ, в том числе — NaCl [30, 33]. Возможное влияние биомолекул на структуру водных кластеров отмечалось ранее (например, в [34]). В образовании водных кластеров определяющую роль, по-видимому, играет способность молекул воды образовывать водородные связи с соседними молекулами [33]. Протоны, участвующие в образовании водородных связей, расположены между двумя атомами О (собственной и соседней молекул H_2O). Водородная связь между атомами Н и О носит отчасти ковалентный характер (10%, [35]). Состояние, когда протон оказывается приближенным к соседнему атому кислорода, типично для границ раздела (вода–газ, вода–твердое тело) [32]. Представляется вероятным, что поверхность ассоциатов АХ также можно рассматривать как некую *поверхность раздела.*

В [36] (и ссылок в этой работе) продемонстрировано, что поверхность льда может быть как источником, так и стоком ориентационных дефектов Бьеррума [37]. Кроме того, она способна аккумулировать возможные ионные дефекты структуры льда — как гидрониум-, так и гидроксид-ионы [36]. В [38] сделано заключение, что, несмотря на расхождение экспериментальных результатов с теоретическими оценками, при $\text{pH} > 3$ суммарный заряд поверхности воды на границе с воздухом отрицателен. Предполагается, что структура поверхностного слоя воды / льда оказывает существенное влияние на протекание в них химических реакций вследствие зависимости от нее энергетических характеристик идентичных молекул, находящихся в этом слое [36].

Необходимо заметить, что все указанные в [36] особенности поверхностного слоя льда проявляются при температурах в диапазоне $\sim 110\text{--}150$ К. Однако, как при приготовлении исследовавшихся образцов, так и при их размораживании после облучения, данный температурный интервал неизбежно проходит.

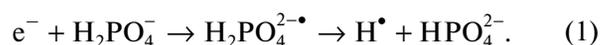
Особенность поверхностного слоя воды и ассоциатов АХ, по-видимому, может играть важную роль в фотопродукции H_2O_2 в замороженных водных растворах. Расстояние между стэкинг-ассоциированными молекулами АХ (~ 3.4 Å [20]) позволяет, в принципе, внедрение в них одномолекулярного слоя H_2O (размер молекулы $\text{H}_2\text{O} \sim 3$ Å), а также — молекул O_2 (размер ~ 3 Å [39]). В присутствии NaCl это допускает возможность внедрения в ассоциаты ионов Na^+ (размер ионного радиуса ~ 1 Å) однако не позволяет внедрения ионов Cl^- (размер ионного радиуса ~ 1.8 Å) [40]. В то же время в [36] показано, что ионы Na^+ имеют тенденцию к проникновению внутрь замораживаемого раствора, тогда как ионы Cl^- , напротив, склонны оставаться на границе. Таким образом, в присутствии NaCl возможность зарядового различия между пограничным слоем АХ и внешней водной средой достаточно неопределенна.

В [41] приведены результаты анализа изменения редокс-потенциала жидкой воды под действием УФ-облучения, влияния растворенных в воде газов и влияния длительного времени хранения образцов после облучения. Показано, что присутствие растворенных газов в воде и сильно разбавленных водных средах может существенно влиять на свойства растворов, а структурная и динамическая упорядоченность системы растет со временем, прошедшим после облучения жидких образцов.

Первоначальный продукт реакций, образующийся под действием УФ-облучения — атомы H^\bullet [41], наблюдался методом ЭПР при 77 К в присутствии P_i (0.5 М, pH 4.5) [42]. Значительно боль-

шая интенсивность сигналов H^\bullet показана в присутствии фотоиндуцируемого донора электрона (e^-) триптофана (Trp), $\lambda > 240$ нм и возможных “промежуточных” акцепторов e^- , включая ионы фосфата [43, 44]. При pH 5.0, $[\text{Trp}] = 5 \times 10^{-4}$ М, и $[\text{KNO}_3]$ (конечный акцептор e^-) = 0.01 М показана практически линейная зависимость увеличения выхода H^\bullet и продукта восстановления конечного акцептора — радикалов NO_2^\bullet от $[\text{P}_i]$ [42]. Константа скорости взаимодействия e^- с ионами NO_3^- в жидких водных растворах составляет $k > 9 \times 10^9$ $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$ [45]. Взаимодействие e^- с ионами NO_3^- приводит к разнообразным процессам, однако, преимущественно не приводящим к образованию H^\bullet [46].

Таким образом, вероятно, что увеличение выхода H^\bullet в рассматриваемой системе обусловлено, в основном, взаимодействием фотоиндуцируемого электрона с ионами P_i :



Для взаимодействия e^- с ионами PO_4^- $k = 2.8 \times 10^6$ $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$ [47]. Ориентируясь на возможное состояние реагентов в жидких водных растворах, можно предполагать, что при $[\text{P}_i] = 0.5$ М скорость взаимодействия e^- с ионами NO_3^- превышает скорость его взаимодействия с ионами H_2PO_4^- (реакция (1)) в ~ 64 раза.

Среднее расстояние между фотоактивируемым донором e^- (Trp) и молекулами акцептора H_2PO_4^- при его концентрациях 0.05–0.5 М составляет от ~ 16 до 7.5 Å, что значительно меньше возможных средних расстояний между фотоиндуцируемым донором e^- АХ и этим акцептором в наших работах. При $[\text{P}_i] = 5 \times 10^{-4}$ М среднее расстояние между молекулами АХ и молекулами P_i составляет ~ 75 Å. В данной работе при такой концентрации P_i показано увеличение фотопродукции H_2O_2 в 2.7 раза в растворах А и в 4.7 раза в растворах Ado по сравнению с растворами, не содержащими добавок P_i (при облучении со светофильтром УФС-5, табл. 1).

В присутствии более слабого конкурирующего реагента, взаимодействующего с фотоиндуцируемым e^- (0.1 М NaCl ; $k < 10^6$ $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$ [48]) увеличение выхода H_2O_2 при включении в растворы P_i снижается. В этой работе при добавлении в растворы 5×10^{-4} М P_i наблюдаемое увеличение выхода H_2O_2 составляет для А — в 1.4 раза, для Ado — в 2.6 раза. В [6] для Ado показано увеличение выхода H_2O_2 на фоне 0.1 М NaCl в присутствии

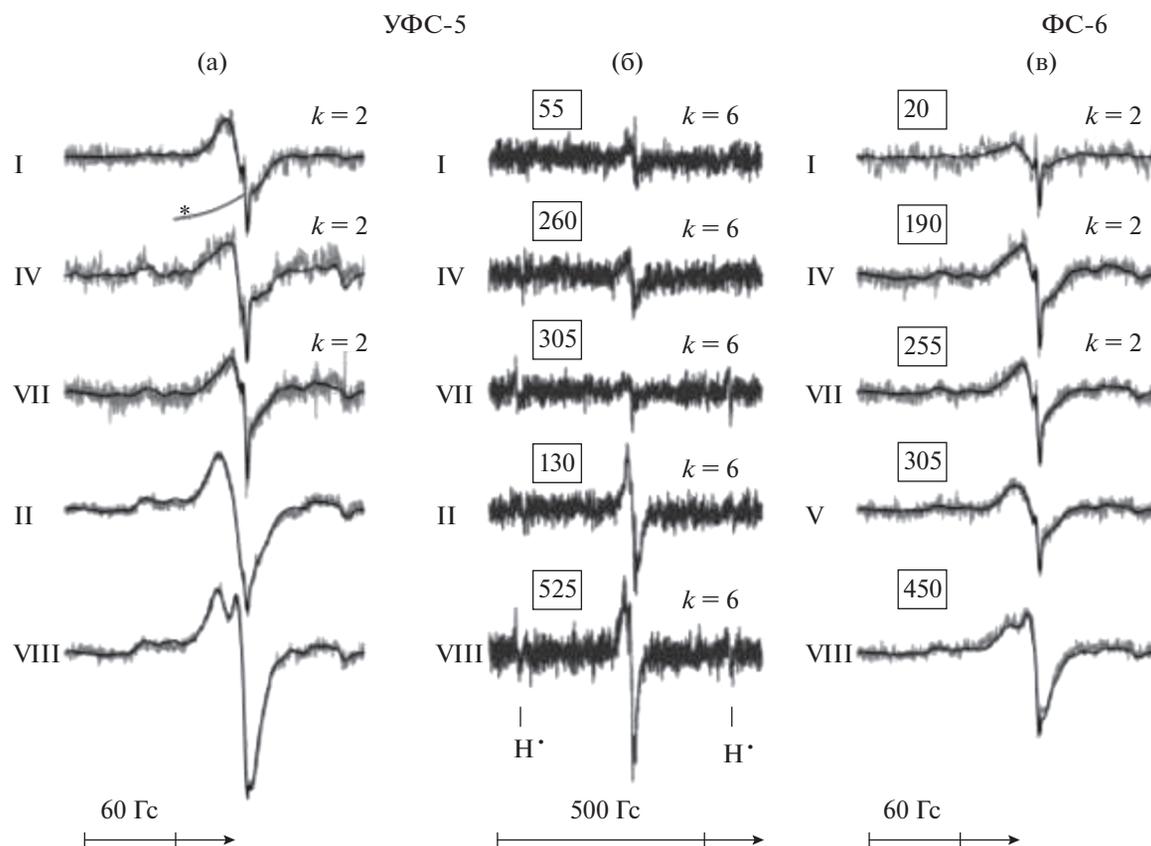


Рис. 1. Примеры спектров ЭПР, регистрируемых при 77 К в облученных растворах Ado (2×10^{-4} М), $I_{h\nu} = 0.6$, $t_{h\nu} = 16$ мин; а – светофильтр УФС-5, $W = 200$ мкВт, б – то же при $W = 10$ мкВт, в – спектры ЭПР, регистрируемые при $W = 200$ мкВт в образцах, облученных со светофильтром ФС-6. На рис. (а) и (в) экспериментальные спектры ЭПР – серые линии, модельные – обычно накладывающиеся на них тонкие черные линии. Слева римскими цифрами показаны номера систем, соответствующие табл. 1–4. В квадратных рамках – выход H_2O_2 в мкМ в соответствующих системах; (*) – сигнал дьюара, в спектрах (б), зарегистрированных при низкой мощности W , этот сигнал удален вычитанием; в моделировавшихся спектрах включен в систему базисных сигналов.

5×10^{-5} М P_i (в 2.3 раза). В этом случае среднее расстояние между молекулами Ado и P_i может составлять уже ~ 160 Å.

Таким образом, существуют основания для предположения о том, что наблюдаемое нами увеличение выхода H_2O_2 при внесении в замораживаемые растворы АХ неорганического фосфата в умеренных концентрациях ($[P_i] = 5 \times 10^{-4}$ М и ниже) связано в значительной степени с изменением структуры замораживаемых водных растворов. Изменение кластерной структуры водных растворов в присутствии P_i и, вероятно, возможное изменение состояния поверхностного слоя как на границах растворителя с агрегатами АХ, так и, возможно, с “внутриагрегатными” слоями растворителя, предположенное в [6], по-видимому, могут играть значительную роль в увеличении фотопродукции H_2O_2 в наших системах в присутствии различных добавок.

Ранее отмечалось, что в ряде случаев выход пероксида водорода в рассматривавшихся системах может заметно превосходить растворимость O_2 в водных и водно-солевых системах [6] и ссылки в этой работе. Это может, в частности, объясняться адсорбцией O_2 на поверхности образцов в процессе их приготовления к облучению. Однако, оценка количества спинов в спектрах ЭПР образцов Ado + 0.05 М NaCl + 5×10^{-3} М P_i (система VIII), облученных со светофильтром УФС-5, дает содержание в них $\sim 2.8 \times 10^{14}$ спинов. Это означает, что определяемое количество молекул H_2O_2 в тех же образцах превышает количество свободных радикалов в них, регистрируемое перед их размораживанием в ~ 300 раз. Таким образом, возникает вопрос о возможном участии H_2O в наблюдаемых процессах.

Возможные свободнорадикальные механизмы, предполагавшиеся нами для фотоиндуцируемого увеличения выхода H_2O_2 в присутствии раз-

личных добавок, приведены в цитируемых работах. В частности, в условиях, когда основным путем образования H_2O_2 может быть путь II, предполагаются реакции:



и



Реакция (2) представляется более вероятной, чем реакция (3) [5, 6], поскольку следовые количества атомов H^\bullet обнаруживаются в спектрах ЭПР (рис. 1, табл. 1, 2). Возможные способы фотоиндуцируемого образования радикалов HO_2^\bullet рассмотрены в [1, 2, 5–7].

Не исключено, что определенную роль в образовании H_2O_2 в рассматриваемых системах могут играть процессы, связанные с переносом энергии. Обращает на себя внимание близость оптических характеристик АХ и воды (полос возбуждения флуоресценции и спектров флуоресценции).

При облучении водных растворов АХ при 77 К светом с $\lambda \sim 260$ нм наблюдается флуоресценция с $\lambda_{\text{max}} \approx 348\text{--}362$ нм, отнесенная на счет эксимеров АХ [11], что в целом соответствует результатам, полученным в жидких растворах $(\text{dA})_{20}$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 362$ нм) [21]. Положение максимума коротковолновой флуоресценции воды, возбуждаемой светом в области $\lambda \sim 260$ нм, варьирует в пределах 345–360 нм [49, 50].

При облучении растворов $(\text{dA})_{20}$ в UVA-диапазоне (возбуждение при $\lambda \sim 330$ нм) максимум флуоресценции наблюдается при 420 нм [21]. Максимум длинноволновой флуоресценции воды, возбуждаемой светом с $\lambda \sim 310$ нм, расположен при 410–425 нм [49, 50]. Вследствие большой ширины полос регистрируемые спектры флуоресценции $(\text{dA})_{20}$ и воды хорошо перекрываются (ширина их на полувысоте максимума составляет ~ 100 нм [21, 50]).

В [50] показано, что интенсивность эмиссионных спектров воды существенно зависит от присутствия в ней O_2 . Предполагается, что наблюдаемые отличия в эмиссионных спектрах, регистрируемых в присутствии O_2 , обусловлены образованием нанопузырьков газа и адсорбцией содержащихся в следовых количествах примесей на водно-пузырьковых границах растворов.

В [51] продемонстрировано существенное влияние микрогетерогенности среды, обусловленной, в частности, образованием микропузырьков растворенного O_2 на наблюдаемые спектры флуоресценции. При этом наблюдалось отсутствие однозначного соответствия между степенью очистки воды и параметрами ее флуоресценции; причем

как интенсивность длинноволновой флуоресценции воды, так и положение ее максимума существенно зависело от условий приготовления растворов. Таким образом, несмотря на принципиальную возможность процессов переноса энергии в рассматриваемых системах, предсказать их направленность без проведения специальных исследований не представляется возможным.

Системы, содержащие микро/нанопузырьки O_2 , безусловно, можно отнести к разряду “организованных сред” [52, 53]. “Организованные среды — это прозрачные, оптически однородные растворы, в которых в основной массе растворителя присутствуют наноразмерные системы, образующие собственную нанофазу”. Эти среды во многом подобны мицеллярным растворам, они гомогенны и однофазны в макромасштабе, но микрогетерогенны и двухфазны на наноуровне [52]. Соответствующие микровключения могут считаться микро / нанореакторами [53] (и ссылки в цитируемых работах).

Приведенные в данной работе исследования выполнены с использованием ЭПР-спектрометра Bruker EMX-8 ЦКП “Новые материалы и технологии” ИБХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозина Т.А., Лобанов А.В., Ландер А.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 8. С. 1329.
2. Лозина Т.А., Лобанов А.В., Ландер А.В. // Там же. 2016. Т. 90. № 11. С. 1739.
3. Лозина Т.А., Лобанов А.В., Ландер А.В. // Там же. 2017. Т. 91. № 12. С. 2146.
4. Лозина Т.А., Лобанов А.В., Ландер А.В. // Там же. 2018. Т. 92. № 10. С. 1653.
5. Лозина Т.А., Лобанов А.В., Ландер А.В. // Там же. 2019. Т. 93. № 5. С. 757.
6. Лозина Т.А., Лобанов А.В., Ландер А.В., Бржевская О.Н. // Там же. 2020. Т. 94. № 2. С. 306.
7. Лозина Т.А., Ландер А.В. // Там же. 2014. Т. 88. № 1. С. 120.
8. Лозина Т.А., Ландер А.В. // Биофизика. 2013. Т. 58. № 3. С. 445.
9. Лобанов А.В., Рубцова Н.А., Веденева Ю.А., Комиссаров Г.Г. // Докл. РАН. 2008. Т. 421. № 6. С. 773.
10. Лобышев В.И. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. № 1. С. 107.
11. Kleinwachter V. // Collection Czechoslov. Chern. Cornrnun. 1972. V. 37. P. 1622.
12. Physico-chemical Properties of Nucleic Acids / Ed. by Duchesne. London: Academic Press Inc., 1973. P. 119–142.
13. Szajdzinska-Pietek E., Bednarek J., Plonka A. et al. // Res. Chem. Intermed. 2001. V. 27. № 9. P. 937.
14. Beshnova D.A., Lantushenko A.O., Davies D.B., Evstigneev M.P. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 165105.

15. Scheller K.H., Hofstetter F., Mitchell P.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 2. P. 247.
16. Morcillo J., Gallego E., Peral F. // J. Mol. Struct. 1987. V. 157. P. 353.
17. Мецлер Д. Биохимия. Т. 1. М.: Мир, 1980. 497 с. (D.E. Metzler. Biochemistry. Academic Press. New York San Francisco London. 1977.)
18. Бржевская О.Н., Дегтярев Е.Н., Левин П.П. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 405. С. 259.
19. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. И.Л. Кнунянца, Г.Я. Бахаровской, А.И. Бусева и др. М.: Советская энциклопедия, 1961. С. 31.
20. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987. 583 с. (Saenger W. Principles of Nucleic Acid Structure. Springer-Verlag New York, 1984).
21. Browne D.T., Eisinger J., Leonard N.J. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 7302.
22. Banyasz A., Vaya I., Changenet-Barret P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 5163.
23. Peral F., Gallego E. // Biophys. Chem. 2000. V. 85. P. 79.
24. Van Holde K.E., Rossetti G.P. // Biochemistry. 1967. V. 6. № 7. P. 2189.
25. Лозина Т.А. Фотохимическая модель синтеза аденозинтрифосфата: Дис. ...канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1989.
26. Ghormley J.A., Hochanadel C.J. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 1. P. 40.
27. Klänning U.K., Wolff T. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 243.
28. Гудков С.В., Карп О.Э., Гармаш С.А. и др. // Биофизика 2012. Т. 57. № 1. С. 5.
29. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта (Пер. с нем.). М.: Химия, 1976. 472 с.
30. Коновалов А.И., Рыжкина И.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 1.
31. Raghavaiah P. Supramolecular Assemblies of Amine-Based Compounds in Combination with Different Counter Systems Ranging from Inorganic Anions, a Heteropoly Anion and Substituted Organic Acids: A Thesis Submitted In partial Fulfillment of the Requirements For the Degree of Doctor of Philosophy. Department of Chemistry Goa University Taleigao Plateau Goa 403 206 India. 2007. 190 p.
32. Ignatov I., Mosin O. // Journal of Health, Medicine and Nursing. 2014. V. 6. P. 50.
33. Sedlak M., Rak D. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P. 2495.
34. Cole D.R., Herwig K.W., Mamontov E., Larese J.Z. // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2006. V. 63. P. 313.
35. Isaacs E.D., Shukla A., Platzman P.M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 403.
36. Park S.-C., Moon E.-S., Kang H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 12000.
37. Головин Ю.А. // СОЖ. 2000. Т. 6. № 9. С. 66.
38. Chaplin M. // Water. 2009. V. 1. P. 1.
39. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир, 1978. 683 с. (L. Pauling, P. Pauling. Chemistry. W. H. Freeman & Co., San Francisco. 1975.)
40. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 6. С. 363.
41. Belovolova L.V., Vinogradov E.A., and Glushkov M.V. // Phys. Wave Phenom. 2013. V. 21. № 3. P. 183.
42. Неделина О.С., Бржевская О.Н., Дегтярев Е.Н. и др. Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под ред. Э.М. Галимова. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2008. С. 179.
43. Неделина О.С., Бржевская О.Н., Дегтярев Е.Н., Зубков А.С. // Докл. АН. 2012. Т. 442. № 4. С. 501.
44. Неделина О.С., Бржевская О.Н., Дегтярев Е.Н. и др. Проблемы зарождения и эволюции биосферы / Под ред. Э.М. Галимова. М.: КРАСАНД, 2013. С. 347.
45. Chen R., Avotinsht Y., Freeman G.R. // Can. J. Chem. 1994. V. 72. P. 1083.
46. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
47. Левин П.П., Бржевская О.Н., Неделина О.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 7. С. 1277.
48. Thomas J.K., Gordon S., Hart E.J. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 6. P. 1524.
49. Lobyshev V.I., Shikhlinkskaya R.E., Ryzhikov B.D. // J. Mol. Liq. 1999. V. 82. P. 73.
50. Vallée P., Lafait J., Mentré P. et al. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 114513.
51. Беловолова Л.В., Глушков М.В., Виноградов Е.А. // 2009. Сборник избранных трудов V Международного конгресса "Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине". СПб., 2009. С. 10. www.biophys.ru/archive/congress2009/propr10.pdf
52. Штыков С.Н. Люминесцентный анализ / Под ред. Г.И. Романовской (Научн. Совет РАН по аналит. химии. Проблемы аналитической химии. Т. 19). М.: Наука. 2015. С. 127.
53. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018.

СОБСТВЕННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ В МИЛЛИМЕТРОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

© 2021 г. А. К. Лященко^{а,*}, И. М. Каратаева^а, В. С. Дуняшев^а, А. Ю. Ефимов^а

^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

*e-mail: aklyas@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2020 г.

После доработки 17.10.2020 г.

Принята к публикации 20.10.2020 г.

Рассмотрены экспериментальные и расчетные методы определения радиоярких контрастов водных растворов в миллиметровой области спектра. В качестве модельных систем использованы растворы соляной и азотной кислот. Выделены особенности данного диапазона частот. Исследованы связи СВЧ- и КВЧ-диэлектрических спектров с изменениями квазиоптических параметров растворов и их радиоярких характеристик. На основании обобщения материала и сравнения с данными для других водных растворов электролитов и неэлектролитов обоснован новый метод дистанционного изучения свойств растворов.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, радиометрия, водные растворы кислот

DOI: 10.31857/S0044453721080197

С расширением возможностей радиотехнической аппаратуры и появлением высокочувствительных радиометров миллиметрового (мм) диапазона проявляется еще одно аномальное свойство водных растворов, связанное с изменением коэффициентов собственного излучения и радиоярких контрастов в растворах электролитов. Специфика мм-диапазона здесь выступает достаточно наглядно как с теоретических, так и с прикладных позиций. В последнем случае это связано с биологическими и медицинскими эффектами мм-волн и экологическим мониторингом [1–5]. В теоретическом плане анализ поляризации водного диэлектрика позволяет выделить гидратационные составляющие и отдельно оценить вклады ориентационной поляризации и поляризационные эффекты динамики ионной атмосферы в комплексной диэлектрической проницаемости раствора. В работах [6–9] радиояркие характеристики были изучены экспериментально с помощью радиометра на частоте 61.2 ГГц для растворов с одно- и многозарядными ионами в растворе. Они определяются квазиоптическими коэффициентами растворов. В начальной области концентраций в согласии с экспериментом их значения были рассчитаны из экспериментальных данных о дипольных и ионных потерях в области основного максимума дисперсии комплексной проницаемости растворов и исходных данных электропроводности растворов. Представляет интерес оценить рассматриваемые эф-

фекты в случае водных растворов сильных кислот, обладающих аномально высокой электропроводностью, связанной с эстафетным механизмом подвижности протона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования образцов воды и растворов в лабораторных условиях проводили с использованием высокочувствительного радиометра с фиксированной частотой 61.2 ГГц (ИРЭ РАН, НПО Исток, Фрязино). Устройство радиометра и методики проведения измерений и расчетов описаны ранее [6, 7, 10, 11]. Показания прибора оцифровывают и передают на ПК, где с помощью специальной программы ведется запись и дальнейшая обработка сигнала. Измеряется радиофизический отклик U (напряжение на выходе рупора в вольтах). Эффект перехода от воды к раствору проявляется в виде величин $\Delta U = U_{\text{раствора}} - U_{\text{воды}}$. На рис. 1 представлены измеренные значения ΔU для растворов HCl и HNO₃ разных концентраций. Градуировка шкалы прибора с использованием эталонов описана в [7]. Исходя из нее, можно рассчитывать относительные изменения излучения растворов по сравнению с водой. Интенсивность собственного излучения раствора χ целесообразно выражать через квазиоптические коэффициенты и радиояркую температуру $T_{\text{я}}$ ($T_{\text{я}} = \chi T$, где T – термодинамическая температура). В данной работе весь эксперимент проведен при $T =$

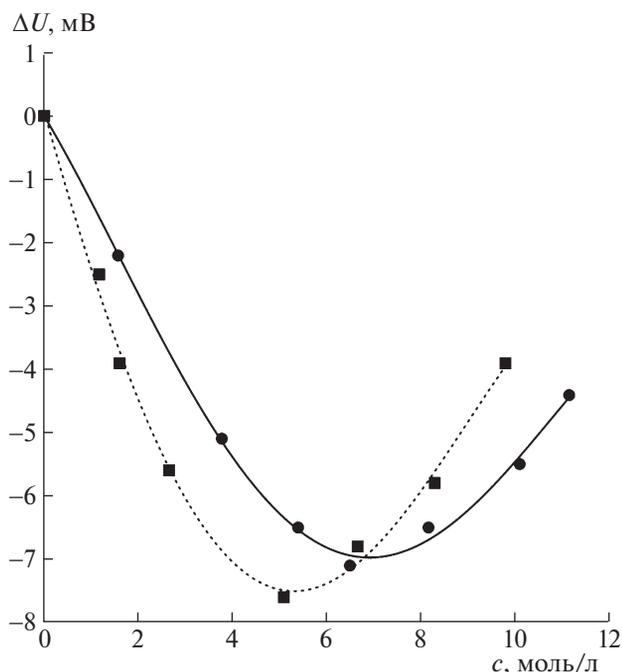


Рис. 1. Разности показаний радиометра $\Delta U = U_{\text{раствора}} - U_{\text{воды}}$ в зависимости от концентраций HNO_3 (■) и HCl (●) на частоте 61.2 ГГц.

= 298.15 К. Соответствующие параметры радиояркостности, полученные методом радиометрии, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Разность сигналов $\Delta U = U_{\text{раствора}} - U_{\text{воды}}$, коэффициенты излучения χ и радиояркостные температуры $T_{\text{я}}$ растворов HCl и HNO_3 , полученные с помощью радиометра на частоте 61.2 ГГц (c – концентрация кислоты)

Система	c , моль/л	ΔU , мВ	χ	$T_{\text{я}}$, К	
H_2O	0	0	0.506	150.9	
HCl	1.17	-2.5	0.479	142.8	
	1.60	-3.9	0.465	138.8	
	2.65	-5.6	0.448	133.70	
	5.09	-7.6	0.428	127.67	
	6.66	-6.8	0.436	129.9	
	8.29	-5.8	0.446	132.9	
	9.80	-3.9	0.465	138.76	
	HNO_3	1.58	-2.2	0.482	143.71
		3.76	-5.1	0.453	135.1
5.39		-6.5	0.439	130.9	
6.49		-7.1	0.433	129.1	
8.17		-6.5	0.439	130.9	
10.10		-5.5	0.449	133.9	
	11.14	-4.4	0.460	137.1	

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Существует связь между диэлектрическими свойствами и квазиоптическими характеристиками растворов. Зная комплексную диэлектрическую проницаемость водных растворов $\epsilon^*(\nu)$ на частоте ν , можно найти их квазиоптические параметры. Коэффициент отражения $R(\nu)$ рассчитывается из $\epsilon^*(\nu)$ с помощью формулы Френеля (случай нормально падающей волны):

$$R(\nu) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon^*(\nu)} - 1}{\sqrt{\epsilon^*(\nu)} + 1} \right|^2.$$

При полном поглощении излучения образцом коэффициент отражения (в условиях термодинамического равновесия) будет связан с измеряемым в радиометрическом эксперименте коэффициентом излучения $\chi(\nu)$ простым соотношением: $\chi(\nu) = 1 - R(\nu)$. Основной радиометрический показатель – радиояркостная температура $T_{\text{я}}(\nu)$ на частоте ν находится из выражения: $T_{\text{я}}(\nu) = \chi(\nu)T$.

По техническим причинам прямые измерения диэлектрических параметров на интересующей нас частоте затруднены. Поэтому использовали экстраполяцию известных диэлектрических данных для частот 7–25 ГГц на частоту 61.2 ГГц.

Комплексная диэлектрическая проницаемость на частоте ν определяется как $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$, где ϵ' – диэлектрическая проницаемость, ϵ'' – диэлектрические потери, i – мнимая единица. В случае неэлектролитов для воспроизведения спектра $\epsilon^*(\nu)$ в диапазоне частот обычно используют функцию Дебая, модифицированную Коулом и Коулом [12]:

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (i2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}}, \quad (1)$$

где ϵ_{∞} – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии; ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость; τ – время релаксации; α – параметр распределения времен релаксации. Значение $\epsilon''(\nu)$ для воды определяется дипольной релаксацией молекул и может быть получено из выражения (1). В случае растворов электролитов поглощение идет уже по двум механизмам, связанным как с переориентациями дипольных молекул воды, так и со смещениями заряженных ионов в переменном электромагнитном поле. Вклад ионных потерь рассчитывается с использованием экспериментальных данных по низкочастотной электропроводности [13]:

$$\epsilon_i''(\nu) = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\nu}, \quad (2)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная (8.854×10^{-12} Ф/м), σ – удельная электропроводность раствора, См/м. Таким образом, для растворов электро-

литов общие диэлектрические потери находятся как сумма потерь, рассчитанных по (1) и (2):

$$\epsilon''(\nu) = \epsilon_d''(\nu) + \epsilon_i''(\nu),$$

где $\epsilon_d''(\nu)$ – дипольные, а $\epsilon_i''(\nu)$ – ионные диэлектрические потери.

Ранее проведенные измерения комплексной диэлектрической проницаемости растворов HCl и HNO₃ в области максимума дисперсии растворов (7–25 ГГц) были использованы для определения параметров функции (1) [14, 15]. Полученные значения приведены в табл. 2.

Оба вклада в $\epsilon''(\nu)$ зависят от частоты, при этом вид зависимостей $\epsilon_d''(\nu)$ и $\epsilon_i''(\nu)$ различен. Ионные потери преобладают на низких частотах, сравнимы с дипольными в области максимума дисперсии воды и заметно меньше дипольных потерь в миллиметровой области. На рис. 2 это показано на примере двух растворов с разными концентрациями HNO₃. Там же указана частота 61.2 ГГц, на которой были проведены радиометрические измерения.

Ионный вклад в $\epsilon''(\nu)$ быстро уменьшается с ростом частоты, поэтому им часто пренебрегают в миллиметровой области частот. В связи с этим представляет интерес сопоставить оба варианта расчета радиоярких характеристик растворов. В одном случае учитываются как ионные, так и дипольные диэлектрические потери (χ , T_j), а в другом – только дипольный вклад в ϵ'' ($\chi(d)$, $T_j(d)$). В табл. 3 приведены рассчитанные из имеющихся экспериментальных данных по ϵ^* коэффициенты излучения и радиояркие температуры для дипольных и полных потерь.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Имеющийся экспериментальный материал и оценки параметров из диэлектрических данных в области максимума дисперсии воды растворов позволяют более подробно рассмотреть изменения χ в начальной области концентраций. Как видно из рис. 3 и 4 при невысоких концентрациях наблюдается согласие этих величин с расчетными значениями. Это свидетельствует о правильности выбора релаксационных моделей и значений параметров для ионных и гидратационных вкладов на рассматриваемых частотах мм диапазона. Тем самым, в начальной области концентраций они оказываются пригодными и для растворов кислот с высокими ионными потерями. Для растворов HNO₃ согласие несколько хуже. В то же время следует отметить, что оно определяется не только экспериментальными радиояркими характеристиками, но и точностью подбора релаксационной модели для описания спектров в см-области.

Таблица 2. Значения параметров моделей диэлектрических спектров, использованных при экстраполяции диэлектрических данных из диапазона частот 7–25 ГГц на частоту 61.2 ГГц

Система	c , моль/л	σ , См/м	ϵ_S	τ , пс	α
H ₂ O	0	0	78.4	8.25	0
HCl	0.25	9.35	70.7	8.0	0.02
	0.50	18.00	65.0	7.9	0.08
	1.00	33.84	51.4	7.2	0.17
	1.50	44.80	39.8	6.5	0.15
HNO ₃	0.25	9.80	70.36	7.74	0
	0.50	20.04	63.04	7.23	0.02
	1.00	37.41	49.76	6.51	0.07

Сравнение с данными для других растворов электролитов показывает, что наблюдается падение излучения при переходе от воды к раствору, как и в растворах хлорида калия. Причем здесь оно проявляется даже в большей степени, чем в

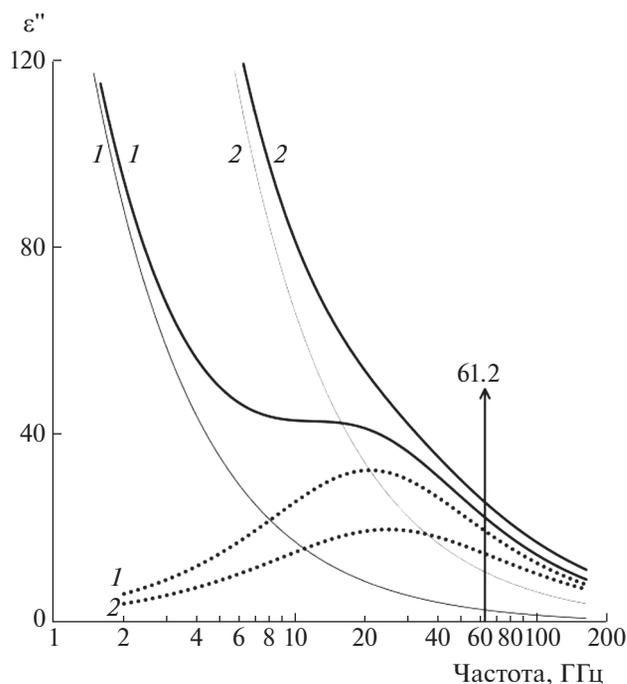


Рис. 2. Частотные зависимости разных вкладов диэлектрических потерь в 0.25 М (1) и 1.0 М (2) водных растворах HNO₃: ионные потери (сплошные линии), дипольные потери (пунктирные линии), полные диэлектрические потери (утолщенные сплошные линии). Показана частота радиометрических экспериментов.

Таблица 3. Коэффициенты излучения χ и радиоаркостная температура $T_{я}$ водных растворов HCl и HNO₃ на частоте 61.2 ГГц, полученные экстраполяцией диэлектрических данных из диапазона частот 7–25 ГГц

Система	c , моль/л	$\chi(d)^*$	χ	$T_{я}(d)^*$, К	$T_{я}$, К
H ₂ O	0	0.506	0.506	150.9	150.9
HCl	0.25	0.520	0.496	155.0	148.0
	0.50	0.534	0.491	159.3	146.2
	1.00	0.567	0.485	169.1	144.7
	1.50	0.604	0.481	180.0	143.4
HNO ₃	0.25	0.516	0.491	153.8	146.5
	0.50	0.528	0.479	157.5	142.9
	1.00	0.561	0.469	167.3	139.7

* Расчет без учета ионной составляющей.

случае других систем. В случае растворов солей такое уменьшение связано со слабой гидратацией ионов. В то же время гидратацию иона H⁺ ни в коей мере нельзя считать слабой. Здесь образуются

устойчивые гидратные комплексы. С другой стороны, аномально высокая подвижность протона определяет повышенную электропроводность и большие ионные потери (понижающая составляющая в χ). Отмеченное относится к первой области концентраций, где присутствует исходная тетраэдрическая структура воды и аномальная подвижность протона. Минимум на зависимостях χ объясняется с этих позиций. Как и в случае электропроводности, он определяется, в первую очередь, образованием сложных ионно-водных агрегатов в условиях отсутствия исходной структуры воды и пониженных значениях диэлектрических констант [16]. Этот эффект проявляется при концентрации растворов HCl 5–6 М, а для растворов HNO₃ – при 6–7 М. При больших концентрациях низкочастотная электропроводность падает при увеличении концентрации, так же, как и величины χ . Таким образом, в концентрированных растворах кислот проявляется добавочный механизм взаимодействий, определяющий изменения радиоаркостных контрастов. Развиваемый подход создает возможности развития нового метода дистанционного исследования свойств агрессивных водных сред в широкой области концентраций.

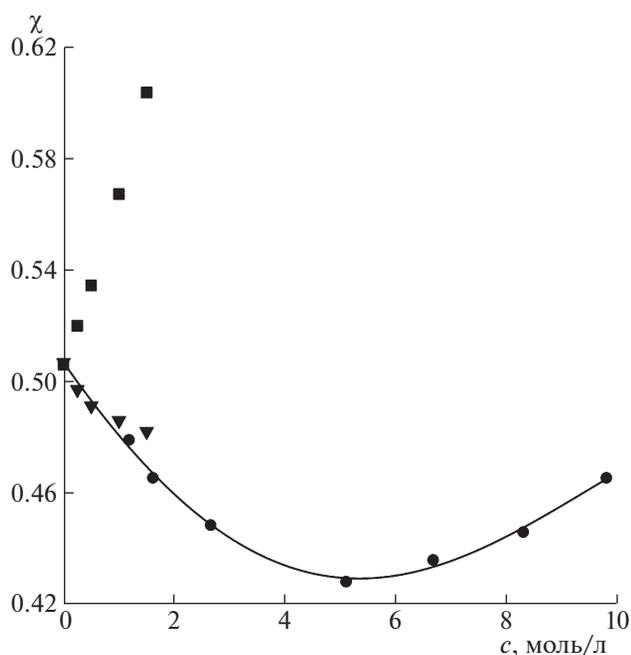


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициента излучения χ на частоте 61.2 ГГц для растворов HCl: экспериментальные измерения (●), расчеты χ из диэлектрических данных с учетом ионных потерь (▼) и без учета ионных потерь (■).

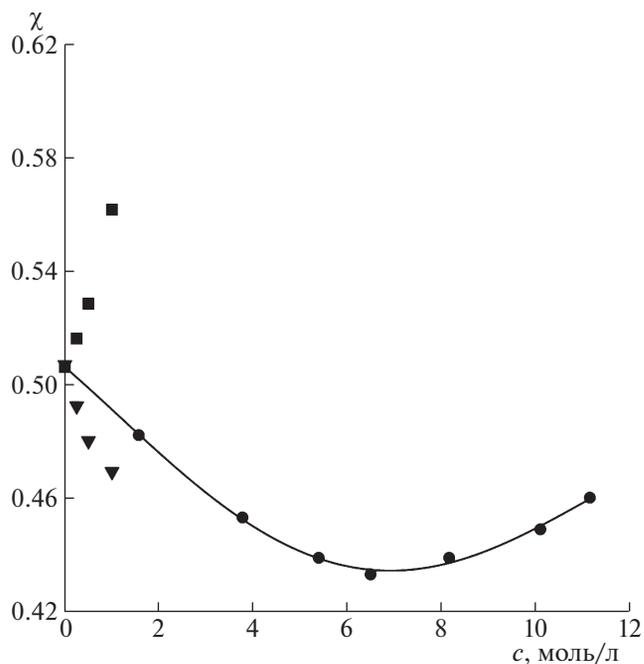


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициента излучения χ на частоте 61.2 ГГц для растворов HNO₃: экспериментальные измерения (●), расчеты χ из диэлектрических данных с учетом ионных потерь (▼) и без учета ионных потерь (■).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00033а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бецкий О.В., Кислов В.В., Лебедева Н.Н.* Миллиметровые волны и живые системы. М.: "Сайнс-Пресс", 2004. 271 с.
2. *Тамбиев А.Х., Киркоров Н.Н., Бецкий О.В.* Миллиметровые волны и фотосинтезирующие организмы. Монография / Под ред. Ю.В. Гуляева и А.Х. Тамбиева. М.: Радиотехника, 2003. 175 с.
3. *Лященко А.К.* // Биомедицинская радиоэлектроника. 2007. № 8–9. С. 62.
4. *Шутко А.М.* СВЧ-радиометрия водной поверхности. М.: Наука, 1986. 188 с.
5. *Садовский И.Н., Шарков Е.А., Кузьмин А.В. и др.* // Исследование земли из космоса. 2014. № 6. С. 79. <https://doi.org/10.7868/S0205961414060050>
6. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Козьмин А.С., Бецкий О.В.* // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 5. С. 561. <https://doi.org/10.7868/S0869565215170168>
7. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Дуняшев В.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 552. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040204>
8. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Каратаева И.М.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 237. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020099>
9. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Ефименко И.А.* // Там же. 2020. Т. 65. № 11. С. 1565. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110112>
10. *Криворучко В.И.* // Изв. вузов. Радиофизика. 2003. Т. 46. № 8–9. С. 782.
11. *Козьмин А.С.* Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград, 2011. 180 с.
12. *Cole K.S., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 98. <https://doi.org/10.1063/1.1723677>
13. *Hasted J.B.* Aqueous Dielectrics. L.: Chapman and Hall, 1973. 302 p.
14. *Lileev A.S., Loginova D.V., Lyashchenko A.K.* // Mendeleev Commun. 2007. № 17. P. 364. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.11.024>
15. *Lyashchenko A.K., Lileev A.S.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008. <https://doi.org/10.1021/jc900961m>
16. *Лященко А.К., Иванов А.А.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С L-ТРИПТОФАНОМ МЕТОДАМИ ДЕНСИМЕТРИИ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. М. С. Курбатова^а, Г. Н. Тарасова^а, Е. Ю. Тюнина^{а,*}, Н. И. Гиричева^{б,**}

^а Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

^б Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

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

**e-mail: n.i.giricheva@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 12.11.2020 г.

Принята к публикации 16.11.2020 г.

Измерены плотности растворов L-триптофана (Трп) в воде и додецилсульфата натрия (SDS) в водных растворах Трп в широком диапазоне температур (293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15) К с помощью денсиметра DMA 5000M (Anton Paar). Определены кажущиеся мольные объемы ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$) додецилсульфата натрия в области концентраций 0.0010–0.0199 моль кг^{-1} и его предельные кажущиеся мольные объемы при бесконечном разбавлении ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$) в растворах, содержащих аминокислоту (с фиксированной концентрацией 0.01 моль кг^{-1}). Выявлено повышение первой критической концентрации мицеллообразования от $m = 0.0080$ для растворов SDS в воде до $m = 0.0099$ для растворов SDS с Трп. Вычислены значения производных $(\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_{\text{p}}$ и $(\partial^2 V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T^2)_{\text{p}}$, а также парциальные мольные объемы переноса SDS из воды в водные растворы аминокислоты. Полученные результаты обсуждены на основе рассмотрения различных типов межмолекулярных взаимодействий, действующих в исследуемых растворах. Методом DFT/B97D с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала Гримма с дисперсионной поправкой в сочетании с базисным набором 6-311++G(2d,2p) выполнено квантово-химическое моделирование комплексов додецилсульфата натрия (SDS) с цвиттер-ионом L-триптофана. Строение и энергии образования комплексов SDS...Трп определены с учетом эффектов гидратации в рамках модели поляризуемого континуума (PCM).

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, L-триптофан, комплексы, водные растворы, плотность, кажущийся мольный объем, метод DFT, молекулярная структура, геометрические характеристики

DOI: 10.31857/S0044453721080161

Одна из фундаментальных задач современной химии – выявление закономерностей взаимодействия между протеинами и поверхностно-активными веществами, которые лежат в основе различных биохимических процессов в организме человека и в биотехнологии при производстве пищевых и косметических продуктов, лекарственных средств и др. [1–9]. Для описания сложных биологических систем важное значение имеют данные о свойствах их модельных соединений, в качестве которых могут быть использованы аминокислоты и мицеллы низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ), имеющие структурные фрагменты как для электростатических, так и для гидрофобных взаимодействий с растворенными веществами [10–13]. Анализ имеющихся литературных данных [11–20] показал,

что до сих пор актуально изучение объемных свойств водных растворов ПАВ, содержащих аминокислоты, при изменении температуры и концентрации. До сих пор практически отсутствуют данные о стехиометрии образуемых молекулярных комплексов между биологически активными веществами и ПАВ, а также о влиянии структуры реагентов на характер их взаимодействия. Для решения поставленных задач все более широкое применение находят методы моделирования структуры и динамических свойств различных биомолекул [21–25].

Данная работа продолжает наши экспериментальные [26] и теоретические [27] исследования растворов ПАВ, содержащих аминокислоты и пептиды. Мы использовали анионное поверхностно-активное вещество – додецилсульфат на-

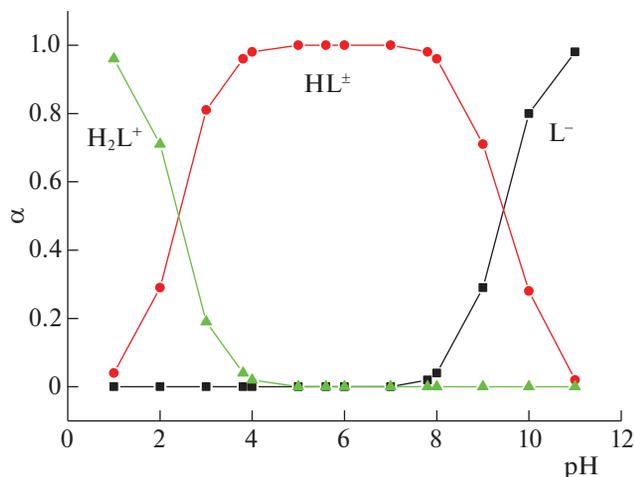


Рис. 1. Диаграмма равновесий L-триптофана в водном растворе.

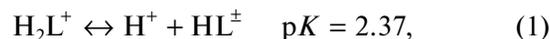
трия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (SDS) и аминокислоту L-триптофан (Тр). Как известно, SDS диссоциирует в водных растворах с образованием поверхностно-активного аниона ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$) и катиона (Na^+) (не обладающего поверхностно-активными свойствами). Поверхностно-активный анион имеет гидрофильную часть и длинный гидрофобный радикал [24, 28]. Состояние SDS в растворе зависит от его концентрации. Максимально возможная концентрация, при которой SDS находится в водном растворе в ионной форме, т.е. первая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) составляет $0.0083 \text{ моль кг}^{-1}$ [28–31]. При достижении ККМ образуются мицеллы, которые находятся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами) ПАВ в растворе. При концентрации SDS выше ККМ избыток ПАВ переходит в мицеллы [28, 30, 31]. Область концентраций ниже ККМ характеризует предмицеллярное, а выше — мицеллярное состояние SDS в растворе. В области ККМ происходит наиболее значительное изменение физико-химических свойств растворов ПАВ, а на кривых, характеризующих эти свойства, появляются перегибы [28–31].

L-триптофан — это ароматическая гетероциклическая аминокислота с биполярной ионной структурой. Индольное кольцо, входящее в состав аминокислоты, — прекрасный донор π -электронов. В водных растворах (значение pH которых близко к нейтральным) и кристаллах L-триптофан находится в цвиттер-ионной форме ($\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^-$), а в газовой фазе Тр существует преимущественно в виде нейтральных молекул. В центре внимания данной работы: во-первых, выявление основных типов взаимодействий между компонентами водного раствора анионного

ПАВ с гетероциклической аминокислотой в широком интервале температур методом денсиметрии и, во-вторых, определение структурных и энергетических характеристик комплексов, образованных SDS с цвиттер-ионом Тр, методом компьютерного моделирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали додецилсульфат натрия (Sigma-Aldrich, CAS 151-21-3), L-триптофан (Sigma, CAS 73-22-3). Содержание основного вещества составляло 99%. Аминокислоту сушили в вакуумном шкафу при 343 К в течение 48 ч непосредственно перед использованием. Додецилсульфат натрия (SDS) дополнительной очистке не подвергали. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду (удельная электропроводность $1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), значение pH 5.6. Отметим, что в водных растворах триптофан, имеющий концевые карбоксильную и аминогруппы, участвует в кислотно-основных равновесиях, константы которых определены ранее [32, 33]:



На рис. 1 представлена диаграмма долевого распределения ионных форм Тр в зависимости от pH среды, полученная с использованием компьютерной программы “RRSU”, в основу которой положен модифицированный метод Бринкли [34]. Как видно из диаграммы равновесия (рис. 1), Тр присутствует в растворе в диссоциированной форме L^- только при $\text{pH} > 7.8$, а при $\text{pH} < 3.8$ начинает преобладать протонированная форма (H_2L^+). В интервале pH от 3.8 до 7.8 триптофан существует в виде цвиттер-иона (HL^\pm). Поэтому в условиях эксперимента при фиксированной концентрации Тр ($0.01 \text{ моль кг}^{-1}$) в водных растворах, содержащих SDS переменной концентрации ($0.0010 - 0.019 \text{ моль кг}^{-1}$), аминокислота участвует во взаимодействиях с SDS преимущественно в цвиттер-ионной форме. Все растворы готовили весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания $1 \times 10^{-5} \text{ г}$). Погрешность приготовления молярности раствора $2 \times 10^{-5} \text{ моль кг}^{-1}$.

Измерения плотности (ρ) исследуемых растворов выполняли на цифровом вибрационном плотнометре DMA 5000 M (Anton Paar, Австрия) при температурах 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15 К. Два встроенных платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье обеспечивали термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью $1 \times 10^{-3} \text{ К}$. Перед каждым измерением проводили калибровку по воздуху и бидистиллированной воде при атмосферном

Таблица 1. Плотность ($\rho \times 10^{-3}$, кг м⁻³) водных растворов L-триптофана при различных концентрациях и температурах

$m_{\text{Тр}}$, моль кг ⁻¹	293.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
0	0.9982030	0.997043	0.9956450	0.9940290	0.992212
9.65000E-4	0.9982632	0.9971023	0.9957038	0.9940869	0.9922691
0.0030110	0.9983903	0.9972277	0.9958278	0.9942090	0.9923892
0.0049190	0.9985075	0.9973429	0.9959420	0.9943211	0.9924996
0.0069790	0.9986333	0.9974655	0.9960640	0.9944403	0.9926177
0.0099610	0.9988134	0.9976416	0.9962386	0.9946115	0.9927865
0.0152520	0.9991306	0.9979504	0.9965454	0.9949126	0.9930852
0.0152700	0.9991317	0.9979515	0.9965456	0.9949132	0.9930864
0.0196000	0.9993894	0.9982058	0.9967945	0.9951584	0.9933268
0.0198900	0.9994048	0.9982215	0.9968114	0.9951746	0.9933430

давлении. Значения плотности чистой воды при разных температурах брали из работы [35]. Погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала 0.000007 г см⁻³.

Компьютерное моделирование исследуемых объектов выполняли методом DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) [36] с использованием дисперсионной поправки, реализованной в пакете квантово-химических программ Gaussian09 [37]. Структура и энергии комплексов были рассчитаны с учетом эффектов гидратации в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [38]. Для подтверждения того, что все оптимизированные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, проводили анализ нормальных колебаний; мнимых частот не обнаружено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объемные свойства. Экспериментальные значения плотности бинарных Трп–H₂O и тройных SDS–Трп–H₂O смесей при различных температурах и концентрациях ПАВ приведены в табл. 1 и 2. Значения плотности увеличиваются при увеличении концентрации SDS и уменьшаются с ростом температуры. На основе экспериментальных данных по плотности вычислен кажущийся молярный объем SDS ($V_{\phi, \text{SDS}(\text{Трп})}$) с использованием уравнения [39, 40]:

$$V_{\phi, \text{SDS}(\text{Трп})} = (1000(\rho_0 - \rho)/\rho\rho_0 m) + M/\rho, \quad (3)$$

где ρ_0 и ρ – плотности растворителя и раствора (г см⁻³), m – молярная концентрация (моль кг⁻¹) и M – молекулярная масса растворенного вещества (SDS или Трп). Растворителем в бинарных водных растворах (SDS–вода, Трп–вода) служит вода, а в тройной системе (SDS–Трп–вода) – раствор аминокислоты в воде (с фиксированной концентрацией 0.01 моль кг⁻¹). На рис. 2а пред-

ставлены концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов L-триптофана $V_{\phi(\text{Трп})} = f(m)$ в воде при разных температурах, которые описываются линейной функцией

$$V_{\phi, \text{Трп}} = V_{\phi, \text{Трп}}^{\circ} + Am, \quad (4)$$

где $V_{\phi, \text{Трп}}^{\circ}$ – предельное значение кажущегося молярного объема аминокислоты, равное парциальному молярному объему при бесконечном разбавлении, A – константа. Получены положительные значения $V_{\phi, \text{Трп}}^{\circ}$ (табл. 3), которые согласуются с приведенными литературными данными для водного раствора L-триптофана [41].

В случае трехкомпонентной системы SDS – Трп – H₂O по излому на концентрационной зависимости $V_{\phi, \text{SDS}} = f(m)$ кажущегося молярного объема SDS в растворе Трп, представленной на рис. 2б, определено значение первой критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Ранее нами показано [26], что добавление к водным растворам SDS глицина, диглицина и триглицина понижает значение критической концентрации мицеллообразования до $\sim(0.006\text{--}0.004)m$. В присутствии же L-триптофана наблюдается повышенные значения ККМ от $\sim 0.008 m$ для растворов SDS в воде до $\sim 0.0099 m$ для растворов SDS с Трп. В предмицеллярной области молекулы SDS существуют в виде мономеров, взаимодействие которых с аминокислотой сопровождается повышением кажущегося молярного объема $V_{\phi, \text{SDS}}$ с ростом концентрации SDS. Критическая концентрация, при которой начинают формироваться локальные гидрофобные области в водном растворе аминокислоты, выше, чем ККМ SDS в воде, что может свидетельствовать об образовании смешанных мицелл SDS с участием активных фрагментов Трп [30, 31]. В дальнейшем с увеличением концентрации SDS наблюдается некоторое уменьшение кажущегося молярного объема $V_{\phi, \text{SDS}}$ в мицеллярной

Таблица 2. Плотность ($\rho \times 10^{-3}$, кг м⁻³) водных растворов додецилсульфата натрия в присутствии L-триптофана ($m = 1.0 \times 10^{-2}$ моль кг⁻¹) при различных концентрациях SDS и температурах

m_{SDS} , моль кг ⁻¹	293.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
SDS–Трp–H ₂ O					
0	0.9987984	0.9976466	0.9962510	0.9946225	0.9927845
0.001033	0.9988626	0.9977065	0.9963066	0.9946735	0.9928314
0.001949	0.9989122	0.9977504	0.9963469	0.9947095	0.9928634
0.003962	0.9989887	0.9978260	0.9964199	0.9947763	0.9929282
0.005996	0.9990524	0.9978866	0.9964768	0.9948244	0.9929738
0.007932	0.9990982	0.9979390	0.9965296	0.9948715	0.9930232
0.009969	0.9991602	0.9979933	0.9965839	0.9949315	0.9930830
0.011967	0.9992556	0.9980733	0.9966370	0.9949765	0.9931256
0.014947	0.9994735	0.9983026	0.9968770	0.9952236	0.9933706
0.017969	0.9995895	0.9984156	0.9969850	0.9953306	0.9934766
0.019909	0.9996865	0.9985099	0.9970770	0.9954196	0.9935587

Таблица 3. Предельные кажущиеся молярные объемы L-триптофана ($V_{\phi, \text{Трp}}^{\circ}$) в воде и додецилсульфата натрия ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$) в воде [23] и водных растворах Трp, молярные коэффициенты объемного расширения ($\alpha V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} = (\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_p$) при различных температурах

T , К	$V_{\phi, \text{Трp}}^{\circ} \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹	$V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹		$(\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_p \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹ К ⁻¹	
	Трp–H ₂ O	SDS–H ₂ O [23]	SDS–Трp–H ₂ O	SDS–H ₂ O [23]	SDS–Трp–H ₂ O
	эксперимент	предмицеллярный раствор			
293.15	141.9	205.7	219	–1.89	1.27
298.15	143.0	197.2	225	–1.78	1.18
303.15	143.6	187.3	231	–1.67	1.10
308.15	144.7	180.2	236	–1.56	1.01
313.15	145.8	172.3	241	–1.45	0.92
	данные [35]	мицеллярный раствор			
293.15	–	231.4	262	0.03	3.28
298.15	143.8	231.8	276	0.08	2.54
303.15	–	232.3	288	0.14	1.79
308.15	144.6	233.2	294	0.21	1.05
313.15	145.6	234.5	298	0.26	0.31

Примечание. Концентрация Трp $m = 1.0 \times 10^{-2}$ моль кг⁻¹. Значение $(\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_p$ вычислено по соотношению: $(\partial V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} / \partial T)_p = \beta + 2T\gamma$, где β and γ – константы уравнения (5). Погрешность экспериментальных значений $V_{\phi, \text{Трp}}^{\circ} \pm 0.11 \times 10^{-6}$ м³ моль⁻¹ для водных растворов аминокислоты.

области. Обнаружено влияние температуры на КKM для исследуемой системы H₂O–SDS–Трp: с ростом температуры от 293.15 до 313.15 К наблюдается повышение границы области мицеллообразования с $m = 0.0099$ до $m = 0.01197$. По-видимому, это может быть связано с ослаблением гидрофобной ассоциации не только между молекулами SDS и аминокислотой, но и между молекулами SDS, т.е. имеет место большая до-

ступность гидрофобной части SDS для воды при повышении температуры за счет структурной модификации, индуцированной на поверхности раздела углеводородный радикал–вода [42].

Парциальные молярные объемы SDS ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$) определяли при описании концентрационных зависимостей кажущихся молярных объемов ($V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$)

уравнением типа Редлиха–Кистера [43, 44] в мицеллярной и предмицеллярной областях:

$$V_{\phi, \text{SDS}} = V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} + Bm + Cm^2, \quad (5)$$

где B и C – постоянные величины, $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ – предельный кажущийся мольный объем, равный парциальному мольному объему SDS при бесконечном разбавлении раствора (табл. 3). Значения $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ положительны для всех исследуемых растворов как в предмицеллярной, так и в мицеллярной областях. Значения $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ додецилсульфата натрия в трехкомпонентных растворах, содержащих добавки Трп, выше, чем для двухкомпонентной системы SDS–вода. Полученные данные указывают на взаимодействие между цвиттер-ионами триптофана и анионным ПАВ, которое сопровождается дегидратацией молекул растворенных веществ, дающей положительный вклад в изменение объемных свойств растворов.

С ростом температуры значения $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ увеличиваются в предмицеллярной и мицеллярной областях для исследуемой тройной системы, что обусловлено тепловым расширением и понижением электрострикции молекул воды в гидратных сферах ионов SDS и цвиттер-ионов аминокислоты. Некоторое понижение значений $V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}$ в предмицеллярной области, наблюдаемое в бинарной системе SDS–вода [26], может отражать эффекты гидратации и упаковки гидратных сфер ионов SDS, а также влияние на них температуры [45].

Определены значения изменения парциального мольного объема ($\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ}$) при переносе SDS из воды в водные растворы Трп (табл. 4):

$$\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ} = V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O} - \text{SDS} - \text{Трп}) - V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O} - \text{SDS}). \quad (6)$$

Как известно [45–47], величины $\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ}$ чувствительны к сольватационным эффектам. Согласно модели перекрывания гидратных сфер Гэрни [46, 47], положительные значения $\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ} > 0$ отражают взаимодействия, обусловленные электростатическими силами, водородными связями и др. Взаимодействие между неполярными фрагментами молекул (за счет гидрофобных сил) сопровождается понижением объема ($\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ} < 0$) [45–47]. Значения $\Delta_{\text{тр}}V_{\phi}^{\circ}$ положительны для исследуемой системы (табл. 4), что свидетельствует о преимущественно электростатическом характере связывания цвиттер-ионных форм Трп с ионами мономеров SDS в предмицеллярной области и с анионной поверхностью мицелл SDS в мицеллярной области растворов. При этом могут образовываться водородные связи между атомами кислорода группы –OSO₃[–] в молекуле SDS и атомами водорода

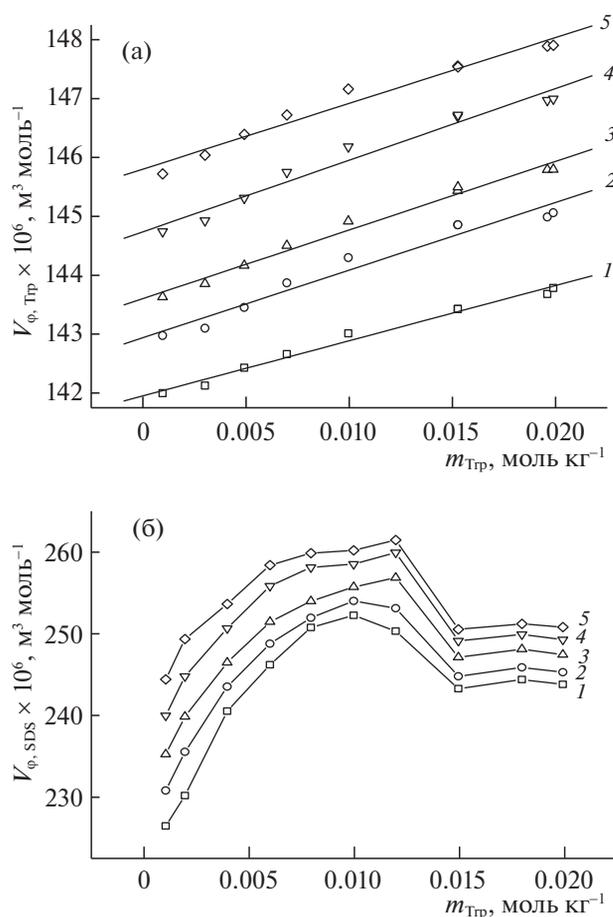


Рис. 2. Концентрационные зависимости кажущегося мольного объема L-триптофана в воде (а) и додецилсульфата натрия в водных растворах L-триптофана (б) при разных температурах: 1 – 293.15, 2 – 295.15, 3 – 303.15, 4 – 308.15, 5 – 313.15 К.

карбоксильной или аминогрупп в молекуле Трп. Полученные результаты согласуются с данными [48–50].

Температурная зависимость парциальных мольных объемов SDS в водных растворах Трп успешно описывается полиномом:

$$V_{\phi, \text{SDS}}^{\circ} = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \quad (7)$$

где α , β и γ – константы, T – температура. В табл. 3 приведены значения первой производной парциального мольного объема по температуре при постоянном давлении для предмицеллярной и мицеллярной областей исследуемых растворов. Они отрицательны для предмицеллярного состояния SDS в воде [26] и становятся положительными для водных растворов SDS в присутствии Трп, тем самым подтверждая факт “вытеснения” молекул электрострикционно сжатой воды из гидратных оболочек растворенных веществ в раствор при взаимодействии ионов SDS с цвиттер-ионами

Таблица 4. Значения предельного кажущегося мольного объема переноса ($\Delta_{tr} \partial V_{\phi, SDS}^{\circ} \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$) додецилсульфата натрия (SDS) из воды в водные растворы L-триптофана ($m = 1.0 \times 10^{-2} \text{ моль/кг}$) при разных температурах

T, К	SDS–Трп	SDS–Трп
	предмицеллярный раствор	мицеллярный раствор
293.15	13.3	30.6
298.15	27.8	44.2
303.15	43.7	55.7
308.15	55.8	60.8
313.15	68.7	63.5

аминокислоты, что сопровождается повышением объема системы.

Влияние растворенного вещества на структуру растворителя может быть оценено с использованием уравнения Хеплера [51]:

$$(\partial C_p^{\circ} / \partial T)_p = -T(\partial^2 V_{\phi}^{\circ} / \partial T^2)_p. \quad (8)$$

Если значения второй производной $(\partial^2 V_{\phi, SDS}^{\circ} / \partial T^2)_p$ отрицательны, то имеет место структуроразрушающий эффект растворенного вещества, тогда как положительные значения указывают на его способность укреплять структуру растворителя [51]. В исследуемых растворах параметр $(\partial^2 V_{\phi, SDS}^{\circ} / \partial T^2)_p$ имеет следующие значения ($\text{см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ К}^{-2}$) в предмицеллярной и мицеллярной областях соответственно: 0.0279 и 0.0118 для SDS–Gly–H₂O [26]; –0.14858 и –0.001714 для SDS–Трп–H₂O. Полученные результаты показывают, что в отличие от глицина, диглицина и триглицина, приводящих к стабилизации структуры растворителя [26], Трп проявляет характер структуроразрушающего растворенного вещества, увеличивая средство молекул SDS к растворителю и понижая гидрофобный эффект, рассматриваемый в качестве основной движущей силы мицеллообразования.

Результаты квантово-химического исследования. В предыдущих работах [27, 52] нами были рассмотрены конформеры SDS. NBO-анализ распределения электронной плотности показал чисто ионный характер связи Na–O в исследуемой молекуле. Ион Na⁺ способен мигрировать в окрестностях ионного фрагмента SO₄[–], при этом оставаясь с ним прочно связанным. Полученные результаты и наиболее устойчивый конформер SDS использованы в данной работе при моделировании комплексов с рассматриваемой аминокислотой.

Стартовая структура L-триптофана воспроизведена из кристаллографических данных [53],

описывающих наиболее устойчивое конформационное состояние цвиттер-ионов в кристалле. В водном растворе в интервале pH от 3.8 до 7.8 триптофан также существует преимущественно в цвиттер-ионной форме (HL[±]) [54]. Поскольку рассмотрение канонической или молекулярной формы Трп не входило в цели данной работы, для оптимизации структуры аминокислоты методом DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) в условиях поляризуемого континуума использовался только цвиттер-ион.

Межатомные расстояния в наиболее устойчивой конфигурации цвиттер-иона, оптимизированного для условий поляризуемого континуума, совпадают с аналогичными значениями в кристаллических аминокислотах с точностью до 0.01 Å [53]. Плоская конфигурация индольного фрагмента сохраняется как в кристалле, так и в полярном растворителе. Валентные и торсионные углы не претерпевают значительных изменений. Однако в условиях поляризуемого континуума по сравнению с кристаллической структурой наблюдается образование внутримолекулярной водородной связи типа N–H...O, длина которой составляет 1.930 Å. В работе [55] было установлено, что наиболее стабильные конформеры Трп имеют внутримолекулярную водородную связь между карбоксильными и амидными группами. На этом основании последующее моделирование комплексов SDS...Трп проведено с использованием оптимизированного нами конформера аминокислоты для условий поляризуемого континуума.

В состав цвиттер-иона L-триптофана входят зарядные группы NH₃⁺ и COO[–], а также индольный фрагмент, содержащий гетероатом (N). В качестве стартовых структур комплексов использованы разные ориентации аминокислоты относительно молекулы SDS. Так, нами рассмотрены два комплекса. В комплексе I (рис. 3) Трп ориентируется группой NH₃⁺ к одному из атомов кислорода, принадлежащих фрагменту SO₄[–] додецилсульфата натрия таким образом, что между группой COO[–] аминокислоты возникает электростатическое притяжение к иону натрия Na⁺. В результате такого взаимодействия образуется межмолекулярная H-связь средней силы ($r = 1.765 \text{ Å}$), и происходит разрыв внутримолекулярной водородной связи Трп. В комплексе II (рис. 4) L-триптофан ориентирован по отношению к SDS так, что индольный фрагмент аминокислоты приближен к атомам кислорода додецилсульфата натрия, а отрицательно заряженный полюс цвиттер-иона не взаимодействует с ионом натрия Na⁺. Здесь также наблюдается разрыв внутримолекулярной водородной связи аминокислоты и образование слабой межмолекулярной H-связи, длина которой равна 1.946 Å.

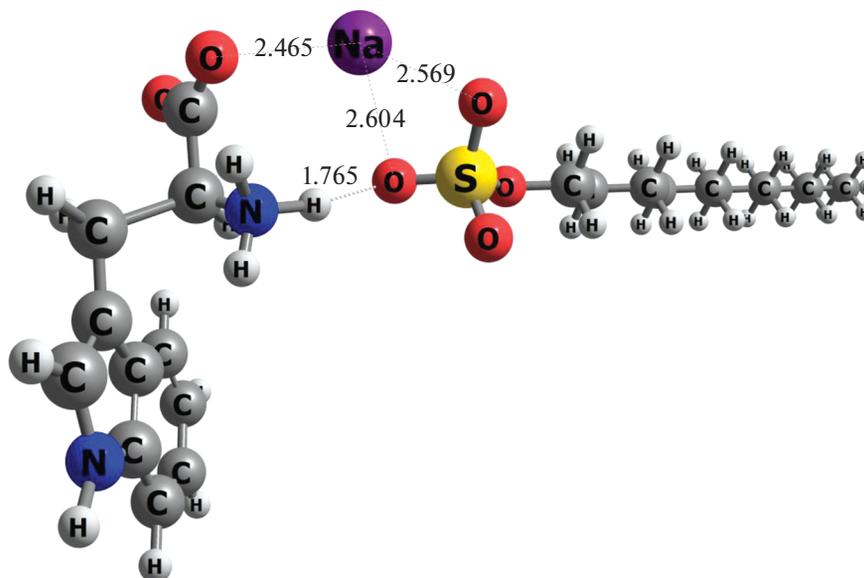


Рис. 3. Оптимизированная конфигурация комплекса I, образованного мономером SDS и цвиттер-ионом Трп.

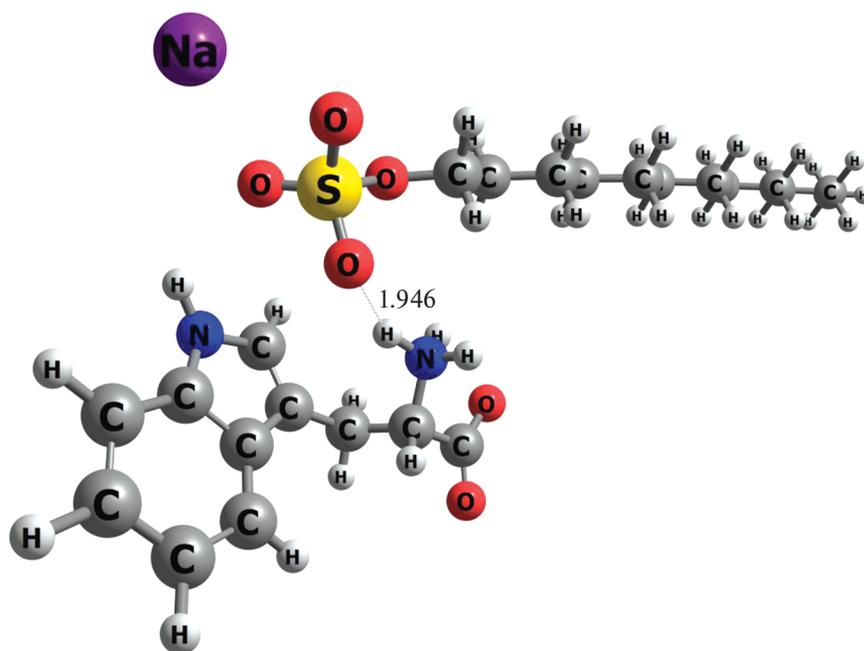


Рис. 4. Оптимизированная конфигурация комплекса II, образованного мономером SDS и цвиттер-ионом Трп.

Отметим, что плоская конфигурация индольного кольца L-триптофана сохраняется как в комплексе I, так и в комплексе II, что подтверждает “жесткую” структуру ароматического фрагмента данной аминокислоты. В табл. 5, наряду с геометрическими характеристиками Н-связей, показаны и энергетические свойства образуемых комплексов SDS...Трп.

Изменение энергии в процессе образования комплексов рассчитывалось по уравнению

$$E_{\text{comp}} = E_{\text{Трп+SDS}} - E_{\text{isol Трп}} - E_{\text{isol SDS}}, \quad (9)$$

где $E_{\text{Трп+SDS}}$, $E_{\text{isol Трп}}$ и $E_{\text{isol SDS}}$ — значения энергий оптимизированных структур комплекса и изолированных триптофана и молекулы SDS.

Как видно из табл. 5, энергия комплексообразования более отрицательна для комплекса I, чем для комплекса II. По-видимому, это обусловлено тем, что в первом случае во взаимодействии Трп с молекулой додецилсульфата натрия принимают

Таблица 5. Изменение энергии (ккал/моль) в процессе комплексообразования (E_{comp}) молекулы SDS с L-триптофаном и геометрические характеристики межмолекулярных водородных связей N–H...O в образующих комплексах

Комплекс	E_{comp}	$r(\text{N–H...O}), \text{Å}$	$\angle \text{N–H...O}$
I	–35.8	1.765	165.4°
II	–30.4	1.946	149.9°

участие как положительно заряженный полюс аминокислоты (NH_3^+), так и ионизированная группа COO^- . Следовательно, вероятность реализации комплекса I в растворе выше, чем комплекса II.

Таким образом, вычисленные значения предельных кажущихся мольных объемов додецилсульфата натрия ($V_{\phi, \text{SDS}}^\circ$) в водных растворах Тгр в изученном интервале температур, а также параметров ($\partial V_{\phi, \text{SDS}}^\circ / \partial T$)_p и ($\partial^2 V_{\phi, \text{SDS}}^\circ / \partial T^2$)_p и мольного объема переноса $\Delta_{\text{tr}} V_{\phi}^\circ$ SDS из воды в водные растворы аминокислоты свидетельствуют о существенном вкладе электростатических, сольватационных эффектов и водородных связей во взаимодействие между растворенными веществами. Показано, что добавление гетероциклической аминокислоты Тгр вызывает уменьшение склонности молекул SDS к агрегации в растворах и приводит к изменению ККМ.

Методом квантовой химии – DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) – проведено моделирование комплексов додецилсульфата натрия (SDS) с цвиттер-ионом L-триптофана. Строение и энергии образования двух комплексов SDS...Тгр определены с учетом эффектов гидратации в рамках модели поляризуемого континуума (PCM). Показано, что более стабильный комплекс характеризуется не только наличием межмолекулярной водородной связи, но и большим вкладом электростатических взаимодействий в исследуемые процессы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-01032).

Денсиметрические исследования проведены на оборудовании ЦКП “Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований” ИХР РАН (<http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antimicrobial Peptides: Methods and Protocols / Ed. by A. Giuliani, A.C. Rinaldi. USA, New York: Humana Press, 2010.
2. Bozorgmehr M.R., Saberi M., Chegini H. // J. Mol. Liq. 2014. V. 199. P. 184.
3. Ding Y., Shu Y., Ge L., Guo R. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 298. P. 163.
4. Liu Z., Guo X., Feng Z., Jia L. // J. Solution Chem. 2015. V. 44. P. 293.
5. Thaker H.D., Sgolastra F., Clements D., Scott R.W., Tew G.N. // J. Med. Chem. 2011. V. 54. P. 2241.
6. Ермак И.М., Давыдова В.Н. // Биологические мембраны: Журнал мембранной и клеточной биологии. 2008. Т. 25. № 5. С. 323.
7. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 8. С. 808.
8. Brash J.L., Horbett T.A. Proteins at interfaces II: Fundamentals and applications. 602. Washington, DC: American Chemical Society, 1995.
9. Sumina E.G. // In: Nanoanalytics, nanoobjects and nanotechnologies in analytical chemistry. Ed. by S. Shtykov. Berlin, Germany: De Gruyter, 2018. P. 411–441.
10. Khaledi M.G., Rodgers A.H. // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 239. P. 121.
11. Badarayani R., Kumar A. // J. Chem. Thermodynamics. 2004. V. 36. P. 49.
12. Чернышева О.С., Маслова Я.А. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 3. С. 396.
13. Sumina E.G., Sorokina O.N., Uglanova V.Z., Sorokina T.E. // Italian Sci. Rev. 2015. V. 26. № 5. P. 101.
14. Singh S.K., Kundu A., Kishore N. // J. Chem. Thermodynamics. 2004. V. 36. P. 7.
15. Chauhan S., Chauhan M.S., Sharma P., Rana D.S., Umar A. // Fluid Phase Equilib. 2013. V. 337. P. 39.
16. Yan Z., Sun X., Li W.-W., Li Y., Wang J. // J. Chem. Thermodynamics. 2011. V. 13. P. 1468.
17. Ali A., Malik N.A., Uzair S., Ali M. // Mol. Phys. 2014. V. 112. P. 2681.
18. Hossain M.S., Biswas T.K., Kabiraz D.Ch., Islam Md.N., Huque M.E. // J. Chem. Thermodynamics. 2014. V. 71. P. 6.
19. Bello M., Gutierrez G., Garcia-Hernandez E. // Biophys. Chem. 2012. V. 165–166. P. 79.
20. Talele P., Kishore N. // J. Chem. Thermodynamics. 2014. V. 70. P. 182.
21. Заводинский В.Г., Гниденко А.А., Давыдова В.Н. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. № 2. С. 11.
22. Нольде Д.Е., Волынский П.Е., Арсеньев А.С., Ефремов Р.Г. // Биоорг. химии. 2000. Т. 26. № 2. С. 130. [Nolde D.E. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2000. V. 26. P. 115.]
23. Khamidullina A.S., Vakulin I.V., Talipov R.F., Shepelevich I.S. // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. № 6. P. 985.
24. Qiu Z., Xia Y., Wang H., Diao K. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 3. P. 462.
25. Бродская Е.Н. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 2. С. 167.
26. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Тарасова Г.Н. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 862.
27. Гиричева Н.И., Курбатова М.С., Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58. № 8. С. 1648.

28. Зимон А.Д., Евтушенко А.М., Крашенинникова И.Г. Физическая и коллоидная химия. Учебно-практическое пособие. М.: МГУТУ, 2004. 81 с.
29. Tang X., Koenig P.H., Larson R.G. // *J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 118. P. 3864.
30. Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. 352 с.
31. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
32. Nagai H., Kuwabara K., Carta G. // *J. Chem. Eng. Data*. 2008. V. 53. P. 619.
33. Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids / Ed. by G.C. Barrett. London–N.Y.: Chapman and Hall, 1985. 684 p.
34. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
35. Kell G.S. // *J. Chem. Eng. Data*. 1975. V. 20. P. 97.
36. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 724.
37. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
38. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 2999.
39. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с. [Harned H.S., Owen B.B. The physical chemistry of electrolytic solutions. New York, 1950.]
40. Millero F.J. // *Chem. Rev.* 1971. V. 71. P. 147.
41. Zhao H. // *Biophys. Chem.* 2006. V. 122. P. 157.
42. Forgács E. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. V. 349. P. 743.
43. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов) / Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Проспект, 2011. 688 с.
44. Masson D.O. // *Phyl. Mag.* 1929. V. 8. P. 218.
45. Lepori L., Gianni P. // *J. Sol. Chem.* 2000. V. 29. P. 405.
46. Franks F. Water: A Comprehensive Treatise. Vol. 3. New York: Plenum Press, 1973.
47. Gurney R.W. Ionic processes in solution. New York: McGraw Hill, 1953.
48. Singh S.K., Kundu A., Kishore N. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2004. V. 36. P. 7.
49. Yan Z., Zhang Q., Li W.-W., Wang J. // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. P. 3560.
50. Harutyunyan N.G., Harutyunyan L.R., Harutyunyan R.S. // *Thermochim. Acta*. 2010. V. 498. P. 124.
51. Hepler L.G. // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. P. 4613.
52. Усольцева Н.В., Смирнова А.И., Жарникова Н.В. и др. // Жидк. крист. и их практич. использ. 2016. Т. 16. С. 70.
53. The Cambridge Crystallographic Data Centre, Leibniz Institute for Information Infrastructure, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/cc1231sk&sid=DataCite>
54. Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Mezhevoi I.N., Tarasova G.N. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. № 12. P. 2229.
55. Dunaeva V.V., Girichev G.V., Giricheva N.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. № 3. P. 37.

УДК 544.18:544.431

МЕХАНИЗМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДЕГИДРАТАЦИИ КАТИОНА H_3SO_4^+ © 2021 г. А. А. Дегтярев^{a,*}, Т. П. Дьячкова^a, Д. П. Ростова^a, А. В. Рухов^a^a Тамбовский государственный технический университет, 392000, Тамбов, Россия

*e-mail: ad.dycost@gmail.com

Поступила в редакцию 08.10.2020 г.

После доработки 24.11.2020 г.

Принята к публикации 03.12.2020 г.

Представлены результаты оценки адекватности различных функционалов DFT для описания реакций изомеризации и дегидратации катиона H_3SO_4^+ , выбран наиболее корректный метод. Проведено исследование механизма реакции образования катиона HSO_3^+ в вакууме и при неявном учете растворителя по модели COSMO, в качестве растворителя выбрана безводная серная кислота, а также олеум с 5 и 15%-ным (мас. %) содержанием SO_3 . Оценены термодинамические характеристики реакции образования катиона HSO_3^+ . Показано, что в интервале температур от 25 до 100°C протекание этого процесса как в вакууме, так и в растворителе, маловероятно.

Ключевые слова: H_3SO_4^+ , HSO_3^+ , дегидратация, сульфлирующий агент, DFT, COSMO

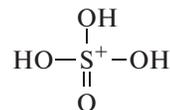
DOI: 10.31857/S0044453721080082

Катион H_3SO_4^+ — продукт автопротолиза серной кислоты [1] — имеет важное значение и как самостоятельный сульфлирующий агент, и как промежуточная частица при образовании более сильного сульфлирующего агента — частицы HSO_3^+ [2]. Катион HSO_3^+ может получаться из H_3SO_4^+ путем отщепления молекулы воды. Цель настоящего исследования — установление механизма реакции дегидратации H_3SO_4^+ , а также влияния растворителя на энергетический барьер этой реакции.

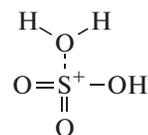
Ранее в [3] методами Хартри–Фока, DFT, теории возмущений и экспериментально изучалась газофазная дегидратация катиона H_3SO_4^+ . Экспериментальное значение энергии превращения $\text{H}_3\text{SO}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_3^+$ составило 225 ± 18 кДж/моль, теоретическое — 148 кДж/моль (MP2/6-311+G(d,p)). Различие между реальными и вычисленными значениями объяснялось малым количеством поляризационных функций при расчете катиона H_3SO_4^+ . В настоящей работе проведено сравнение различных функционалов DFT и метода MP2 с целью выбора наиболее корректно описывающего превращения в данной системе. В качестве эталонного метода для оценки адекватности использован метод связанных кластеров.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Катион H_3SO_4^+ , образующийся при автопротолизе, имеет структуру с равнозначными связями S—O—H вида [1, 4]:



Согласно [3], при изомеризации возникает катион вида:



При отщеплении от него молекулы воды образуется катион HSO_3^+ .

Таким образом, в качестве объектов моделирования выбраны:

- исходный катион (H_3SO_4^+);
- его изомер ($\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2\text{OH}^+$);
- переходное состояние, соединяющее их (TS);
- отдельные частицы HSO_3^+ и H_2O .

В качестве функционалов применены наиболее часто используемые из каждой группы: PBE [5] (GGA функционалы), M-06L [6] (meta-GGA-функционалы), B3LYP5 [7], PBE0 [8] (глобальные

гибридные GGA-функционалы), M06, M06-2X [9] (глобальные гибридные meta-GGA-функционалы), LC-BLYP [10], ω B97x [11] (пространственно-разделенные гибридные функционалы) и B2T-PLYP [12] (дважды гибридные функционалы).

Для учета сил дисперсионного взаимодействия выбрана коррекция Grimme по методам D3BJ [131] (PBE, B3LYP5, PBE0, ω B97x), D3Zero [14] (M-06L, M06, M06-2X) и D2 [15] (LC-BLYP).

Во всех случаях использованы базисные наборы семейства Даннинга с добавлением диффузионных функций aug-cc-pVXZ [16, 17]. Для методов DFT применены наборы до трехэкспоненциальных включительно (X = D, T), для методов теории возмущений и связанных кластеров – до пятиэкспоненциальных (X = D, T, Q, 5).

При использовании метода связанных кластеров выбрана его реализация DLPNO-CCSD(T) [18]. Также использовано приближение к полному базисному набору по методу F-12 [19] (DLPNO-CCSD(T)-F12D) в сочетании с базисом cc-pVDZ-F12 [20].

Учет влияния растворителя осуществлен по континуальной модели COSMO [21]. В качестве растворителя рассмотрена безводная серная кислота в оценочных расчетах и, дополнительно, 5 и 15 (мас.%)–ные растворы SO_3 в H_2SO_4 при исследовании механизма образования HSO_3^+ . Диэлектрическая проницаемость растворителя составляла: $\epsilon = 101$ (0% SO_3), 259 (5% SO_3), 359 (15% SO_3) [22]. Эффективный радиус растворителя принят равным 1.3 Å для всех концентраций [23].

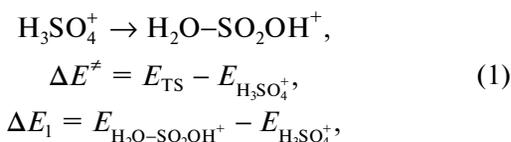
На уровне теории CCSD(T) проведены только одноточечные расчеты, геометрии для которых получены методом MP2/aug-cc-pV5Z.

Все расчеты осуществлены в программном комплексе ORCA [24], визуализация расчетов – в программном комплексе wxMacMolPlt [25].

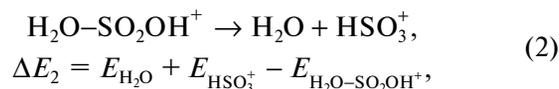
Для оценки точности метода использованы два параметра: значение энергии изомеризации и длина связи S1–O5 в изомере $\text{H}_2\text{O}–\text{SO}_2\text{OH}^+$. В качестве эталона сравнения использованы значения энергии, полученное на уровне теории DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z, и геометрия, полученная на уровне теории MP2/aug-cc-pV5Z. В качестве критерия адекватности метода принято выполнение условий “химической точности” (погрешность менее 1 ккал/моль \approx 4.19 кДж/моль) и наименьшая погрешность расчета длины связи S1–O5.

Связь S1–O5 выбрана в качестве критерия оценки по причине сильной зависимости ее длины от метода расчета, как будет показано ниже.

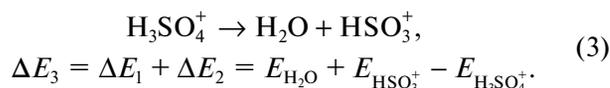
Оценка энергии проведена для стадии изомеризации катиона H_3SO_4^+ :



для стадии отщепления молекулы воды:



и суммарной реакции:



Дополнительно оценены профили энтальпии и свободной энергии Гиббса для реакций:

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= H_{\text{TS}} - H_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}, \\ \Delta H_1 &= H_{\text{H}_2\text{O}–\text{SO}_2\text{OH}^+} - H_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}, \\ \Delta H_2 &= H_{\text{H}_2\text{O}} + H_{\text{HSO}_3^+} - H_{\text{H}_2\text{O}–\text{SO}_2\text{OH}^+}, \\ \Delta H_3 &= \Delta H_1 + \Delta H_2 = H_{\text{H}_2\text{O}} + H_{\text{HSO}_3^+} - H_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}, \\ \Delta G^\ddagger &= G_{\text{TS}} - G_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}, \\ \Delta G_1 &= G_{\text{H}_2\text{O}–\text{SO}_2\text{OH}^+} - G_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}, \\ \Delta G_2 &= G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{HSO}_3^+} - G_{\text{H}_2\text{O}–\text{SO}_2\text{OH}^+}, \\ \Delta G_3 &= \Delta G_1 + \Delta G_2 = G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{HSO}_3^+} - G_{\text{H}_3\text{SO}_4^+}. \end{aligned}$$

Таблица 1. Оценка погрешности методов связанных кластеров и теории возмущений, вакуум

Базис	ΔE_1 , кДж/моль	E_{err} , кДж/моль	$r(\text{S1–O5})$, Å	r_{err} , Å
MP2				
aug-cc-pVDZ	27.15	41.94	2.073	0.151
aug-cc-pVTZ	51.41	17.67	1.967	0.046
aug-cc-pVQZ	55.43	13.66	1.936	0.014
aug-cc-pV5Z	57.63	11.45	1.922	–
DLPNO-CCSD(T)				
aug-cc-pVDZ	40.15	28.93	–	–
aug-cc-pVTZ	62.58	6.51	–	–
aug-cc-pVQZ	67.4	1.68	–	–
aug-cc-pV5Z	69.08	–	–	–
cc-pVDZ-F12	63.95	5.14	–	–

Примечание: жирным выделены значения ошибок оценки энергии менее 1 ккал/моль; E_{err} – ошибка расчета ΔE_1 по сравнению с DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z; r_{err} – ошибка расчета $r(\text{S1–O5})$ по сравнению с MP2/aug-cc-pV5Z.

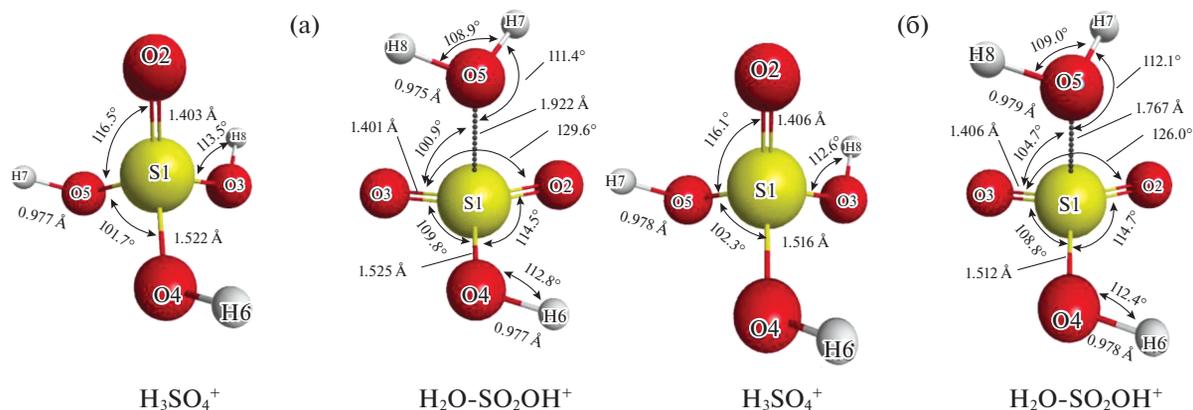


Рис. 1. Геометрия изомеров H_3SO_4^+ , рассчитанная методом MP2/aug-cc-pV5Z в вакууме (а) и в растворителе (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Геометрические параметры исходного катиона и его изомера приведены на рис. 1.

Рассчитанное расстояние S1–O5 (1.922 Å в вакууме) существенно больше длины ковалентных одинарных связей S–O (1.665 Å для пиросерных кислот [26], 1.54 Å для серной кислоты [27]). Можно предположить, что данная связь образована за счет электростатического взаимодействия частичных зарядов на атомах серы и кислорода. Значение ее длины свидетельствует о том, что эта связь слабее, чем ковалентная, следовательно, можно ожидать ее относительно легкого разрыва с образованием катиона HSO_3^+ и молекулы воды.

При учете растворителя геометрия исходного катиона сохраняется (рис. 1), для изомера наиболее существенное изменение наблюдается в длине связи S1–O5 (уменьшение на 0.145 Å).

Результаты оценки геометрических и энергетических параметров, полученные постхартри-фоксовскими методами, для вакуума приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при использовании метода теории возмущений второго порядка даже применение широких базисов не позволяет получить оценку энергии процесса с приемлемой точностью. Применение методов связанных кластеров позволяет приблизиться к точной оценке энергии на базисах не ниже QZ. Использование малых базисов приводит к завышенному значению длины связи S1–O5 и заниженному значению энергии изомеризации.

Результаты оценки геометрических и энергетических параметров, полученные методами теории функционала плотности, для вакуума приведены в табл. 2.

Таблица 2. Оценка погрешности методов теории функционала плотности, вакуум

Функционал	aug-cc-pVDZ				aug-cc-pVTZ			
	ΔE_1	E_{err}	$r(\text{S1}-\text{O5})$	r_{err}	ΔE_1	E_{err}	$r(\text{S1}-\text{O5})$	r_{err}
	кДж/моль		Å		кДж/моль		Å	
PBE	25.51	43.57	2.094	0.173	36.67	32.42	2.042	0.120
M06-L	30.34	38.75	2.090	0.168	42.68	26.4	2.008	0.086
B3LYP5	39.8	29.29	2.066	0.144	51.05	18.04	2.001	0.079
PBE0	52.85	16.23	2.001	0.079	63.69	5.4	1.935	0.014
M06	49.29	19.79	2.008	0.086	57.95	11.13	1.939	0.018
M06-2X	61.9	7.18	1.954	0.032	71.4	-2.32	1.908	-0.014
LC-BLYP	54.66	14.42	1.969	0.048	63.45	5.63	1.921	-0.0004
ω B97x	56.58	12.5	1.981	0.059	66.15	2.93	1.928	0.006
B2T-PLYP	41.15	27.93	2.050	0.129	57.18	11.91	1.970	0.048

Примечание: жирным выделены значения ошибок оценки энергии менее 1 ккал/моль; E_{err} – ошибка расчета ΔE_1 по сравнению с DPLNO-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z; r_{err} – ошибка расчета $r(\text{S1}-\text{O5})$ по сравнению с MP2/aug-cc-pV5Z.

Таблица 3. Оценка погрешности методов связанных кластеров и теории возмущений (COSMO, 100% H₂SO₄)

Базис	ΔE_1 , кДж/моль	E_{err} , кДж/моль	$r(\text{S1-O5})$, Å	r_{err} , Å
MP2				
aug-cc-pVDZ	25.01	19.98	1.900	0.134
aug-cc-pVTZ	35.87	9.12	1.803	0.037
aug-cc-pVQZ	36.88	8.11	1.779	0.013
aug-cc-pV5Z	37	7.98	1.770	—
DPLNO-CCSD(T)				
aug-cc-pVDZ	31.79	13.2	—	—
aug-cc-pVTZ	42.72	2.27	—	—
aug-cc-pVQZ	44.68	0.31	—	—
aug-cc-pV5Z	44.99	—	—	—
cc-pVDZ-F12	17.01	27.98	—	—

Примечание: жирным выделены значения ошибок оценки энергии менее 1 ккал/моль; E_{err} — ошибка расчета ΔE_1 по сравнению с DPLNO-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z; r_{err} — ошибка расчета $r(\text{S1-O5})$ по сравнению с MP2/aug-cc-pV5Z.

Из табл. 2 видна общая тенденция уменьшения ошибок при переходе к более широкому базису. В целом, можно выделить лучшие результаты для пространственно-разделенных функционалов: ω B97x попадает в условие “химической точности”, LC-BLYP близок к нему. Функционал M06-2X демонстрирует изменение знака ошибки оценки энергии, что может указывать на случайное совпадение полученного значения с эталонным. Из остальных функционалов погрешность, близкую к допустимой, демонстрирует только PBE0.

Для сравнения приведены значения энергии изомеризации ΔE_1 , рассчитанные в работе [3] различными методами, кДж/моль:

$$\text{HF}/6\text{-}31\text{G}(d) - 85.4,$$

$$\text{MP2}/6\text{-}311+\text{G}(d, p) - 24.2,$$

$$\text{B3LYP}/6\text{-}311+\text{G}(d, p) - 33.5,$$

которые дополнительно подтверждает низкую точность моделирования данной реакции с использованием глобальных гибридных GGA-функционалов и метода теории возмущений.

Результаты оценки геометрических и энергетических параметров, полученные постхартри-фокскими методами, для растворителя приведены в табл. 3.

По результатам, представленным в табл. 3, можно сделать вывод, что при учете растворителя погрешность практически всех методов снижается. Для методов связанных кластеров достаточным становится использование трехэкспоненциального базисного набора. Исключение составляет метод DLPNO-CCSD(T)-F12D, погрешность которого, наоборот, сильно возросла. Методы теории возмущений по-прежнему не обеспечивают требуемую точность расчета.

Результаты оценки геометрических и энергетических параметров, полученные методами теории функционала плотности, для растворителя приведены в табл. 4.

Для методов теории функционала плотности также наблюдается тенденция к снижению ошибки энергии при переходе к растворителю. Для трехэкспоненциального базисного набора погрешность в пределах допустимой достигается при использовании функционалов PBE0, M06-2X, LC-BLYP и ω B97x. Однако увеличение по-

Таблица 4. Оценка погрешности методов теории функционала плотности (COSMO, 100% H₂SO₄)

Функционал	aug-cc-pVDZ				aug-cc-pVTZ			
	ΔE_1	E_{err}	$r(\text{S1-O5})$	r_{err}	ΔE_1	E_{err}	$r(\text{S1-O5})$	r_{err}
	кДж/моль		Å		кДж/моль		Å	
PBE	19.42	25.56	1.941	0.175	25.82	19.16	1.884	0.118
M06-L	24.69	20.29	1.906	0.140	28.07	16.92	1.831	0.065
B3LYP	28.59	16.4	1.888	0.122	35.07	9.92	1.830	0.064
PBE0	39.65	5.34	1.845	0.079	42.85	2.14	1.787	0.021
M06	39.75	5.24	1.839	0.073	38.96	6.02	1.788	0.021
M06-2X	45.93	-0.94	1.815	0.049	48.23	-3.25	1.762	-0.004
LC-BLYP	37.48	7.5	1.821	0.054	41.68	3.31	1.775	0.009
ω B97x	39.59	5.4	1.828	0.062	44.35	0.63	1.781	0.014
B2T-PLYP	30.64	14.34	1.871	0.105	39.57	5.42	1.799	0.033

Примечание: жирным выделены значения ошибок оценки энергии менее 1 ккал/моль; E_{err} — ошибка расчета ΔE_1 по сравнению с DPLNO-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z; r_{err} — ошибка расчета $r(\text{S1-O5})$ по сравнению с MP2/aug-cc-pV5Z.

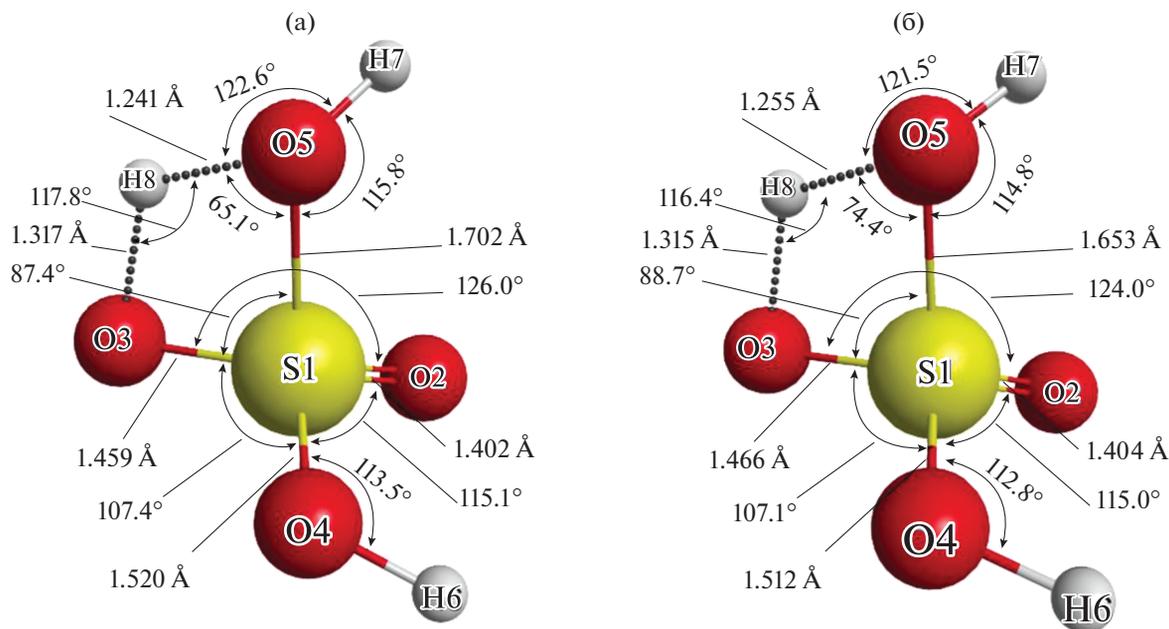


Рис. 2. Геометрия переходного состояния (TS), рассчитанная методом MP2/aug-cc-pV5Z в вакууме (а) и в растворе (б).

грешности на функционале M06-2X при переходе к более широкому базису также может рассматриваться в пользу скорее случайного попадания ошибки в требуемый диапазон.

Таким образом, имеется один функционал, удовлетворяющий условиям адекватности как для вакуума, так и для растворителя – ω B97x, который был использован для дальнейших расчетов.

Таблица 5. Энергетические характеристики реакций (1)–(3), кДж/моль

ΔE_i	Вакуум	0% SO ₃	5% SO ₃	15% SO ₃
ω B97x/aug-cc-pVTZ				
ΔE^\ddagger	183.83	175.23	175.09	175.06
ΔE_1	66.15	44.35	43.94	43.86
ΔE_2	163.6	151.96	152.01	152.02
ΔE_3	229.75	196.32	195.95	195.88
MP2/aug-cc-pV5Z				
ΔE^\ddagger	177.40	170.02	169.87	169.85
ΔE_1	57.63	37.03	36.61	36.54
ΔE_2	156.99	146.39	146.44	146.46
ΔE_3	214.63	183.42	183.05	183.0
DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z				
ΔE^\ddagger	188.87	180.01	179.87	179.84
ΔE_1	69.08	44.99	44.57	44.50
ΔE_2	156.98	149.23	149.30	149.31
ΔE_3	226.06	194.22	193.87	193.80

Следующий этап – расчет геометрии (рис. 2) и энергии переходного состояния, а также отдельных частиц HSO₃⁺ и H₂O (табл. 5).

Погрешность метода ω B97x/aug-cc-pVTZ при расчете энергий ΔE^\ddagger и ΔE_2 в вакууме оказалась несколько выше требуемой (5.04 и 6.62 кДж/моль), однако погрешность расчета суммарной энергии ΔE_3 (3.69 кДж/моль) не превышает допустимой.

Таблица 6. Тепловые эффекты реакций (1)–(3), 298 К

ΔH_i	Вакуум	0% SO ₃	5% SO ₃	15% SO ₃
ω B97x/aug-cc-pVTZ				
ΔH^\ddagger	172.24	163.21	162.89	162.87
ΔH_1	67.81	46.75	46.31	46.25
ΔH_2	155.02	141.45	141.54	141.52
ΔH_3	222.83	188.20	187.85	187.77
MP2/aug-cc-pV5Z				
ΔH^\ddagger	165.49	157.88	157.76	157.75
ΔH_1	58.94	40.70	40.56	40.50
ΔH_2	147.81	134.80	134.57	134.55
ΔH_3	206.75	175.51	175.14	175.05
DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z				
ΔH^\ddagger	176.96	167.86	167.76	167.74
ΔH_1	70.39	48.66	48.52	48.45
ΔH_2	147.79	137.64	137.44	137.40
ΔH_3	218.18	186.30	185.95	185.85

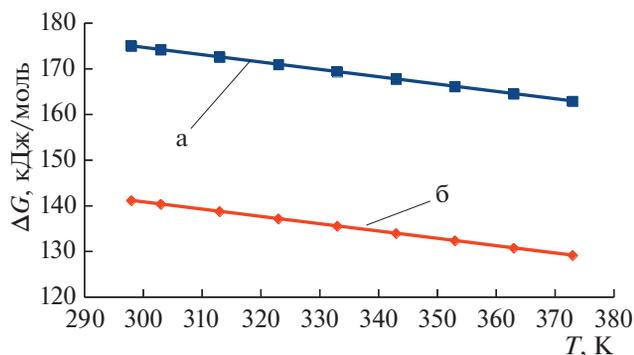


Рис. 3. Изменение свободной энергии Гиббса суммарной реакции (ΔG_3) в вакууме (а) и в растворителе (0% SO_3) (б), рассчитанное методом DFT/ $\omega\text{B97x}/\text{aug-cc-pVTZ}$.

Метод MP2/aug-cc-pV5Z не обеспечивает требуемой точности расчетов, кроме оценки ΔE_2 . Суммарная энергия образования катиона HSO_3^+ , рассчитанная с использованием функционала ωB97x (229.75 кДж/моль), достаточно хорошо коррелирует с экспериментальными данными ($225 \pm \pm 18$ кДж/моль). В работе [3] приведены следующие значения энергии ΔE^\ddagger газофазной реакции, кДж/моль:

$$\text{HF}/6\text{-}31\text{G}(d) - 238.5,$$

$$\text{MP2}/6\text{-}311+\text{G}(d, p) - 168.6,$$

$$\text{V3LYP}/6\text{-}311+\text{G}(d, p) - 168.9,$$

которые указывают на занижение данной энергии при моделировании с использованием функ-

Таблица 7. Изменение энергии Гиббса для реакций (1)–(3), 298 К

ΔG_i	Вакуум	0% SO_3	5% SO_3	15% SO_3
$\omega\text{B97x}/\text{aug-cc-pVTZ}$				
ΔG^\ddagger	175.22	167.53	167.26	167.18
ΔG_1	66.53	47.98	47.71	47.60
ΔG_2	108.41	93.12	93.18	93.14
ΔG_3	174.94	141.11	140.89	140.74
MP2/aug-cc-pV5Z				
ΔG^\ddagger	168.56	162.44	162.38	162.39
ΔG_1	57.07	41.11	42.16	42.10
ΔG_2	101.45	87.94	86.68	86.65
ΔG_3	158.52	129.05	128.83	128.75
DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pV5Z				
ΔG^\ddagger	180.03	172.42	172.38	172.38
ΔG_1	68.52	49.07	50.11	50.05
ΔG_2	101.43	90.78	89.54	89.50
ΔG_3	169.96	139.85	139.65	139.55

ционала V3LYP и метода теории возмущений, хотя и неплохом согласии этих энергий между собой при использовании одинакового базисного набора.

Учет растворителя снижает энергетические барьеры реакции изомеризации (ΔE^\ddagger) на ~ 9 кДж/моль, реакции отрыва молекулы воды (ΔE_2) на 18 (CCSD(T)) и 12 (ωB97x) кДж/моль, суммарной реакции (ΔE_3) на 32 (CCSD(T)) и 33.5 (ωB97x) кДж/моль. Однако изменение концентрации SO_3 в растворителе мало влияет на энергетические характеристики, для всех характеристик разность энергии при варьировании концентрации составляет менее 0.5 кДж/моль.

Для метода связанных кластеров расчет гесса не проводился, и термодинамические характеристики оценивались через электронную энергию CCSD(T) и термохимические поправки по методу MP2. Оценка термодинамических характеристик исследуемых реакций приведена в табл. 6 и 7.

Согласно данным табл. 6, учет термодинамических характеристик несколько снижает энергию активации реакции (1) (ΔH^\ddagger) и суммарный тепловой эффект (ΔH_3), однако расчетные данные по-прежнему коррелируют с экспериментальными.

Сравнение значений изменения энергии Гиббса и энтальпии реакции (табл. 6, 7) показывает, что энтропийный фактор оказывает существенное влияние на реакцию (2) (и соответственно суммарную реакцию), для реакции (1) он незначителен.

Энтропия суммарной реакции положительна, следовательно, увеличение температуры должно смещать равновесие в сторону образования катиона HSO_3^+ . Для оценки данного влияния была рассчитана величина ΔG_3 в диапазоне температур 25–100°C (298–373 К) (рис. 3).

Наибольшие значения константы равновесия суммарной реакции для выбранного диапазона температур равны 1.6×10^{-23} (вакуум) и 8.3×10^{-19} (растворитель), что крайне мало для обеспечения сколь-нибудь заметной концентрации катиона HSO_3^+ при данных температурах.

Учет влияния растворителя в явном виде [28] показывает, что в олеуме частицы HSO_3^+ существуют преимущественно в виде ассоциатов $\text{HSO}_3^+ \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (точнее $\text{HO}_3\text{S} \cdots \text{O} - \text{SO}_3\text{H}_2$, что можно рассматривать и как протонированную форму пиросерной кислоты). Отсюда можно сделать вывод, что катион HSO_3^+ в свободном виде при температурах ниже 100°C не будет оказывать какого-то заметного влияния на процессы сульфирования, несмотря на то, что он — более активный сульфлирующий агент по сравнению с SO_3 [29].

Таким образом, проведено сравнение адекватности методов теории функционала плотности и теории возмущений для исследования реакции изомеризации катиона H_3SO_4^+ , выбран наиболее точный метод ($\omega\text{B97x/aug-cc-pVTZ}$). Методами $\text{CCSD(T)/aug-cc-pV5Z}$, MP2/aug-cc-pV5Z и $\omega\text{B97x/aug-cc-pVTZ}$ проведено исследование реакции образования катиона HSO_3^+ в вакууме и при неявном учете растворителя по модели COSMO.

Произведен расчет термодинамических характеристик реакции образования катиона HSO_3^+ и показано, что при температурах ниже 100°C его концентрация как в вакууме, так и в растворителе слишком мала, для того, чтобы рассматривать его как истинный сульфлирующий агент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weller M., Overton T., Armstrong F., Rourke J.* Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 2018. 943 p.
2. *Bruckner R.* Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms. Academic Press, 2001. 636 p.
3. *Pommerening C.A., Steven M.B., Lee S.S.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 9. P. 1214.
<https://doi.org/10.1021/jp984104w>
4. *Sinha R., Chiavarino B., Fornarini S. et al.* // J. Phys. Chem. Letters. 2010. V. 1. № 11. P. 1721.
<https://doi.org/10.1021/jz100458q>
5. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
6. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125 (19). P. 194101.
<https://doi.org/10.1063/1.2370993>
7. *Lee, C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev B. 1988. V. 37. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
8. *Perdew J.B., Ernzerhof M., Burke K.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105 (22). P. 9982.
<https://doi.org/10.1063/1.472933>
9. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Theor Chem Acc. 2006. V. 120 (1–3). P. 215.
<https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
10. *Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 8425.
<https://doi.org/10.1063/1.1688752>
11. *Najibi A., Goerigk L.* // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. P. 5725.
12. *Karton A., Tarnopolsky A., Lamère J.-F. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 12868.
<https://doi.org/10.1021/jp801805p>
13. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
14. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
15. *Grimme S.* // J. Comput. Chem. 2006. V. 27. P. 1787.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
16. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796.
<https://doi.org/10.1063/1.462569>
17. *Woon D.E., Dunning T.H.* // Ibid. 1993. V. 98. P. 1358.
<https://doi.org/10.1063/1.464303>
18. *Riplinger C., Pinski P., Becker U. et al.* // Ibid. 2016. V. 144. P. 024109.
<https://doi.org/10.1063/1.4939030>
19. *Hättig C., Schmitz G., Kossmann J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14(18). P. 6549.
<https://doi.org/10.1039/c2cp40400a>
20. *Peterson K.A., Adler T.B., Werner H.-J.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128 (8). P. 84102.
<https://doi.org/10.1063/1.2831537>
21. *Klamt A., Schüürmann G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1993. V. 2. P. 799.
<https://doi.org/10.1039/P29930000799>
22. *Warlafen G.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 2326.
<https://doi.org/10.1063/1.1725511>
23. *Klamt A., Eckert F., Arlt W.* // Ann. Rev. Chem. and Biomol. Engng. 2010. V. 1. No 1. P. 101.
<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100903>
24. *Neese F.* // WIREs Comput Mol Sci. 2017. V. 8 (1). P. e1327.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
25. *Bode B.M., Gordon M.S.* // J. Mol. Graphics Mod. 1998. V. 16 (3). P. 133.
[https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00002-9)
26. *Givan A., Loewenschuss A., Nielsen K.J., Rozenberg M.* // J. Mol. Struct. 2007. V. 830(1). P. 21.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.06.027>
27. *Arstila H., Laasonen K., Laaksonen A.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108 (3). P. 1031.
<https://doi.org/10.1063/1.475496>
28. *Degtyarev A.A., Rostova D.P.* // Butlerov Comm. 2020. V. 62. № 4. P. 51.
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-62-4-51>
29. *Degtyarev A.A., Osetrov A.Yu., Rostova D.P.* // Ibid. 2020. V. 63. № 8. P. 64.
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-63-8-64>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183

НАНОРАЗМЕРНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2021 г. А. А. Грейш^{a,*}, А. Л. Кустов^{a,b,**}, П. В. Соколовский^{a,***}

^a Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского, 119991 Москва, Россия

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия;
ООО Эко-Транс-М, Москва, Россия

*e-mail: greish@ioc.ac.ru

**e-mail: kyst@list.ru

***e-mail: levap90@list.ru

Поступила в редакцию 26.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Исследованы адсорбенты CO₂ на основе мезопористых оксидных матриц, модифицированных оксидами цинка, магния и карбонатом натрия. Показано, что с использованием этих систем возможно увеличение адсорбционной емкости до 25–28 мас. %, то есть 0.25–0.28 г CO₂ на 1 г адсорбента. Регенерация сорбентов с целью удаления адсорбированного CO₂ достигается при температурах не выше 200°C.

Ключевые слова: мезопористые оксидные матрицы, наноразмерные адсорбенты CO₂, адсорбционная емкость, регенерация сорбентов

DOI: 10.31857/S0044453721080112

Современное развитие мировой промышленности поставило проблемы, решение которых является приоритетным для безопасной жизнедеятельности человечества и защиты окружающей среды [1, 2]. К числу таких проблем относится проблема улавливания, хранения и утилизации кислых газов, и в частности CO₂, как наиболее распространенного парникового газа.

Разнообразные процессы и материалы для удаления CO₂ из природного газа, отходящих газов промышленных производств, биогаза, в основном каталитические и адсорбционные, подробно описаны в [3]. Для удаления CO₂ из газовых потоков обычно применяют следующие методы:

1. Для удаления больших количеств используют абсорбцию водным раствором какого-либо амина (МЭА, ДЭА, МДЭА, и т.д.). Выбор амина зависит от состава газовой смеси. Удаление этим методом очень энергоемко, поскольку происходит химическая реакция между кислотным компонентом и амином.

2. Для удаления больших количеств CO₂ используются также физические растворители, в которых кислые газы абсорбируются без реакции: наиболее распространенными являются методы Selexol и Rectisol.

3. Для удаления небольших количеств CO₂ используют методы, основанные на Pressure-Swing Adsorption процессах или короткоциклового адсорбции (КЦА), а также мембранном разделении с применением твердых адсорбентов и мембран. При использовании PSA, регенерация адсорбента осуществляется за счет снижения общего давления в системе.

Известно, что твердые адсорбенты кислых газов, в том числе и CO₂, должны иметь большую удельную площадь поверхности и объем пор.

Среди таких материалов можно выделить следующие типы:

- Цеолиты [4–8],
- Мезопористые мезоструктурированные силикаты MCM (Mobil Composition of Matter) и SBA (Santa Barbara Amorphous) типа [9],
- Другие мезопористые и микропористые оксиды [10–13],
- Мезопористые и микропористые полимерные адсорбенты [14–16],
- Золь-гель оксидные материалы [17, 18],
- Оксидные аэрогели, например, приготовленные в сверхкритических или сонохимических условиях [19, 20],
- Углеродные материалы [21],
- Глины и другие природные сорбенты [22],

- Металлорганические координационные полимеры – Metal Organic Frameworks, сокращенно MOFs и ковалентные органические каркасы (или структуры) – Covalent Organic Frameworks, сокращенно COFs [23–25],

- Ионные жидкости [26, 27].

Для связывания CO_2 на поверхности, она должна быть модифицирована или ионами металлов, показывающими хорошее сродство к CO_2 , или основными функциональными группами, способными взаимодействовать с кислым CO_2 . В обоих вариантах (модификация ионами металлов и основными функциональными группами), регенерация (восстановление) адсорбента требует довольно высоких температур (150–300°C).

Цеолиты обычно малопригодны в качестве адсорбентов CO_2 из-за низкой адсорбционной способности к CO_2 , как правило, не превышающей 0.1–0.15 г/г, а их микропористость приводит к чрезвычайно медленной диффузии CO_2 на стадии десорбции. Кроме того, цеолиты обычно связывают CO_2 очень сильно и чтобы впоследствии высвободить весь адсорбированный CO_2 требуется значительное повышение температуры (более 220–300°C).

Более эффективны металлозамещенные цеолиты (Ca–X и Na–X) и смешанные оксиды металлов (Cu–Mn и Fe–Mn), нанесенные на оксид алюминия [28].

В случае замены оксида алюминия на алюминаты наблюдается заметное снижение адсорбционной емкости по кислым газам. Так, в работе [29] в качестве адсорбента использовали оксид никеля (II), нанесенный на алюминат кальция.

Мезопористые мезоструктурированные силикаты типа MCM являются силикатами, полученными путем синтеза, характерного для синтеза цеолитов, но с использованием специальных поверхностных темплатов, таких как бромид цетилтриметиламмония [30–32].

Эти материалы обладают определенным упорядочением, так что в них имеются непересекающиеся гексагональные каналы. Изменяя длину молекулы темплата, можно регулировать ширину канала в пределах от 2 до 10 нм. Стенки каналов состоят из аморфного SiO_2 . В литературе описаны подобные силикаты, содержащие алюминий, титан и другие ионы металлов. Среди материалов MCM типа наиболее широко используемым и хорошо изученным является MCM-41.

В качестве эффективных адсорбентов CO_2 также заслуживают повышенного внимания материалы на основе SBA, среди них наиболее хорошо изучен SBA-15, модифицированный наночастицами металлов или оксидов металлов. Например, в [33] описан CuO, нанесенный на SBA-15.

В настоящей работе исследованы адсорбенты на основе мезопористых оксидных носителей, модифицированных оксидами цинка, магния и карбонатом натрия, для улавливания, концентрирования и хранения диоксида углерода (CO_2) в составе отходящих газов теплоэнергетических установок, химических и металлургических производств, в биогазе. Адсорбенты, используемые в системах очистки отходящих газов, должны иметь большую адсорбционную способность при поглощении компонентов при небольших концентрациях их в газовых смесях, обладать высокой селективностью, иметь высокую механическую прочность, обладать способностью к регенерации при сравнительно низких температурах и иметь низкую стоимость. Кроме того, задача осложняется тем, что в горячих газах этих производств содержатся в значительном количестве пары воды, и вода предпочтительно адсорбируется, препятствуя адсорбции CO_2 .

На практике нашли применение следующие адсорбенты: активированные угли, силикагели, алюмогели и цеолиты [34].

Известен адсорбент (оксид алюминия) для очистки отходящих газов [35]. Недостатком использования Al_2O_3 в качестве адсорбента является низкая эффективность очистки газов от газообразных вредных компонентов, а также высокая себестоимость процесса. Также известно применение карбоната кальция в качестве адсорбента для очистки газов, содержащих фториды [36]. Однако использование этих материалов в качестве адсорбентов для очистки газов от вредных примесей сопряжено с рядом недостатков, заключающихся в низкой эффективности, сложности проведения процессов регенерации, что снижает эффективность процесса очистки газов и повышает его себестоимость.

Был исследован адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения CO_2 , состоящий из носителя, с нанесенными на него олигомерами, содержащими аминогруппы, в котором в качестве носителя использована металлорганическая каркасная структура типа MOF-5, имеющая инкапсулированные олигомеры, содержащие полиэтилениамины $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)_n$ -типа PEPA, где значение n находится в пределах от 5 до 10 [37]. Однако у этого адсорбента имеется два существенных недостатка: малая насыпная плотность (около 0.35–0.4 г/см³) и низкая термостабильность и низкая стабильность в присутствии паров воды. В результате при достаточно высокой весовой емкости по CO_2 объемные характеристики поглотителя оказываются невелики вследствие малой насыпной плотности.

Мезопористый оксид магния [38] характеризуется увеличением удельной поверхности в сравнении с традиционно получаемым оксидом маг-

ния. Однако процедура приготовления этого материала весьма сложна, поскольку для процесса нужен органический темплат и токсичный органический растворитель, а многостадийный синтез требует значительного времени. Адсорбционная емкость подобных систем по CO_2 не превышает 10 мас. %. Следует отметить, что мезопористый MgO , модифицированный нитратом калия [39], имеет емкость по CO_2 около 13.9 мас. %.

Известны адсорбенты на основе оксида магния, нанесенного на оксидные или углеродные носители. Оксид магния на углеродном носителе был получен карбонизацией композита, состоящего из оксида кремния, обработанного серной кислотой, триблоксополимера, сахарозы и нитрата магния [40]. Этот адсорбент показал емкость по CO_2 на уровне 9 мас. %, а CO_2 удерживался до температур выше 250°C .

Известен мезопористый силикат типа MCM-41, модифицированный оксидом магния [41]. Для этого адсорбента емкость по CO_2 составила около 4 мас. %.

Адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения диоксида углерода, представляющий собой 4 мас. % MgO на мезопористых неорганических цеолитоподобных носителях типа Al-SBA-15 [42] демонстрируют хорошие адсорбционные свойства по отношению к CO_2 . Температура полной десорбции CO_2 составляла 300°C . Дополнительная модификация такой системы карбонатом калия (5 мас. %) приводит к увеличению адсорбционной емкости, которая, однако, не превышает 5 мас. % ($25 \text{ см}^3/\text{г}$). Эта величина даже не превосходит таковые для цеолитов – например, цеолита 13X [43], для которого емкость составляет $55\text{--}57 \text{ см}^3/\text{г}$ или около 11 мас. %.

Таким образом, недостатком указанного адсорбента (мезопористого силиката типа $\text{MgO}/\text{Al-SBA-15}$) является низкая емкость по CO_2 . Еще одним недостатком указанных систем является достаточно высокая (300°C) температура десорбции CO_2 (стадия регенерации адсорбента).

Наиболее эффективными адсорбентами являются металл-органические каркасные структуры типа MOF-177 и MIL-53 [44, 45], которые при давлениях около 30 атм дают емкость по CO_2 около 25 мас. %. Недостатком этих адсорбентов является низкая емкость при атмосферном давлении (не выше 15 мас. %). Следует отметить, что в большинстве случаев решение задачи удаления (улавливания CO_2) требует высокой емкости именно при атмосферном давлении. Также эффективен адсорбент, содержащий 4 мас. % MgO на мезопористых неорганических цеолитоподобных носителях типа Al-SBA-15 [42]. Недостатком указанного адсорбента (мезопористого силиката типа $\text{MgO}/\text{Al-SBA-15}$) является низкая емкость по

кислым газам. Еще одним недостатком указанных систем является достаточно высокая температура десорбции кислых газов – 300°C (стадия регенерации адсорбента). Кроме того, в присутствии воды емкость этого адсорбента по кислым газам снижается в 2–3 раза.

Задачей настоящего исследования является увеличение адсорбционной емкости адсорбента при атмосферном давлении при одновременном снижении температуры десорбции (регенерации) и увеличение емкости по CO_2 в присутствии паров воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения адсорбента на основе нанесенного оксида цинка использована следующая методика: 1 г воздушно-сухого адсорбента – мезопористого силиката MCM-41 с удельной поверхностью около 970 или $1350 \text{ м}^2/\text{г}$ и с объемом пор 1.1 или $1.3 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно, пропитывают водным раствором ацетата цинка в несколько приемов с промежуточными сушками таким образом, что количество цинка в расчете на оксид составляет 0.7, 1.0 или 1.5 г ZnO на 1 г силиката MCM-41. После пропитки полученный адсорбент нагревают в потоке инертного газа до 150°C и выдерживают 2 ч (до постоянного веса). Адсорбент при атмосферном давлении насыщают CO_2 при 30°C , продувают He и взвешивают. Количество поглощенного CO_2 определяют также методом термодесорбции при 150°C (10 град/мин, скорость He – 40 мл/мин) с улавливанием CO_2 в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Количество поглощенного при 30°C и затем выделенного при 150°C CO_2 , отнесенное на 1 г сухого сорбента (1 г силиката MCM-41 + 0.7, 1.0 или 1.5 г ZnO) (весовое отношение) и выраженное в %, принимаем за адсорбционную емкость сорбента по CO_2 .

Для приготовления адсорбента на основе силиката MCM-41 с нанесенным карбонатом натрия 1 г воздушно-сухого адсорбента – мезопористого силиката MCM-41 с удельной поверхностью около $1350 \text{ м}^2/\text{г}$ и с объемом пор $1.3 \text{ см}^3/\text{г}$ пропитывают водным раствором карбоната натрия в несколько приемов с промежуточными сушками таким образом, что количество нанесенного карбоната составляет 15, 20 или 30 мас. % Na_2CO_3 , т.е. 0.15, 0.2 или 0.3 г Na_2CO_3 + 0.85, 0.8 или 0.7 г носителя. После пропитки полученный адсорбент нагревают в потоке инертного газа до 150°C и выдерживают 2 ч (до постоянного веса). Адсорбент насыщают смесью с содержанием 2 об. % H_2O и 2 об. % CO_2 при 30°C и взвешивают. Количество поглощенного CO_2 определяют также методом термодесорбции при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ (10 град/мин, скорость He – 40 мл/мин) с улавливанием CO_2 в ловушке, охлаждаемой жидким азо-

Таблица 1. Адсорбционные свойства модифицированных сорбентов МСМ-41 с нанесенными оксидом цинка и карбонатом натрия по отношению к CO₂

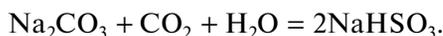
Носитель	Природа нанесенного агента	C	E _{CO₂} , мас. %
МСМ-41 (970 м ² /г)	ZnO	1.5	25
МСМ-41 (1350 м ² /г)	ZnO	0.7	29
МСМ-41 (1350 м ² /г)	ZnO	1.0	33
МСМ-41 (1350 м ² /г)	Na ₂ CO ₃	0.15	10.5*
МСМ-41 (1350 м ² /г)	Na ₂ CO ₃	0.2	15*
МСМ-41 (1350 м ² /г)	Na ₂ CO ₃	0.3	21*

Обозначения: C – содержание нанесенного агента (г/г носителя), E_{CO₂} – адсорбционная емкость по CO₂; * – адсорбент насыщают смесь с содержанием 2 об. % H₂O и 2 об. % CO₂ при 30°C.

том. Количество поглощенного при 30°C и затем выделенного при 200°C CO₂, отнесенное на 1 г сухого сорбента, принимаем за адсорбционную емкость сорбента по CO₂.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поставленная в работе задача достигается использованием в качестве носителя двух образцов мезопористого силиката МСМ-41 с удельной поверхностью около 970 и 1350 м²/г, дополнительно содержащего модифицирующую добавку – оксид цинка в количестве 0.7–1.5 г ZnO на 1 г носителя. Кроме того, исследованы сорбенты на основе МСМ-41, модифицированные карбонатом натрия, при этом поры носителя заполнены в количестве 15–30 мас. % Na₂CO₃, т.е. 0.15–0.3 г Na₂CO₃ на 1 г адсорбента. Поглощение CO₂ в этом случае протекает в соответствии со стехиометрией реакции:



Адсорбционная емкость полученных адсорбентов (1 г МСМ-41 + 0.7–1.5 г ZnO) (весовое отношение) и выраженное в %, составляет 29–34 мас. % (таблица 1).

Отметим, что адсорбционная емкость по CO₂ увеличивается с 25 до 32% до при увеличении удельной поверхности использованного силиката МСМ-41 с 970 до 1350 м²/г и одновременным увеличением объема пор с 1.1 до 1.3 см³/г. Следует учитывать, что собственная адсорбционная емкость силиката МСМ-41 по CO₂ в выбранных условиях испытания не превышает 3–4 мас. %. При увеличении содержания оксида цинка с 0.7 г до 1.5 г при пропитке 1 г сухого силиката МСМ-41 емкость также несколько увеличивается, но до-

стигает максимума при 32 мас. %. Важно отметить, что полная регенерация сорбента (удаление сорбированного CO₂) происходит при достаточно низкой температуре – около 200°C.

При использовании карбоната натрия в качестве поглотителя CO₂ следует отметить, что данный тип сорбента может быть использован для поглощения CO₂ в присутствии паров воды в газовой смеси, тогда как для обычно используемых сорбентов, включая систему ZnO/МСМ-41, адсорбционная емкость существенно уменьшается в присутствии паров воды в пропускаемом газе (приблизительно в 2 раза). Как и в случае нанесенного оксида цинка, емкость адсорбентов на основе нанесенного карбоната натрия несколько увеличивается при увеличении содержания карбоната натрия в образце, но также достигает максимума емкости (21 мас. %) при содержании карбоната 30 мас. %.

Полученные данные показывают, что предлагаемый модифицированный адсорбент приблизительно в 2 раза по характеристикам емкости по CO₂ превосходит известные адсорбенты данного назначения и характеризуется более низкой температурой десорбции CO₂ (150°C) в режиме регенерации адсорбента.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 20-53-54005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beletskaya I.P., Kustov L.M.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. P. 441.
2. *Кустов Л.М., Белецкая И.П.* // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. С. 3.
3. *de Angelis A.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2012. V. 113–114. P. 37.
4. *Khodakov A. Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B., and Williams C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 1393.
5. *Kanazirev V., Dimitrova R., Price G.L et al.* // J. Molec. Catal. 1991. V. 70. P. 111.
6. *Kustov L.M. and Sachtler W.M.H.* // Ibid. 1992. V. 71. P. 233.
7. *Mikhailov M.N., Kustov L.M., and Kazansky V.B.* // Catal. Lett. 2008. V. 120. P. 8.
8. *Khodakov A. Yu., Kustov L.M., Kazansky V.B. and Williams C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 3251.
9. *Sels B.F. and Kustov L.M.* // Zeolites and Zeolite-like Materials. Elsevier. Amsterdam. 2016. P. 1–459.
10. *Kustov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M. and Romanovsky B.V.* // Environment Int. 2011. V. 37. P. 1053.
11. *Ivanov A.V., Koklin A.E., Uvarova E.B. and Kustov L.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 4718.
12. *Uvarova E.B., Kustov L.M. and Kazansky V.B.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1995. V. 94 (C). P. 254.

13. *Redina E.A., Kirichenko O.A., Greish A.A. et al.* // Catal. Today. 2015. V. 246. P. 216.
14. *Sulman E., Doluda V., Dzwigaj S. et al.* // J. Molec. Catal. A: Chem. 2007. V. 278 (1–2). P. 112.
15. *Быков А., Matveeva V., Sulman M. et al.* // Catal. Today. 2009. V. 140 (1–2). P. 64.
16. *Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda V.Yu. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2010. V. 94 (1–2). P. 200.
17. *Иванов А.В., Кустов Л.М.* // Росс. хим. журн. 2000. Т. 44. С. 21.
18. *Tursunov O., Kustov L., Tilyabaev Z.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 78. P. 416.
19. *Kumar N., Masloboisichikova O.V., Kustov L.M. et al.* // Ultrasonics Sonochem. 2007. V. 14. P. 122.
20. *Tkachenko O.P., Kustov L.M., Nikolaev S.A. et al.* // Topics Catal. 2009. V. 52. P. 344.
21. *Kirilin A.V., Hasse B., Tokarev A.V. et al.* // Catal. Scie. Technol. 2014. V. 4. P. 387.
22. *Zubkov S.A., Kustov L.M., Kazansky V.B. et al.* // Clays Clay Miner. 1994. V. 42. P. 421.
23. *Isaeva V.I., Barkova M.I., Kustov L.M. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 7469.
24. *Isaeva V.I., Belyaeva E.V., Fitch A.N. et al.* // Cryst. Growth Design. 2013. V. 13. P. 5305.
25. *Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Afonina E.V. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 166. P. 167.
26. *Chernikova E.A., Glukhov L.M., Krasovskiy V.G. et al.* // Rus. Chem. Rev. 2015. V. 84. P. 875.
27. *Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А.* // Росс. хим. журн. 2004. Т. 48. С. 13.
28. *Ratnasamy C., Wagner J.P., Spivey S., Weston E.* // Catal. Today. 2012. V. 198. P. 233.
29. *Koido K., Watanabe Y., Ishiyama T. et al.* // J. Cleaner Prod. 2017. V. 141. P. 568.
30. *Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et al.* // Nature. 1992. V. 359. P. 710.
31. *Monnier A., Schuth F., Huo Q. et al.* // Science. 1993. V. 261. P. 1299.
32. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 834.
33. *Karvan O., Sirkecioglu A., and Atakul H.* // Fuel Proc. Technol. 2009. V. 90. P. 1452.
34. *Li B., Duan Y., Luebke D. and Morreale B.* // Appl. Energy. 2013. V. 102. P. 1439.
35. *Шуленов И.М. и др.* // Экология и пром-ть России. 1999. № 6. С. 4.
36. Пат. РФ № 2088314, 1977.
37. Пат. РФ № 2420352, 2011.
38. *Choi S., Drese J.H., Jones C.W.* // ChemSusChem. 2009. V. 2. P. 796.
39. *Vu A.-T., Park Y., Jeon P.R. and Lee C.H.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 258. P. 254.
40. *Bhagiyalakshmi M., Hemalatha P., Ganesh M. et al.* // Fuel. 2011. V. 90. P. 1662.
41. *Zukal A., Jagiello J., Mayerov J., and Cejka J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 15468.
42. *Zukal A., Pastva J., and Cejka J.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 167. P. 44.
43. Патент США 2006/0165574, 27.07.2006.
44. *Arstad B., Fjellva H., Kongshaug K.O. et al.* // Adsorption. 2008. V. 14. P. 755.
45. *Llewellyn P.L., Bourrelly S., Serre C. et al.* // Angew. Chem. 2006. V. 118. P. 7915.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.26 – 546.57

ВЛИЯНИЕ ЦИТРАТА НАТРИЯ НА ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ
НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА С ЗАДАННЫМ ОПТИЧЕСКИМ СПЕКТРОМ
ЛОКАЛИЗОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО
ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

© 2021 г. Г. И. Романовская^{a,*}, М. В. Королева^a

^a Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, Москва, Россия

*e-mail: Gromanovskaya@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Исследовано влияние содержания цитрата натрия в реакционной смеси (водного раствора нитрата серебра и цитрата натрия) на фотохимическое получение анизотропных наноструктур серебра с заданным оптическим спектром локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Наноструктуры серебра формировались в процессе фотохимического восстановления нитрата серебра (1×10^{-4} М) в присутствии различных концентраций (5×10^{-4} М– 1×10^{-1} М) цитрата натрия. Определены оптимальные условия образования наночастиц (НЧ) серебра с геометрией декаэдра, НЧ дендритной формы (фрактальных агрегатов), сферических наночастиц серебра.

Ключевые слова: наноструктуры серебра, локализованный поверхностный плазмонный резонанс

DOI: 10.31857/S0044453721080239

В последние годы наблюдается повышенный интерес исследователей к разработке новых способов синтеза наночастиц (НЧ) благородных металлов анизотропной структуры. Это вызвано наличием в их оптических спектрах полос локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) с очень высоким сечением резонансного поглощения. Для анизотропных наночастиц характерно существование нескольких полос ЛППР, положение которых можно изменять в широком спектральном диапазоне. Это способствует преобразованию энергии электронного возбуждения окружающими НЧ объектами, например, молекулами, клетками, биологическими структурами. Результаты экспериментальных и теоретических исследований свидетельствуют о том, что вид оптического спектра ЛППР металлических наночастиц обусловлен, прежде всего, их формой и размерами [1–3]. Изменение данных параметров НЧ дает возможность осуществлять контроль над их оптическими свойствами, что позволяет влиять на взаимодействие этих наноструктур со светом и окружающими их молекулами. Эти взаимодействия с успехом используются как при создании наноустройств, применяемых в оптических системах (светодиодах, лазерах, ячейках солнечных батарей, фотоэлектрических преобразователях и др.), так и при разработке новых

способов люминесцентного определения органических и неорганических соединений в различных объектах.

Следует отметить, что оптические свойства наноструктур серебра существенно зависят от способа их синтеза и состава исходной реакционной смеси. Это обуславливает необходимость изучения влияния различных факторов на процесс получения наночастиц серебра с требуемыми оптическими свойствами, то есть с заданным положением полос в их оптических спектрах ЛППР.

Ранее нами [4] был предложен одностадийный способ получения наночастиц серебра путем фотохимического восстановления ионов серебра цитратом натрия в водных растворах. Было установлено, что формирование наночастиц серебра зависит от концентраций исходных компонентов облучаемой смеси и времени экспозиции.

Целью данного исследования было изучение влияния содержания цитрата натрия в реакционной смеси (при постоянной концентрации нитрата серебра) на фотохимическое получение наночастиц серебра с заданным положением полос в оптических спектрах ЛППР.

Фотохимическое восстановление нитрата серебра (Acros, 99%) в водных растворах цитратом натрия (Acros, 99%) проводили по ранее разработанной нами [4] методике. Концентрация нитра-

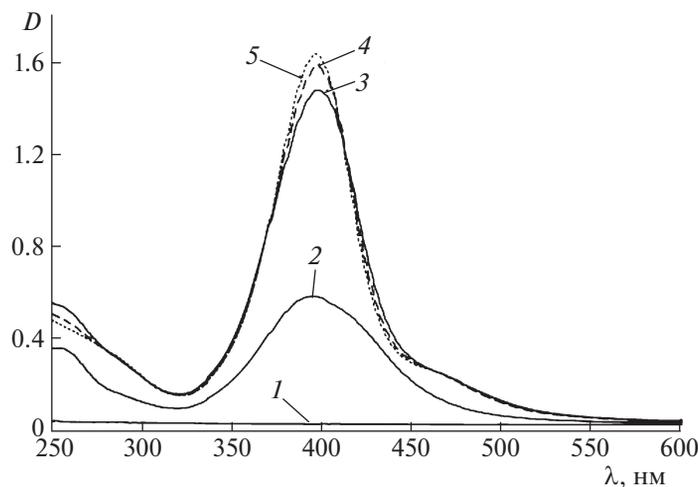


Рис. 1. Спектры поглощения ЛППР наноструктур серебра, полученные в результате облучения водного раствора нитрата серебра (1×10^{-4} М) в присутствии цитрата натрия (1×10^{-3} М) в течение: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20 мин.

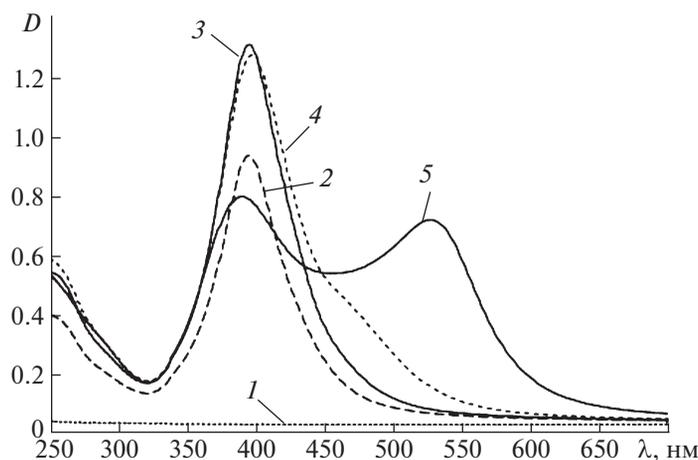


Рис. 2. Спектры поглощения ЛППР наноструктур серебра, полученные в результате облучения водного раствора нитрата серебра (1×10^{-4} М) в присутствии цитрата натрия (5×10^{-4} М) в течение: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 20 мин.

та серебра во всех экспериментах была постоянной, равной 1×10^{-4} М. Исследование влияния содержания цитрата натрия в интервале концентраций от 5×10^{-4} М до 1×10^{-1} М в реакционной смеси на фотохимическое формирование наночастиц серебра с заданным положением полос в оптических спектрах ЛППР проводили методами УФ-спектроскопии. Облучение исследуемых образцов осуществляли суммарным светом лампы высокого давления ДРК-120. Лампа ДРК-120 работала в режиме, обеспечивающем высокую интенсивность излучения в ультрафиолетовой и видимой областях оптического спектра (250–600 нм) [5]. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Specord M-40”. Относительная суммарная погрешность при регистрации опти-

ческих спектров не превышала 2%. Все исследование проводили при комнатной температуре.

Подтверждением фотохимического образования анизотропных наноструктур серебра при различных исходных концентрациях цитрата натрия и постоянной концентрации нитрата серебра служили характерные изменения в спектрах поглощения исследуемых растворов при их облучении. На рис. 1–3 приведены типичные спектры поглощения продуктов фотолиза водных растворов смеси 1×10^{-4} М нитрата серебра и цитрата натрия при разных концентрациях последнего при различных временах облучения.

В результате проведенного исследования фотохимического восстановления нитрата серебра обнаружены три характерные области концен-

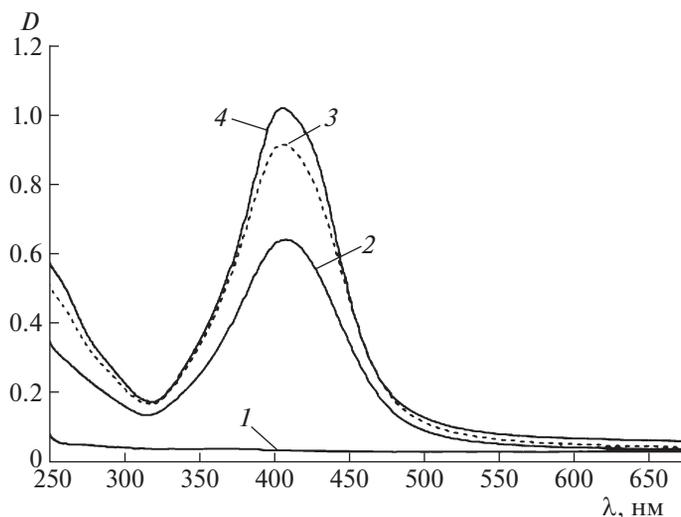


Рис. 3. Спектры поглощения ЛППР наноструктур серебра, полученные в результате облучения водного раствора нитрата серебра (1×10^{-4} М) в присутствии цитрата натрия (1×10^{-1} М) в течение: 1 – 0, 2 – 2.5, 3 – 5, 4 – 7.5 мин.

траций цитрата натрия, при которых наблюдаются существенные различия в спектрах поглощения конечных продуктов фотолиза. Ниже приведены результаты, полученные при фотолизе смеси для трех интервалов концентраций цитрата натрия: от 1×10^{-3} М до 9×10^{-3} М (условие 1), от 5×10^{-4} М до 9×10^{-4} М (условие 2), от 1×10^{-2} М до 1×10^{-1} М (условие 3).

Установлено, что при фотохимическом восстановлении ионов серебра цитратом натрия при соблюдении условия 1 (рис. 1) при облучении в течение 5 мин наблюдается образование НЧ серебра с геометрией декаэдра размером 10 нм. Оптический спектр поглощения ЛППР характеризуется полосой с $\lambda_{\max} = 400$ нм. При увеличении времени облучения до 20 мин происходит рост декаэдров до 20–22 нм. Доказательством может служить появление полосы ЛППР с $\lambda_{\max} = 480$ нм. Спектры поглощения, приведенные на рис. 1 совпадают со спектрами поглощения ЛППР для наночастиц серебра данных структур, известных в литературе [3]. Следует отметить, что полученные при этих условиях наночастицы серебра устойчивы при хранении на воздухе в темноте в течение месяца.

При соблюдении условия 2 в реакционной смеси (рис. 2) при облучении в течение 5 мин наблюдается образование наночастиц с полосой поглощения с $\lambda_{\max} = 390$ нм, характерной для наноструктур серебра сферической формы [3]. Такой же спектр наблюдали при введении в реакционную смесь предварительно облученного раствора цитрата натрия. Увеличение времени облучения и в том и другом случае приводило к образованию новой структуры НЧ, обладающих поглощением

в длинноволновой области оптического спектра, причем положение максимумов спектров новых наноструктур серебра определялось временем экспозиции. Согласно [6] данные наночастицы можно отнести к наноструктурам серебра дендритной формы (фрактальным агрегатам). Эти наноструктуры также устойчивы в течение месяца. После месяца стояния в темноте облученного раствора наблюдали выпадение осадка, который при встряхивании снова переходил в раствор без изменения спектров поглощения.

Обнаружено, что облучение реакционной смеси при соблюдении условия 3 (рис. 3) приводит к увеличению скорости фотовосстановления и образованию большего количества НЧ серебра малых (10 нм) размеров, обладающих полосой поглощения ЛППР с $\lambda_{\max} = 400$ нм [3]. Это может быть объяснено тем, что при высоких концентрациях цитрата натрия промежуточные кластеры серебра не достигают критического размера, необходимого для преодоления потенциального барьера при образовании и росте новой фазы коллоидной системы [2]. Эти наночастицы обладают устойчивостью в течение недели при хранении в темноте.

Известно [7, 8], что лимонная кислота, ее соли являются хелатообразующими реагентами, способными взаимодействовать с катионами металлов, в частности серебра, связывая их в прочные комплексы пентагональной структуры. В ходе фотохимического восстановления последовательно образуются малые заряженные кластеры и НЧ серебра. Цитрат-ионы восстанавливают катионы серебра под действием света непосредственно в их комплексах, а также выступают в качестве матриц, взаимодействующих с наночастицами и

стабилизирующими их. Следует заметить, что цитрат-ион обнаруживает уникальную способность стабилизировать положительно заряженные кластеры серебра различной нуклеарности, которые являются предшественниками наночастиц металла. Данное предположение не противоречит общепринятому механизму образования наночастиц любой морфологии [9].

Таким образом, в результате проведенного исследования можно утверждать, что разработанный ранее одностадийный фотохимический метод получения наночастиц серебра, основанный на фотохимическом восстановлении нитрата серебра в водных растворах цитрата натрия перспективен для получения наночастиц серебра различной морфологии, причем тип наноструктур определяется главным образом значением концентрации цитрата натрия в реакционной смеси. Определены оптимальные условия образования анизотропных наночастиц серебра с заданным положением полос поглощения в их оптических спектрах ЛППР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010. 480 с.
2. *Суздаев И.П.* Нанотехнология. М.: ЛИБРОКОМ, 2008. 589 с.
3. *Gonzalez L., Noguer C.* // J. Comput. Nanosci. 2007. V. 4. P. 231.
4. *Романовская Г.И., Королева М.В., Зувев Б.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 144.
5. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.
6. *Карнов С.В., Слабко В.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск.: СОРАН, 2003. 265 с.
7. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
8. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
9. *Ghosh S.K., Kundu S., Mandal M. et al.* // J. Nanoparticle Research. 2003. V. 5. P. 577.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.49 + 541.64 + 543.226

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$, $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ И $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2$ С ОБРАЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

© 2021 г. Л. И. Юданова^{a,*}, А. В. Ищенко^b, Н. А. Рудина^b^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия^b Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

*e-mail: judanova@niic.nsc.ru, judanova@ngs.ru

Поступила в редакцию 15.10.2020 г.

После доработки 15.10.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Проведено сравнение термоаналитических характеристик, а также состава и строения твердых продуктов термического разложения *орто*-фталатов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$, $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2$. Установлено, что процесс термического разложения этих соединений при нагревании до 500°C в атмосфере He условно можно разделить на две стадии: дегидратацию и декарбоксилирование. В полимерную матрицу композита, полученного термическим разложением $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$, внедрены полимерные конгломераты, содержащие наночастицы Cu без оболочки, размер которых достигает 75 нм. Термолизом $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ получены наночастицы, внедренные в полимерную матрицу композитов, трех видов размером: 40–85, 15–25 и 10–15 нм, являющиеся твердыми растворами $\text{Cu}_x/\text{Ni}_{1-x}$ различного состава. Установлено, что температура начала декарбоксилирования $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ на третьей ступени второй стадии с образованием трехфазной области коррелирует с температурой распада твердых растворов $\text{Cu}_x/\text{Ni}_{1-x}$ в бинарной системе металлов, по-видимому, вследствие квантово-размерного эффекта.

Ключевые слова: термическое разложение, *орто*-фталаты, наночастицы, медь, никель, твердые растворы, композиты металл/полимер, квантово-размерный эффект

DOI: 10.31857/S0044453721080318

Активно развивающееся в последние два десятилетия направление для создания новых конструкционных материалов – получение металлических и биметаллических наночастиц (НРЧ), последние из которых подразделяются на несколько типов, например, содержащие частицы металлов в оболочке из другого металла (“ядро–оболочка”), наносплавов с хаотичным или упорядоченным чередованием атомов металлов, а также однородных твердых растворов металлов, с характеристиками (например, проводимость, каталитическая активность, магнитные свойства), отличными от индивидуальных металлических НРЧ [1–4].

В качестве примера получения НРЧ типа “ядро–оболочка” можно привести термическое разложение гликолятов Cu/Ni. Способ основан на различной температуре разложения гликолятов, образующихся в кипящем щелочном растворе хлоридов (или нитратов) этих металлов в этиленгликоле. При варьировании условий разложения раствора получают почти сферические наночастицы Cu в оболочке Ni или наночастицы Ni в

оболочке Cu. Данный способ позволяет получать НРЧ достаточно большого размера: диаметр частиц Cu/Ni составляет 550–620 нм, а Ni/Cu – 270–290 нм [5]. Уменьшение размера наночастиц достигается при термическом разложении солей карбоновых непредельных (акриловой, малеиновой) или ароматических (*орто*-, терефталевой) кислот переходных металлов [1, 6, 7].

Установлено, что наиболее подходящими прекурсорами для получения биметаллических наночастиц служат твердые растворы состава $[(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (система I), $[(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2]$ (система II) ($0 < x < 1$), кристаллизующиеся в триклинной сингонии: пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 1$. Например, при нагревании образцов в системе I до 500°C средний размер наночастиц $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x = 0.5$), внедренных в матрицу композитов, составляет 15 нм, до 850°C – 25 нм, до 1200°C – 250 нм, тогда как диаметр сферических наночастиц $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}$ ($x = 0.9$), полученных разложением при 500°C образцов в системе II уменьшается до 6.5 нм [7].

Синтез двойных *орто*-фталатов переходных металлов или гомогенных твердых растворов этих соединений, термическим разложением которых возможно получение биметаллических НРЧ, достаточно затруднителен. Причиной этого, как показало структурное исследование кислотных фталатов $[M(H_2O)_6](C_8H_5O_4)_2$ ($M = Fe(II), Co(II), Ni(II)$), $[Cu(H_2O)_2(C_8H_5O_4)_2]$, является наличие для каждого из них нескольких полиморфных модификаций одинакового состава с близкими условиями кристаллизации (например, для кислотного фталата $Co(II)$ найдены три модификации [8–10], для кислотных фталатов $Ni(II)$ и $Cu(II)$ – по две модификации [11–14]). Поэтому поиск способа получения двойных *орто*-фталатов переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров для синтеза биметаллических НРЧ, остается актуальным до сих пор.

Задача настоящей работы – оптимизация условий синтеза, исследование и сравнение термоаналитических характеристик и продуктов разложения *орто*-фталатов $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$, $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$ и $[Ni(H_2O)_2(C_8H_4O_4)](H_2O)_2$ с целью разработки способа получения биметаллических (Cu/Ni) НРЧ при термолитизе $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$ и $[Ni(H_2O)_2(C_8H_4O_4)](H_2O)_2$ стехиометрические количества $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ или $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (марки не ниже “ч.д.а.”) соответственно растворяли в минимальном количестве горячей дистиллированной воды и приливали горячий раствор свежеприготовленного фталата натрия (для получения которого использовали бикарбонат $NaHCO_3$ и фталевую кислоту $H_6C_8O_4$ или фталевый ангидрид $H_4C_8O_3$). Кристаллы выращивали на воздухе в течение 2–3 недель; выделяли на воронке Бюхнера и промывали несколько раз холодной дистиллированной водой. Полученные соединения окрашены в цвета соответствующих ионов: синий – для соли меди и зеленый – для соли никеля.

Кристаллы $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$ получали длительным выдерживанием (~30 суток) суспензии $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$ в насыщенном растворе $[Ni(H_2O)_2(C_8H_4O_4)](H_2O)_2$ при температуре 30–40°C с периодическим перемешиванием раствора. Синтезированные кристаллы темно-зеленого цвета выделяли на воронке Бюхнера и промывали несколькими порциями холодной дистиллированной воды: в воде они практически нерастворимы. Выход продукта составил 90–95%.

Содержание металлов в исходных соединениях и получающихся при их разложении композициях определяли методом комплексометриче-

ского титрования (точность ± 0.25 мас. %) или атомно-абсорбционным методом на АА спектрофотометре Z-8000, углерода и водорода – на CHN-анализаторе (серия Euro EA 3000) (точность определения ± 0.5 мас. %). Для $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$, найдено, %: С 36.1, Н 3.2, Cu 24.0; вычислено, %: С 36.4, Н 3.0, Cu 24.1. Для $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$, найдено, %: С 36.5, Н 3.0, Cu 12.8, Ni 11.1; вычислено, %: С 36.8, Н 3.0, Cu 12.2, Ni 11.2. Для $[Ni(H_2O)_2(C_8H_4O_4)](H_2O)_2$, найдено, %: С 31.5, Н 4.4, Ni 19.8; вычислено, %: С 31.6, Н 4.1, Ni 19.9.

Рентгенографическое исследование, как исходных соединений, так и продуктов их разложения проводили на дифрактометрах ДРОН-УМ1, Shimadzu XRD-7000 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, комнатная температура). Показано, что $[Cu(H_2O)_2(C_8H_4O_4)]$ (I) и $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$ (II) кристаллизуются в моноклинной сингонии с различными параметрами. Для соединения I: пр. гр. $P2_1$, $Z = 2$; $a = 10.263(7)$, $b = 6.540(9)$, $c = 6.795(8)$ Å, $\beta = 94.8(1)^\circ$, $V = 454.5(9)$ Å³, $d_{изм} = 1.93$ г/см³ [15]. Для соединения II: пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 13.2079(13)$ Å, $b = 8.0371(6)$ Å, $c = 18.1794(15)$ Å, $\beta = 96.744(9)^\circ$, $V = 1655.8$ Å³, $d_{изм} = 1.870$ г/см³, $d_{рент} = 1.873$ г/см³.

Процесс термического разложения соединений исследовали в токе He (60 см³/мин) комплексом методов: термогравиметрическим (ТГ), дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциально-термогравиметрическим (ДТГ) на дериватографе (МОМ, Венгрия) при нагревании до температуры 500°C (точность измерения температуры ± 10 К). Масса образцов в опытах 20–50 мг при точности определения потери массы $\pm 0.1\%$, скорость нагрева 2–10 К/мин, держатель образца – керамический микротигель.

Инфракрасные спектры солей и получаемых их разложением композитов регистрировали на фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

Газообразные продукты разложения *орто*-фталатов исследовали на масс-спектрометре МИ-1201 в вакууме 5×10^{-8} – 10^{-7} Торр при повышении температуры до ~350°C.

Твердые продукты термического разложения изучали методами электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6460LV (JEOL-Япония) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) на микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кэВ и разрешением по решетке 1.4 Å.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДРМА) элементного состава образцов

проводили на спектрометре “Phoenix” с Si(Li) детектором и разрешением по энергии ~130 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс термического разложения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ (I), $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ (II) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$ (III) при нагревании до 500°C в атмосфере He условно можно разделить на две стадии: дегидратацию и декарбоксилирование (рис. 1). При дегидратации соединений I и II элиминирование координированной воды начинается при температуре 150 и 140°C соответственно и протекает в две ступени (для соединения I потеря массы составляет 13.8%; расчетное количество – 13.7%; для соединения II – 14 и 13.8%). Показана корреляция между дегидратацией воды в две ступени и структурными характеристиками соединения I. В структуре этого соединения различие длин связей Cu–O_{воды} в координационном октаэдре (1.980(5), 2.007(5) Å) составляет 0.027 Å [15].

При разложении соединения III дегидратация кристаллизационной и координированной H₂O протекает в две ступени. Первая ступень начинается при 85°C, вторая – при 120°C. Потеря массы при дегидратации составляет 23.2%, расчетное количество – 24.4%.

Химический, ИК-спектроскопический анализ промежуточной фазы и сравнение потери массы по термогравиметрической кривой с рассчитанной теоретически показывают, что по окончании дегидратации соединений I и II вода ($\nu(\text{OH}) = 3400 \text{ см}^{-1}$) удаляется практически полностью. Методом РФА установлено образование в обоих случаях кристаллических орто-фталатов состава $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ или $[\text{CuNi}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ соответственно, тогда как элиминирование кристаллизационной и координированной H₂O при разложении соединения III приводит к образованию аморфной фазы [12].

Декарбоксилирование соединений I и III на второй стадии протекает в две, соединения II – в три ступени. Начало первой ступени разложения соединения I соответствует 275°C. Промежуточной фазой, образующейся при термоллизе, является фталат одновалентной Cu(I), так же, как при разложении изученных ранее орто-фталатов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ [12]. Об этом свидетельствует расчет степени превращения вещества (α) по формуле: $\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_f)$; m_t – масса вещества в произвольный момент времени t (или температуры T), m_0 и m_f – масса вещества в начале и в конце стадии соответственно. Потеря массы – 30.0% (расчетное количество при элиминировании половины фталат-анионов – 31.1%). Разложение на второй ступени начинается при 300°C, потеря массы –

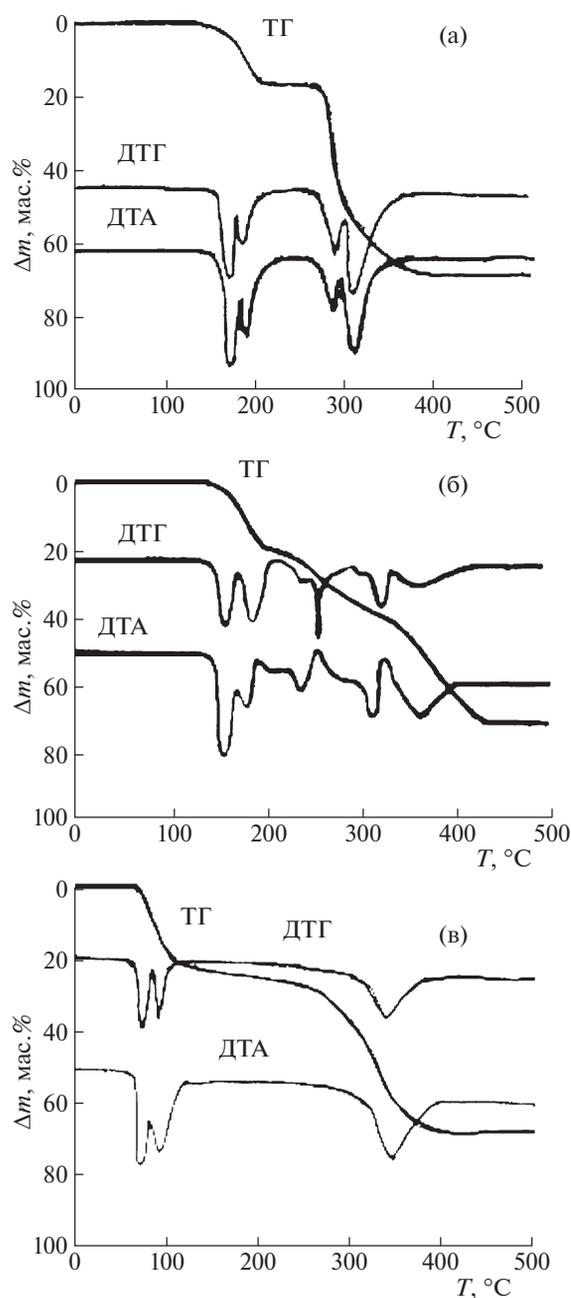


Рис. 1. Термические кривые процесса разложения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ (а), $[\text{CuNi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ (б) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$ (в).

24.4%. Общая потеря массы вещества по окончании процесса составляет 68.2%.

При декарбоксилировании соединения II, которое начинается при температуре 225°C, к разложению соли на первой ступени второй стадии добавляется восстановление $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, проходящее, по-видимому, с образованием промежуточной фазы, содержащей ион одновалентной меди. В пользу такого предположения свидетельствуют как присутствие экзотермического эф-

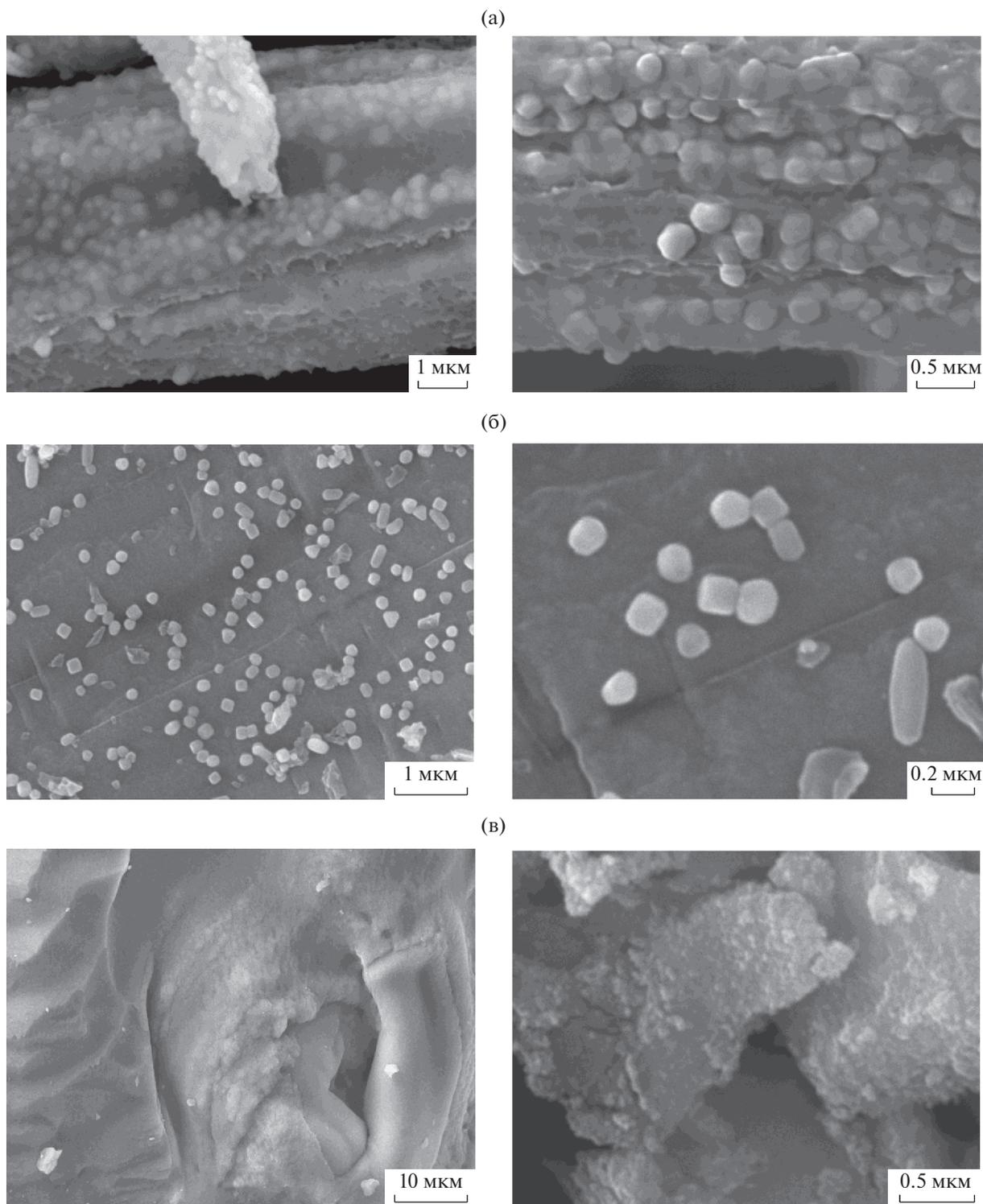


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии композитов, полученных при разложении $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$ (а), $[\text{Cu-Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ (б) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$ (в).

фекта на кривых ДТА этого соединения, так и то, что практическая потеря массы (17.8%), рассчитанная по кривой ТГ на первой ступени, незначительно превышает потерю массы при элиминиро-

вании половины фталат-анионов, принадлежащих в соединении II катиону меди (15.7%) (коррелирует с восстановлением $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$). На второй ступени при температуре 300°C начина-

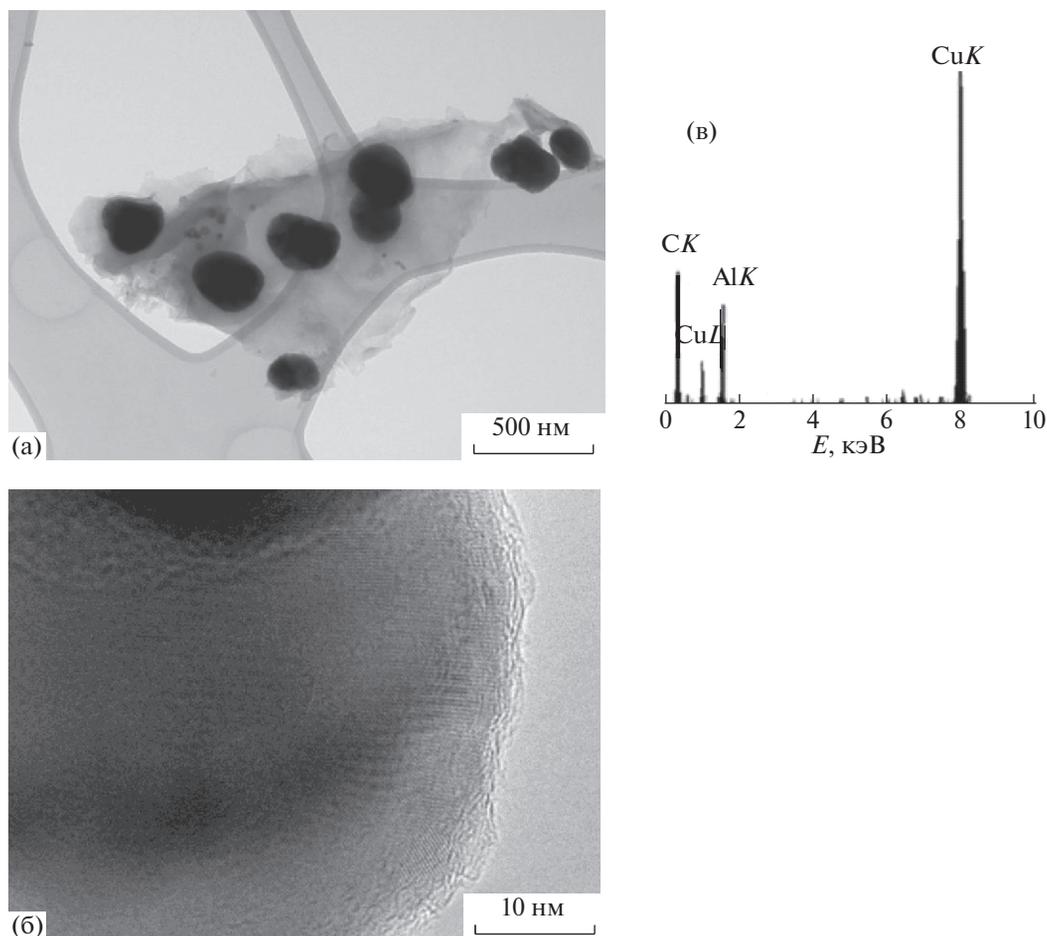


Рис. 3. ПЭМ-изображение конгломератов (а), НРЧ Cu (б) и рентгеновский спектр (в) композита, полученного разложением $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)]$.

ются разложение этой фазы (с проявлением экзотермического эффекта на кривой ДТА) и образование второй промежуточной фазы, разложение которой начинается при 340°C . Потеря массы на второй и третьей ступенях составляет 38.2%, при общей потере массы $\sim 70.0\%$.

Декарбокислирование соединения III начинается при 300°C и протекает в две ступени [12]. Потеря массы на II стадии составляет 43.8%; общая потеря массы процесса – 68.2%.

Следует отметить уменьшение температуры начала второй стадии разложения в ряду ортофталатов: Ni (300°C) > Cu (275°C) > CuNi (225°C).

Методом масс-спектрометрии установлено, что термическое разложение соединений I, II и III [12] на второй стадии сопровождается выделением CO_2 , дифенилена C_{12}H_8 и флуорена $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$.

Продуктом термического разложения всех соединений являются композиты, имеющие вид коричневого (для соединений I и II) или черного (для соединения III) порошка, состоящего из металлической или биметаллической фазы, соответственно органического полимера и аморфного

углерода. Состав композитов при разложении соединения I, %:

С 24.4, Н 1.5, Cu 74.1; соединения II: С 23.1, Н 1.3, Cu 39.2, Ni 36.3; соединения III: С 31.3, Н 1.3, Ni 67.3. Расчеты (по остатку) содержания кислорода показывают его отсутствие в композите, полученном разложением соединения I, и присутствие в виде примеси (0.1% в обоих случаях) в композитах при разложении соединений II и III.

В ИК-спектрах всех композитов содержатся полосы поглощения в области 3030 см^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{H})$). Слабые полосы поглощения в области 1730 см^{-1} во всех спектрах можно объяснить окислением углеродных групп, находящихся на поверхности композита. Полосы в области 1620 см^{-1} относятся к колебаниям кратной связи $\nu(\text{C}=\text{C})$ алкенов, в то время, как полосы в области $1585, 1485\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{C}=\text{C})$) обусловлены колебаниями ароматического цикла, а полосы в области 750 см^{-1} можно соотнести с колебаниями деформационной связи $\delta(\text{C}-\text{H})$.

Присутствие в композитах углеродно-полимерной матрицы подтверждено методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) элек-

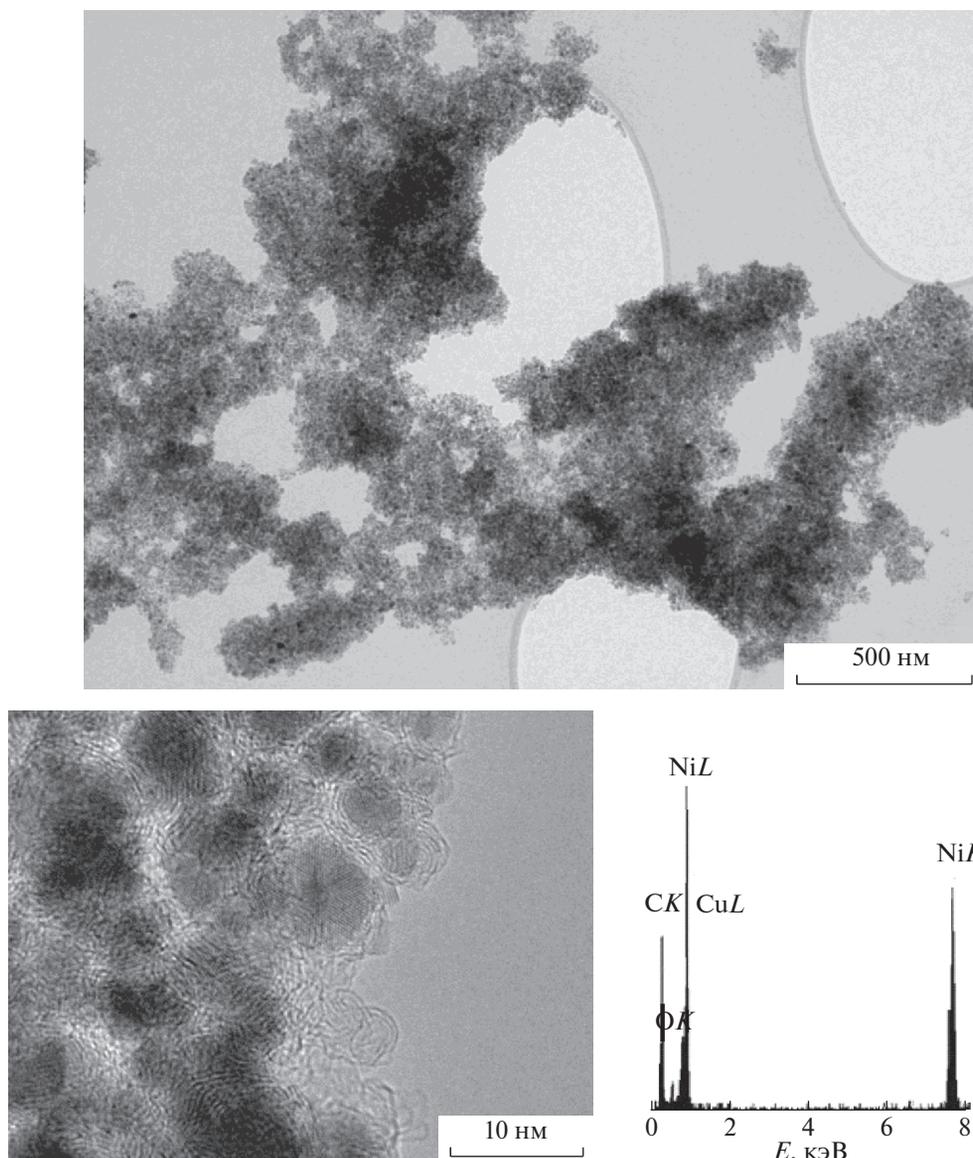


Рис. 4. ПЭМ-изображение НРЧ Ni и рентгеновский спектр композита, полученного разложением $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)](\text{H}_2\text{O})_2$.

тронной микроскопии, а также рентгеновской спектроскопии.

Сферические конгломераты, внедренные в углеродно-полимерную матрицу композита, полученного разложением соединения I, содержат сферические частицы Cu, диаметр которых достигает 75 нм (рис. 2а и 3). В рентгеновских спектрах этого композита обнаружены линии, соответствующие CuK , CuL и CL .

В полимерную матрицу композита, полученного разложением соединения III, внедрены сферические частицы Ni размером 6–8 нм, окруженные от 2 до 5 неупорядоченных графеновых слоев (рис. 2в и 4). Сферы из нескольких графеновых слоев на поверхности не содержат Ni. В рентгеновских спектрах композита обнаружены линии,

соответствующие CK , NiL , NiK , слабые линии OK . (Линии CuL относятся к медной подложке, на которую нанесены исследуемые образцы.)

В полимерную матрицу композита, полученного разложением соединения II, внедрены конгломераты трех видов: кубические со сглаженными вершинами; эллипсоидной и сферической формы, часть из которых вынесена на поверхность композита (рис. 2б).

Исследования, проведенные методом ПЭМ, указывают на присутствие в этих конгломератах НРЧ разного диаметра, которые можно подразделить, по крайней мере, на три группы: 40–85, 15–25 и 10–15 нм. В рентгеновских спектрах этих композитов обнаружены линии, соответствующие CuK , CuL , NiK , NiL , CK , CL (рис. 5). (Ре-

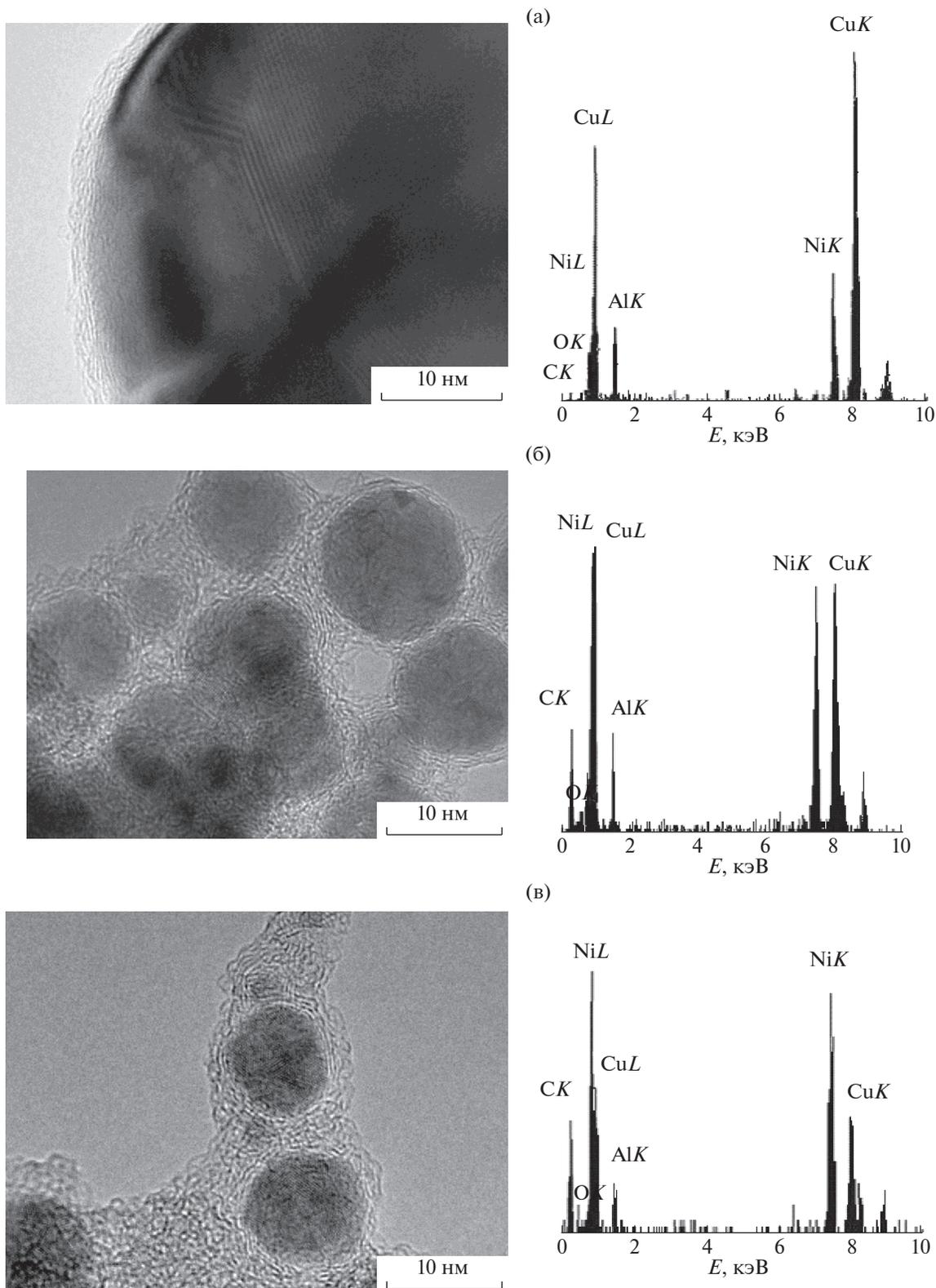


Рис. 5. ПЭМ-изображения биметаллических НРЧ Cu_xNi_{1-x} ($x = 0.7$ (а), 0.5 (б) и 0.3 (в)), внедренных в полимерную матрицу композитов, и рентгеновский спектр этих композитов при разложении $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$.

флекссы Al в рентгеновских спектрах композитов при разложении соединений I и II можно отнести к алюминиевой подложке, на которую нанесены образцы.)

На дифрактограмме композита, полученного разложением соединения I обнаружены рефлексы Cu, соединения III – Ni. Оба металла имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку с объемом $V_{Cu} = 47.242 \text{ \AA}^3$ и $V_{Ni} = 43.800 \text{ \AA}^3$ соответственно. На дифрактограмме композита, полученного разложением соединения II, обнаружены рефлексы, по крайней мере, трех биметаллических фаз. Структура твердых растворов, составляющих эти фазы, может быть расшифрована в рамках ГЦК-сингонии с объемом решетки $V = 46.270, 45.500$ и 44.740 \AA^3 соответственно. Согласно фазовой диаграмме, в бинарной системе металлов Cu–Ni выше температуры 340°C должен существовать непрерывный ряд твердых растворов [16]. Однако интерполяция зависимости объема решетки от концентрации растворов указывает на присутствие дискретного ряда твердых растворов состава Cu_xNi_{1-x} ($x = 0.3, 0.5$ и 0.7).

Соотношение интенсивности рефлексов в рентгеновских спектрах композитов, содержащих НРЧ с различными твердыми растворами, коррелирует с предложенным составом (рис. 5а–5в).

Таким образом, температура начала термического разложения $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2]$ на третьей ступени декарбоксилирования (340°C) коррелирует с температурой начала распада твердых растворов Cu_xNi_{1-x} на бинодальной кривой в бинарной системе металлических Cu–Ni и совпадает с температурой критической точки несмешиваемости, которая реализуется (согласно фазовой диаграмме системы Cu–Ni) при 342°C и концентрации Ni 69.7 ат. % [16]. Распад происходит с образованием трехфазной области, содержащей, по крайней мере, три несмешивающихся твердых раствора состава Cu_xNi_{1-x} ($x = 0.3, 0.5$ и 0.7).

Следует отметить, что распад твердых растворов в биметаллических наночастицах Cu_xNi_{1-x} , по-видимому, происходит вследствие проявления квантово-размерного эффекта [17].

Авторы выражают глубокую благодарность В.А. Логвиненко и Л.А. Шелудяковой – за полезное обсуждение результатов работы; Н.Ф. Бейзель, А.П. Зубаревой – за проведение элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pomogailo A.D., Kestelman V.N.* Metallopolymer nanocomposites. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005. 564 p.
2. Низкоразмерный магнетизм / А.Н. Васильев, О.С. Волкова, Е.А. Зверева, М.М. Маркина. М.: Физматлит, 2018. 300 с.
3. *Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н. и др.* Нанокатализ в современной химии и химической технологии. Волгоград: ВолгГТУ, 2016. 272 с.
4. Физика на переломе тысячелетий. Физические явления микро- и наномасштаба: учебник / В.К. Воронов, А.В. Подоппелов, Р.З. Сагдеев. М.: URSS: Ленанд, 2018. 365 с.
5. *Carrol K.J., Calvin S., Ekiert T.F. et al.* // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 2175.
6. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Шелудякова Л.А. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 7. С. 421.
7. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Ищенко А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 10. С. 1539.
8. *Adiwidjaja G., Rossmannith E., Küppers H.* // Acta Cryst. 1978. V. B34. P. 3079.
9. *Küppers H.* // Z. für Kristallographie. 1990. V. 192. P. 97.
10. *Karjuki B.M. and Jones W.* // Acta Cryst. 1993. V. C. 49. P. 2100.
11. *Adiwidjaja G., Küppers H.* // Ibid. 1976. V. B32. P. 1571.
12. *Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Юданов Н.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 6. С. 896.
13. *Cingi M., Guastini C., Musatti A., Nardelli M.* // Acta Cryst. 1969. B25. P. 1833.
14. *Rodrigues B.N., Costa M.D.D., Fernandes N.G.* // Ibid. 1999. V. C55. P. 1997.
15. *Cingi M.B., Lanfredi A.M.M., Tiripicchio A., Camellini M.T.* // Ibid. 1978. V. B34. P. 134.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под общей ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 2.
17. *Chou Fang-Cheng* // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. P. 011304; <https://doi.org/10.1063/1.5066031>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.5

СОРБЦИЯ КОФЕЙНОЙ КИСЛОТЫ ПИРОГЕННЫМ ОКСИДОМ
АЛЮМИНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2021 г. Н. А. Липковская^{а,*}, В. Н. Барвинченко^а

^а Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев, Украина

*e-mail: lipkovska@ukr.net

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 15.07.2020 г.

Принята к публикации 29.09.2020 г.

Проведены комплексные адсорбционные и спектральные исследования взаимодействия кофейной кислоты с пирогенным оксидом алюминия в водных растворах. Показано, что сорбция начинается при $\text{pH} > 2.5$ и достигает максимальных значений в нейтральной среде; изотерма сорбции кофейной кислоты относится к Н-типу, характерному для хемосорбции. Установлено, что адсорбция происходит одновременно по двум механизмам – за счет взаимодействия поверхностных групп сорбента с карбоксильной группой кофейной кислоты, а также с ее *орто*-гидроксильной группировкой с образованием хелатного комплекса, относительная доля которого растет с увеличением pH раствора.

Ключевые слова: сорбция, кофейная кислота, оксид алюминия, спектральные свойства, хелатные комплексы

DOI: 10.31857/S0044453721080173

Кофейная кислота (3,4-диоксикоричная кислота, КК) $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ – представитель подкласса растительных фенилпропанов, а именно, гидроксипроизводных коричной кислоты, имеет широкий спектр фармакологических свойств [1–5], в частности, проявляет противовоспалительное, противоопухолевое, гепатопротекторное, кардиопротекторное, антибактериальное, противовирусное действие, что обусловлено, в основном, антиоксидантной активностью. В соответствии с ее различными применениями в пищевой, химической, фармацевтической промышленности и сельском хозяйстве, возрос интерес к методикам извлечения этого соединения из растений, биологически активных добавок, лекарственных препаратов и пищевых продуктов. Для выделения и концентрирования кофейной кислоты из объектов растительного происхождения преимущественно применяют сорбционно-хроматографические методы высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием мезопористых оксидов кремния [6], полимеров на основе стирола и дивинилбензола [7] и с молекулярными отпечатками КК [8], катионного крахмала с четвертичными аммониевыми группами [9].

Мы предположили, что перспективным сорбентом может оказаться оксид алюминия благодаря возможному комплексообразованию его поверхностных групп с КК, которая имеет два по-

тенциальных сайта связывания и способна образовывать комплексы с ионами алюминия [10, 11] в растворах. Действительно, авторы работ [12–14] сделали вывод, что основную роль в закреплении органических аналитических реагентов, содержащих 1,2-дигидроксибензильный фрагмент (пирокатехинового фиолетового, бромпирогаллолового красного, тайрона) на оксиде алюминия, играет образование поверхностного комплекса, подобного существующему в растворе, однако экспериментальные доказательства приведены не были. Нами было показано [15, 16], что природные полифенолы кверцетин и рутин сорбируются на оксиде алюминия за счет взаимодействия пары расположенных рядом гидроксильной и карбонильной групп с недиссоциированной $\equiv\text{AlOH}$ -группой с образованием на поверхности сорбента хелата, аналогичного комплексам с $\text{Al}(\text{III})$ в растворах.

Сведений о сорбции кофейной кислоты, содержащей карбоксильную и две расположенных рядом фенольные OH -группы, предполагающих возможность нескольких механизмов связывания с поверхностью оксида алюминия, в научной литературе обнаружено не было.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей сорбции на поверхности оксида алюминия кофейной кислоты в зависимости от концентрации и кислотности ее водных растворов в широком диапазоне pH , установление взаимо-

связи между процессами комплексообразования с ионами алюминия в растворе и на поверхности сорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокодисперсный пигментный оксид алюминия Aeroxide Alu C с размером частиц 13 нм и удельной поверхностью 100 м²/г (Evonik Degussa AG) в форме 0.2% водной дисперсии (ионная сила 0.01 н.), которую готовили перемешиванием навесок сорбента (1.00 г) и NaCl (0.29 г) с водой (500 мл) магнитной мешалкой в течение 2 ч. Исходные растворы кофейной кислоты (≥98%, Sigma-Aldrich) готовили растворением точных навесок в горячей дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили непосредственно перед экспериментом. Растворы хлористоводородной кислоты и щелочи готовили из концентрированных HCl и NaOH марки "ч.д.а.". Кислотность растворов до и после сорбции контролировали с помощью стеклянного электрода универсального иономера Hanna instruments HI 221.

Электронные спектры растворов КК до и после смешивания с дисперсией оксида алюминия измеряли на спектрофотометре Specord M-40 (Carl Zeiss, Jena, Германия) в ячейке для мутных растворов в кварцевых кюветах. С целью устранения влияния фона на аналитический сигнал, полученный при измерении спектров поглощения исследуемых растворов, использовали метод гетерохроматической экстраполяции при двух длинах волн [17].

Сорбцию кофейной кислоты из водных растворов на поверхности оксида алюминия изучали в статических условиях, для чего 10 мл раствора КК различной концентрации смешивали с 10 мл 0.2% водной дисперсии сорбента, устанавливали необходимое значение pH раствора, перемешивали до установления равновесия (2 ч при 20°C) и измеряли спектр поглощения дисперсии ($A_{\text{дисп}}$), поскольку в области исследуемой концентрации (0.1%) она обладает высокой седиментационной устойчивостью и достаточной прозрачностью. Равновесный раствор отделяли центрифугированием (8000 об./мин, 15 мин) и измеряли его спектр ($A_{\text{[C]}}$). Спектр поглощения сорбированной на оксиде алюминия КК (A^s) определяли как разность:

$$A^s = A_{\text{дисп}} - A_{\text{[C]}}$$

В качестве образца сравнения использовали дисперсию чистого оксида алюминия, проведенную через все те же стадии, что и исследуемые образцы.

В центрифугат добавляли раствор HCl для установления значения pH < 2.5–3.0 (при котором светопоглощение кофейной кислоты прак-

тически не зависит от pH), измеряли оптическую плотность и рассчитывали равновесную концентрацию кислоты на основании соответствующего молярного коэффициента поглощения (ϵ), найденного экспериментально при указанных условиях. Для этого предварительно исследовали зависимость оптической плотности КК от ее концентрации, которая была линеаризована методом наименьших квадратов с коэффициентами корреляции $r^2 \geq 0.9997$. Величина молярного коэффициента поглощения составляла $\epsilon_{324\text{нм}} = 1.63 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Степень извлечения (E , %) и величину сорбции (a , моль/г) рассчитывали по формулам:

$$E = (C - [C]) \times 100 / C,$$

$$a = (C - [C])V / m,$$

где C и $[C]$ – соответственно исходная и равновесная концентрации кофейной кислоты (М), V – объем раствора (л), m – масса сорбента (г).

Изотерму сорбции анализировали с использованием уравнения Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} K [C] / (1 + K [C]), \quad (1)$$

где a_{∞} – величина максимальной сорбции (моль/г); K – константа равновесия сорбционно-го процесса (л/моль). В линейной форме уравнение (1) имеет вид:

$$[C] / a = 1 / a_{\infty} K + [C] / a_{\infty}. \quad (2)$$

Построенный в координатах $[C] / a - [C]$ график представляет собой прямую линию, исходя из параметров которой рассчитывали величины максимальной сорбции a_{∞} и константу равновесия сорбционного процесса K .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные свойства сорбированной кофейной кислоты (КК/ Al_2O_3) исследовали на основании непосредственного измерения спектров дисперсии оксида алюминия и соответствующего равновесного раствора, что позволило изучать в одинаковых условиях ее спектральные характеристики в растворах и на поверхности сорбента. На рис. 1 приведены спектры поглощения КК, сорбированной на оксиде алюминия при pH 3.5 (кривая 1), соответствующего равновесного раствора при том же pH (кривая 2), а также спектры поглощения раствора кофейной кислоты при pH 6.5 (кривая 3) и ее комплекса с ионами Al (III) (кривая 4).

Можно видеть, что спектр КК/ Al_2O_3 (кривая 1) существенно отличается от спектра кофейной кислоты в растворе (кривые 2 и 3) появлением полосы поглощения в области 350 нм. Известно, что максимум при $\lambda = 350$ нм характерен для спектра комплекса кофейной кислоты с ионами Al (III) в

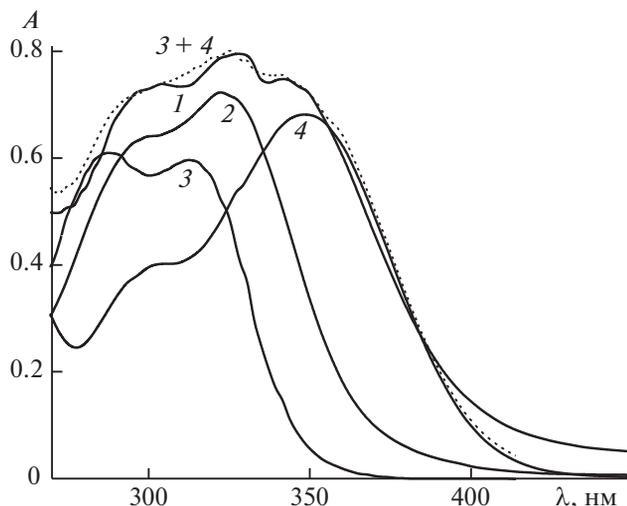


Рис. 1. Спектры кофейной кислоты, сорбированной на оксиде алюминия (1) и в соответствующем равновесном растворе (2), спектры поглощения раствора кофейной кислоты при pH 6.5 (3) и ее комплекса с ионами Al (III) (4); $l = 0.1$ см, $C = 1 \times 10^{-4}$ М, pH 3.5 (1, 2).

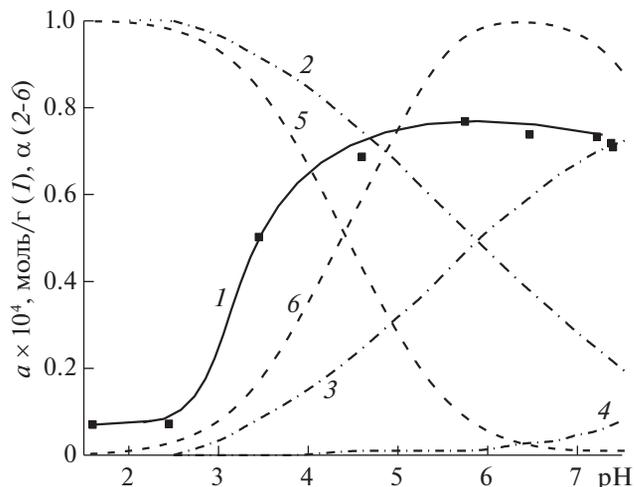


Рис. 2. Сорбция кофейной кислоты (1); распределение на поверхности оксида алюминия протонированных $\equiv\text{AlOH}_2^+$ (2), недиссоциированных $\equiv\text{AlOH}$ (3) и депротонированных $\equiv\text{AlO}^-$ (4) групп [19, 20]; распределение молекулярной (5) и депротонированной (6) форм КК в растворе в зависимости от pH.

растворах (кривая 4). Анализ спектра сорбированной кофейной кислоты (кривая 1) показал, что он является суммой двух спектров – спектра раствора КК при pH 6.5 (кривая 3) и ее комплекса с ионами алюминия (III) (кривая 4). Правильность разложения спектра 1 подтверждается тем, что сумма спектров 3 и 4 практически совпадает с экспериментальной кривой 1.

Для выяснения вопроса, какие именно функциональные группы кофейной кислоты являются сайтами связывания с поверхностью оксида алюминия, было детально изучено влияние pH на ее сорбцию, поскольку кислотность среды является важным параметром сорбционного процесса для соединений, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы (рис. 2). Так, в водных растворах КК в зависимости от pH раствора существует в молекулярной и депротонированных формах и характеризуется константами pK_{COOH} , pK_{OH_1} и pK_{OH_2} , величины которых, согласно [18], составляют 4.49, 8.72 и >10 соответственно.

На рис. 2 приведены диаграммы распределения относительной доли (α) поверхностных групп оксида алюминия: протонированных $\equiv\text{AlOH}_2^+$ (кривая 2), недиссоциированных $\equiv\text{AlOH}$ (кривая 3) и депротонированных $\equiv\text{AlO}^-$ (кривая 4) в зависимости от pH раствора, которые построены на основе литературных данных о равновесиях протонирования и депротонирования поверхностных групп $\equiv\text{AlOH}$ с константами $pK_1 = 6.8$ и $pK_2 = 9.2$ [19, 20]. Распределение молекулярной и депротонированной форм кофейной кислоты в растворах (рис. 2, кривые 5 и 6) расчи-

тывали, исходя из значения ее первой термодинамической константы диссоциации ($pK_{\text{COOH}} = 4.49$ [18]). Из рис. 2 видно, что сорбция кофейной кислоты (рис. 2, кривая 1), начинается при $\text{pH} \geq 2$, достигает максимальных значений при $\text{pH} \sim 4.5$ и, очевидно, коррелирует с депротонированием ее карбоксильной группы (кривая 6). В этой области pH на поверхности оксида алюминия доминируют протонированные группы $\equiv\text{AlOH}_2^+$, поэтому можно предположить, что сорбция КК происходит, в основном, за счет электростатических взаимодействий. В таком случае дальнейшее увеличение $\text{pH} > 4.5$, при котором происходит снижение доли положительно заряженных групп $\equiv\text{AlOH}_2^+$, должно было бы приводить к уменьшению сорбции кофейной кислоты. Однако полученная экспериментальная pH-зависимость характеризуется максимальными значениями сорбции КК в области pH 4.5–7.5 (кривая 1), что предполагает существование и другого механизма взаимодействия кофейной кислоты с поверхностью оксида алюминия, вероятно, за счет комплексообразования, что подтверждается появлением полосы с $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм в спектрах сорбированной КК (рис. 1, кривая 1). Для сопоставления условий сорбции кофейной кислоты на оксиде алюминия и ее комплексообразования в растворе и на поверхности сорбента было изучено влияние pH раствора на эти процессы в одинаковых экспериментальных условиях.

На рис. 3 приведены pH-зависимости нормированных величин оптической плотности комплекса кофейной кислоты с Al (III) в растворе

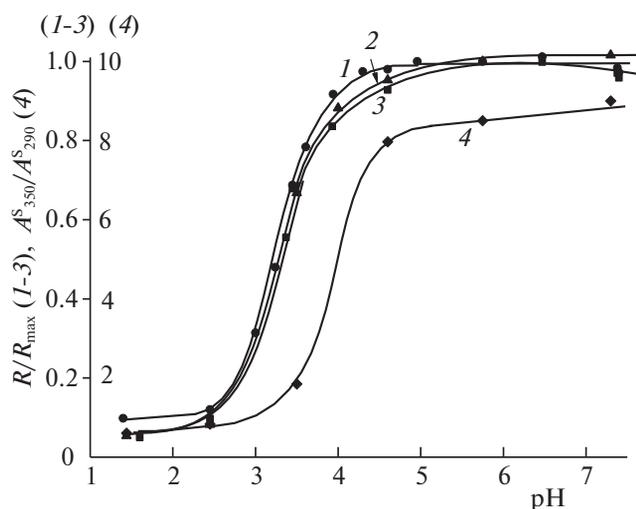


Рис. 3. Нормированные рН-зависимости оптической плотности кофейной кислоты в растворе AlCl_3 (1) и на поверхности Al_2O_3 (2), величины сорбции (3), соотношения интенсивности полос при $\lambda = 350$ и 290 нм спектров сорбированной кофейной кислоты после разложения на составляющие (4); $\lambda = 350$ нм (1, 2); R/R_{max} : A/A_{max} (1), A^S/A_{max}^S (2), a/a_{max} (3), A_{350}^S/A_{290}^S (4).

(A/A_{max}) (кривая 1), сорбированной кофейной кислоты (A^S/A_{max}^S) (кривая 2), а также ее сорбции (a/a_{max}) (кривая 3). Практически полное совпадение кривых 1–3 свидетельствует об одинаковом механизме взаимодействия кофейной кислоты с Al (III) в растворе и на поверхности сорбента с образованием хелатного комплекса. Однако разложение спектров сорбированной кофейной кислоты (пример приведен на рис. 1) показало, что во всем изученном интервале рН спектры поглощения $\text{КК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ являются суммой двух спектров — раствора кофейной кислоты при рН 6.5 и ее комплекса с ионами алюминия (III). Это, очевидно, объясняется наличием двух сайтов связывания в молекуле КК , которая может сорбироваться на поверхности оксида алюминия одновременно за счет как карбоксильной группы, так и *орто*-фенольных гидроксильных групп с образованием хелатного комплекса. Соотношение этих двух механизмов условно можно представить как отношение величин оптической плотности растворов хелатного комплекса кофейной кислоты при $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм и самой кислоты при $\lambda_{\text{max}} = 290$ нм (за вычетом светопоглощения комплекса при данной длине волны), которые были определены при анализе спектров поглощения КК , сорбированной на оксиде алюминия из растворов с различными значениями рН. На рис. 3 приведена рН-зависимость соотношения интенсивности полос A_{350}/A_{290}

(кривая 4), из которой видно, что в интервале рН 1.5–3 сорбция кофейной кислоты происходит преимущественно за счет ее депротонированной карбоксильной группы ($A_{350}/A_{290} < 1$), хотя доля образования поверхностного комплекса с алюминием (III) тоже значительна и составляет ~ 30% от общей сорбции. Увеличение рН раствора приводит к резкому росту отношения A_{350}/A_{290} до ~ 8 (рН 4.5), и дальнейшему постепенному увеличению до ~ 9 в интервале рН 4.5–7.3, т.е. в этих условиях сорбция за счет образования хелатного комплекса доминирует и составляет 80–90%. Таким образом, полученные данные подтверждают, что сорбция кофейной кислоты происходит одновременно по двум механизмами во всем исследованном интервале рН.

Зависимость сорбции кофейной кислоты от ее концентрации в водных растворах исследовали в области ее максимальной сорбции при рН 4.5 ± 0.1 . Приведенную на рис. 4 изотерму сорбции КК (кривая 1) можно отнести к H -типу, поскольку в области низких концентраций она имеет практически вертикальный участок, где $a > 0$ при $[C] \sim 0$. Такой тип изотермы характерен для хемосорбции, что подтверждает образование хелатного комплекса КК с поверхностными группами оксида алюминия. При исходных концентрациях ($\leq 5 \times 10^{-5}$ М) кофейная кислота извлекается из раствора на 80–100% (кривая 2), что важно с точки зрения разработки методик количественного выделения КК из препаратов лекарственных растений, в которых ее содержание, как правило, незначительно.

Изотерма сорбции кофейной кислоты была проанализирована с использованием уравнения Ленгмюра (уравнения (1), (2)). Построенный в координатах $[C]/a$ от $[C]$ график (кривая 3) представляет собой прямую линию ($R = 0.990$), исходя из параметров которой была рассчитана величина максимальной сорбции КК ($a_{\infty} = 1.48 \times 10^{-4}$ моль/г), которая полностью совпала с экспериментально полученным значением (кривая 1), а также константа равновесия адсорбционного процесса ($K = 2.73 \times 10^4$ л / моль).

С целью изучения влияния концентрации исходного раствора кофейной кислоты на механизм ее сорбции, были проанализированы соответствующие спектры поглощения $\text{КК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5). Из сопоставления спектров видно, что при малой исходной концентрации ($C = 0.4 \times 10^{-4}$ М — кривая 1) спектр КК на поверхности оксида алюминия в основном совпадает со спектром ее комплекса с алюминием в растворе, т.е. сорбция происходит преимущественно за счет комплексообразования. С увеличением концентрации кофейной кислоты наблюдается гипсохромный сдвиг полосы $\lambda_{\text{max}} = 350$ нм, очевидно, в результате роста полосы $\lambda_{\text{max}} = 290$ нм, что влияет на сум-

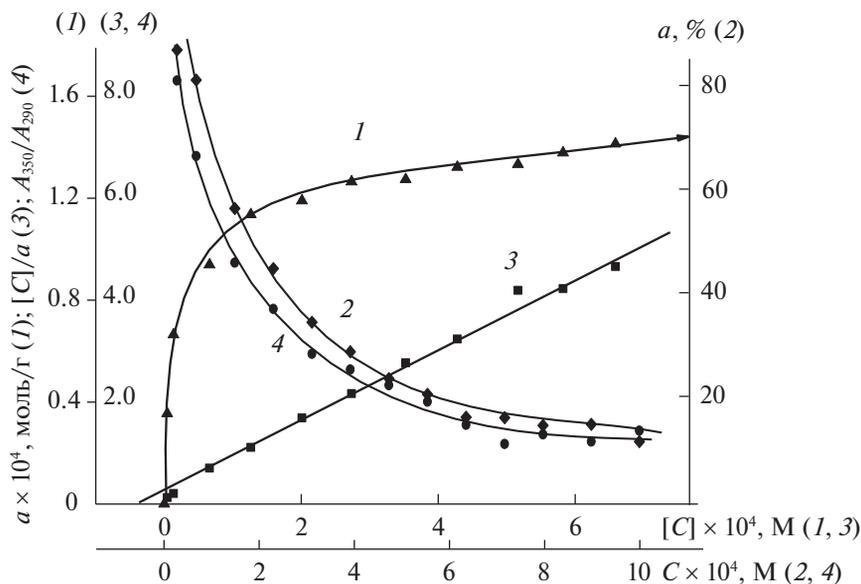


Рис. 4. Изотерма сорбции (1), степень извлечения (2) кофейной кислоты оксидом алюминия; изотерма сорбции КК в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра (3); отношение интенсивностей A_{350}/A_{290} полос при $\lambda_{\max} = 350$ и 290 нм (4) в зависимости от концентрации кофейной кислоты в растворе; pH 4.5, $m = 0.01$ г, $V = 10$ мл.

марный спектр КК/ Al_2O_3 . Для интерпретации наблюдаемых изменений для каждого спектра (кривые 1–6) было рассчитано соотношение интенсивностей полос при 350 и 290 нм (как описано выше). Концентрационная зависимость отношения A_{350}/A_{290} приведена на рис. 4 (кривая 4), из которой видно, что с увеличением концентрации величина A_{350}/A_{290} уменьшается, т.е. увеличивается доля полосы при 290 нм и, следовательно, сорбция КК за счет карбоксильной группы. Следует отметить, что снижение доли кофейной кислоты, сорбированной на оксиде алюминия за счет образования хелатного комплекса (рис. 4, кривая 4), полностью коррелирует с уменьшением степени ее извлечения (рис. 4, кривая 2) при увеличении концентрации КК в растворе. Таким образом, на основе полученных данных можно заключить, что сорбция кофейной кислоты во всем исследованном концентрационном интервале происходит одновременно по двум механизмам, соотношение которых зависит как от pH раствора, так и от концентрации КК в растворе.

Полученные нами экспериментальные данные противоречат выводу, сделанному авторами работы [10] по итогам исследования комплексообразования Al (III) с кофейной кислотой в растворах с применением методов потенциометрического титрования, УФ- и ^1H -ЯМР-спектроскопии и теоретических расчетов о том, что сайтом комплексообразования является карбоксильная группа, а любое участие *орто*-фенольных гидроксильных исключено. В то же время авторы [21, 22] рассматривают именно пирокатехиновую группу

как наиболее вероятный центр связывания ионов алюминия. Эти противоречия, возможно, обусловлены тем, что в каждом конкретном случае не учитывались величины pH и концентрации растворов кофейной кислоты.

Таким образом, установлены закономерности сорбции на поверхности пирогенного оксида алюминия кофейной кислоты в зависимости от ее химической структуры, концентрации и кислотности водных дисперсий в широком диапазоне значений pH. Показано, что сорбция КК на Al_2O_3

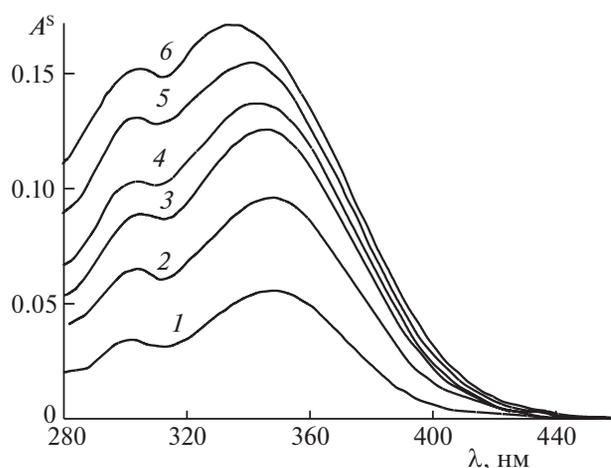


Рис. 5. Спектры поглощения кофейной кислоты, сорбированной на поверхности оксида алюминия из растворов различной концентрации; $C \times 10^4 = 0.4$ (1), 0.8 (2), 1.6 (3), 2.4 (4), 4.0 (5), 6.6 М (6).

характеризуется изотермой Н-типа, которая характерна для хемосорбции. Взаимодействие кофейной кислоты с поверхностными группами сорбента происходит за счет как ее карбоксильной группы, так и *орто*-гидроксильной группировки, образующей с ними хелатный комплекс, относительная доля которого растет с увеличением рН раствора и уменьшением концентрации КК в исходном растворе. Найденные закономерности и параметры сорбции позволяют выработать практические рекомендации по использованию оксида алюминия в качестве сорбента для извлечения, концентрирования и количественного определения кофейной кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toma L., Sanda G.M., Niculescu L.S. et al.* // BioFactors. 2017. V. 43. P. 685.
2. *Asano M., Iwahashi H.* // Molecules. 2014. V. 19. P. 12486.
3. *Chao C.Y., Mong M.C., Chan K.C., Yin M.C.* // Mol. Nutr. Food Res. 2010. V. 54. P. 388.
4. *Лукашов Р.И., Моисеев Д.В., Столярова В.Н., Макаренко М.Н.* // Вестн. фармации. 2012. Т. 57. № 3. С. 61.
5. *Gokcimen A., Cim A., Tola H.T. et al.* // Hum. and Exp. Toxicol. 2007. V. 26. P. 519.
6. *Moritz M., Geszke-Moritz M.* // Mater. Sci. Eng. C. 2016. V. 61. P. 411.
7. *Шилько Е.А., Милевская В.В., Темердашев З.А., Киселева Н.В.* // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 3. С. 303.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2018.22.3.013>
8. *Valero-Navarro Á., Gómez-Romero M., Fernández-Sánchez J.F. et al.* // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 7289.
9. *Simanaviciute D., Klimaviciute R., Rutkaite R.* // Int. J. Biol. Macromol. 2017. V. 95. P. 788.
10. *Beneduci A., Furia E., Russo N., Marino T.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 5182.
11. *Lapouge C., Cornard J.P.* // ChemPhysChem. 2007. V. 8. P. 473.
12. *Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1366.
<https://doi.org/10.7868/80044453713070340>
13. *Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1360.
14. *Jiang L., Gao L.* // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 80. P. 157.
15. *Липковская Н.А., Барвинченко В.Н.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 4. С. 472 (*Lipkovskaya N.A., Barvinchenko V.N.* // Colloid J. V. 81. № 4. P. 411).
<https://doi.org/10.1134/S0023291219040086>
16. *Барвинченко В.Н., Липковская Н.А.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 12. С. 1798.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719120033>
17. *Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986.
18. *Linder P.W.* // Polyhedron. 1987. V. 6. P. 53.
19. *Tombácz E., Szekeres M.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 1411.
20. *Tombácz E., Szekeres M., Klumpp E.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 1420.
21. *Cornard J.P., Lapouge C.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 4470.
22. *Cornard J.P., Lapouge C.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 7159.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422:628.3

ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ
К КАТИОННОМУ КРАСИТЕЛЮ

© 2021 г. Е. М. Бенько^{а,*}, Н. А. Мамлеева^а, А. Н. Харланов^а

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

*e-mail: benko_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

После доработки 18.11.2020 г.

Принята к публикации 25.11.2020 г.

Получены и проанализированы изотермы адсорбции метиленового голубого (МГ) из водных растворов на сульфатном лигнине, древесине осины и образцах древесины, предварительно обработанных озоном. Изотермы адсорбции описаны моделью Ленгмюра. Определены значения адсорбционной емкости, удельной поверхности и константы адсорбционного взаимодействия. Установлено, что предобработка древесины озоном приводит к уменьшению константы связывания красителя с поверхностью, сорбционная емкость практически не меняется. С использованием данных ИК-спектроскопии показано, что озонированные лигноцеллюлозные материалы отличаются высоким содержанием карбонильных и карбоксильных групп, способных к электростатическому взаимодействию и ионному обмену, и низким содержанием ароматических структур. Сделан вывод о том, что присутствие в растительном сорбенте лигнина способствует повышению эффективности сорбции красителя.

Ключевые слова: лигнин, лигноцеллюлозные материалы, древесина, озон, адсорбция, метиленовый голубой

DOI: 10.31857/S0044453721080069

В связи с проблемой рационального использования природных ресурсов расширяется поиск новых областей применения растительных лигноцеллюлозных материалов, которые являются промышленными и сельскохозяйственными отходами. Среди них лигнин, древесные опилки, древесная кора, пшеничная и рисовая солома, подсолнечная лузга, кукурузные початки, рисовая шелуха и др. Один из вариантов утилизации таких отходов – получение на их основе так называемых “сорбентов низкой стоимости”.

Адсорбционные технологии широко используются для удаления органических и неорганических загрязнителей из промышленных и бытовых сточных вод, преимущественно в тех случаях, когда концентрация этих веществ в воде невелика, и они биологически не разлагаются или сильно токсичны.

Помимо доступности и дешевизны, достоинство сорбентов на основе растительных биополимеров – их физико-химические характеристики – наличие разнообразных функциональных групп, способных осуществлять различные типы взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Кроме того, сорбционную емкость и селективность таких сорбентов можно изменять путем их модифицирования. Для этих целей используют разнообразные фи-

зические и химические методы активации: паровой взрыв в присутствии CO_2 и NH_3 , термическую обработку с добавлением химикалий (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , KCl , KOH , H_3PO_4 , ZnCl_2), микроволновое излучение, химическую обработку для введения кислород-, азот-, серосодержащих функциональных групп или удаления из биомассы тех или иных компонентов. Методы активации и сорбционные свойства материалов на основе растительной биомассы по отношению к красителям, ионам тяжелых металлов и другим органическим и неорганическим загрязнителям обсуждаются в обзорах [1–5].

Один из способов модифицирования лигноцеллюлозных материалов – их делигнификация путем озонирования. Обработанные озоном лигноцеллюлозные материалы характеризуются более высоким содержанием полярных групп [6, 7] и наличием в клеточных стенках дополнительных пор, которые образуются при удалении лигнина и части гемицеллюлоз [8, 9]. Однако данных о влиянии озонирования на пористую структуру и сорбционные свойства растительной биомассы в литературе практически нет, не считая противоречащих друг другу результатов работ [10, 11].

Цель настоящей работы – изучение изменений сорбционных свойств лигноцеллюлозного

материала (древесных опилок) при удалении лигнина в процессе обработки озоном. В качестве адсорбента выбран катионный краситель метиленовый голубой (МГ), который часто используется в качестве модельного вещества для изучения сорбционных свойств различных материалов. Для выяснения роли лигнина в связывании красителя также исследована адсорбция МГ на лигнине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты: древесные опилки осины (*Populus tremula*, фракция 0.6–1.0 мм), а также лигнин сульфатного производства целлюлозы (ОАО “Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат”).

Методика озонирования опилок и способ расчета количества поглощенного озона (расхода озона) подробно описаны в [12]. После обработки озоном образцы промывали водой и высушивали на воздухе.

Адсорбат: катионный краситель метиленовый голубой (МГ) (N,N,N',N'-тетраметилтионина хлорид тригидрат) $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ – реактив марки “ч.д.а.”, производства ОАО “Шосткинский завод химических реактивов”.

Адсорбцию МГ проводили из растворов в дистиллированной воде при комнатной температуре. Навеска опилок составляла 20–50 мг, объем раствора 10–20 мл, концентрация МГ 10^{-5} – 10^{-4} моль/л. Навеска лигнина 300–500 мг, объем раствора 15 мл, концентрация МГ 10^{-4} – 10^{-3} моль/л, рН 5.4. Время адсорбции 7 суток. Концентрацию МГ в контактном растворе определяли по оптическому поглощению при длине волны $\lambda = 665$ нм ($\epsilon_{665} = 6.3 \times 10^4$ л/моль см) на спектрофотометре Cary 3E Varian.

Величину адсорбции находили по формуле:

$$\Gamma = (c_0 - c)V/m,$$

где c_0 и c – начальная и равновесная концентрация раствора, V – объем раствора, m – масса абсолютно сухого материала.

Для описания экспериментальных данных использовали адсорбционную модель Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{b\Gamma_m c} + \frac{1}{\Gamma_m}, \quad (1)$$

где c – равновесная концентрация МГ в растворе (моль/л), Γ – равновесная удельная адсорбция (моль/г), Γ_m – предельная адсорбция МГ при образовании монослоя (моль/г), b – константа (л/моль).

Удельную площадь поверхности адсорбента определяли, предполагая, что МГ образует монослойное заполнение с плоской ориентации молекул:

$$S_{уд} = A_m \Gamma_m N_A,$$

где $A_m = 106 \times 10^{-20}$ м² – эффективная площадка молекулы метиленового голубого [13], N_A – число Авогадро, Γ_m – величина предельной адсорбции (моль/г).

Коэффициенты распределения красителя между твердой и жидкой фазами $K_{эф}$ (л/г) рассчитывали по начальному участку изотермы как отношение равновесной адсорбции Γ (моль/г) к равновесной концентрации c (моль/л).

ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker Equinox 55/S в режиме пропускания. Образцы лигнина и древесины дополнительно измельчали, смешивали с КВг и прессовали в таблетки массой 300 мг. Содержание анализируемого материала в таблетках с КВг составляло 0.125 мас. % для древесины и 0.5% для лигнина. Экспериментальные ИК-спектры древесины преобразовывались в единицы оптической плотности (D) с помощью программы OPUS 6.0 (Bruker).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектр лигнина

Лигнины – природные полимеры нерегулярного строения, состоящие, в основном, из фенилпропановых субъединиц. Лигнин лиственной древесины содержит гваяцильные и сиренгильные структурные субъединицы, лигнин хвойной древесины на ~90% состоит из гваяцильных структур [14]. В ИК-спектре лигнина (рис. 1) видны интенсивные полосы поглощения при 1594, 1507, 1430 см⁻¹ – скелетные колебания ароматического кольца; 1142 см⁻¹ – плоскостные деформационные колебания С–Н-связи гваяцильных колец; 1030 см⁻¹ – деформационные плоскостные колебания связей в ароматическом кольце гваяцильного типа и деформационные колебания С–О в первичных спиртах [15, 16]; 1230, 1270 см⁻¹ – колебания гваяцильного кольца с валентными колебаниями С–О-групп. Полоса 1730 см⁻¹ валентных С=О колебаний карбоксильных групп с алифатическим заместителем имеет низкую интенсивность. Полосы поглощения валентных С–Н-колебаний в метильных и метиленовых группах ЛГ наблюдаются при 2850 и 2935 см⁻¹; при 3430 см⁻¹ – О–Н-колебания гидроксогрупп, связанных водородной связью.

Таким образом, адсорбент характеризуется спектром, типичным для лигнинов с ароматическими структурами гваяцильного типа; содержит алифатические и кислородсодержащие структуры. По данным [17], сульфатный лигнин содержит 16.0 мас. % ОСН₃, 0.75 мас. % карбоксильных СО–ОН, 2.98 мас. % фенольных ОН, карбонильных С=О – 3.58 мас. %.

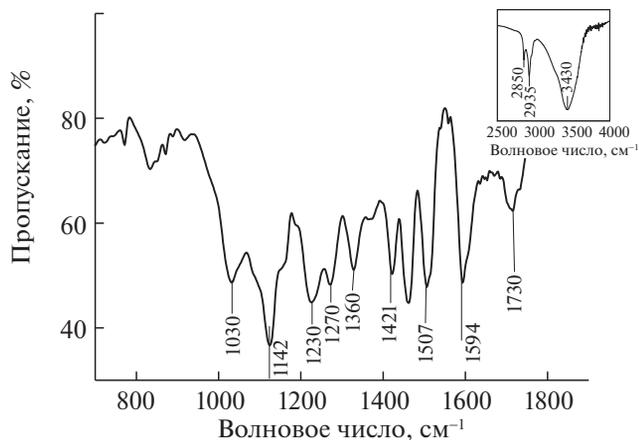


Рис. 1. ИК-спектр пропускания сульфатного лигнина.

Адсорбция метиленового голубого на лигнине

На рис. 2 приведена изотерма адсорбции МГ на лигнине и результат ее моделирования в линейных координатах уравнения Ленгмюра (1). Адсорбция обратима. При адсорбции из растворов модель Ленгмюра предполагает формирование монослоя, образующегося вследствие конкуренции между адсорбированным веществом и растворителем. В этом случае значение Γ_m соответствует полному вытеснению растворителя из монослоя. Адсорбированный слой рассматривают как двумерную фазу, в которой соотношение компонентов определяется различием в энергии их взаимодействия с поверхностью адсорбента, а суммарное относительное заполнение поверхности адсорбента молекулами компонентов раствора всегда равно единице [18].

Для двухкомпонентной системы изотермическое адсорбционное равновесие записывается как

$$K_2 = y_2 f_{a2} / x_2 f_2, \quad (2)$$

где y_2 и x_2 – мольные доли растворенного вещества в адсорбированной фазе и в равновесном объемном растворе, $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$, $y_2 = (a_2 / a_1 + a_2)$, n_1 , n_2 – число молей компонентов раствора, a_1 – полная удельная адсорбция компонента 1 (воды), a_2 – полная удельная адсорбция компонента 2 (МГ), f_2 и f_{a2} – коэффициенты активности, K_2 – парциальная константа равновесия, а уравнение (2) соответствует парциальной изотерме адсорбции компонента 2 из раствора. При расчете y_2 учитывается величина адсорбционного объема V_a , считая, что $V_a = a_2 V_m$, V_m – молярный объем растворенного вещества. Количество адсорбированной воды определяется из соотношения:

$$a_{H_2O} = (V_a - a_2 V_m) / V_{mH_2O}. \text{ Полагая, что } \Gamma \sim a_2 \text{ и } f_2 \rightarrow 1 \text{ для разбавленных растворов МГ,}$$

$$K_2 = (y_2 / x_2) \text{ или } \lg y_2 = \lg K_2 + \lg x_2. \quad (3)$$

Принимая, что для МГ $V_{mMG} = 0.23$ л/моль, $V_{mH_2O} = 0.018$ л/моль графически определяем $\lg K$ из экспериментальных данных (рис. 2в). Из рис. 2в видно, что в соответствии с уравнением (3), отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg K_2$.

Согласно проведенным расчетам, образованию монослоя МГ на поверхности лигнина соответствует $\Gamma_m = 1.54 \times 10^{-4}$ моль/г. Если предположить плоское расположение молекул красителя на поверхности, то величина поверхности составит $S_{уд} = 98$ м²/г.

Значение $K_2 = 15490$, а стандартное мольное уменьшение свободной энергии при достижении изотермического равновесия ($-\Delta G^\circ = RT \ln K_2$) = 24.1 кДж/моль. По-видимому, основная часть МГ адсорбируется на гидрофобных областях по-

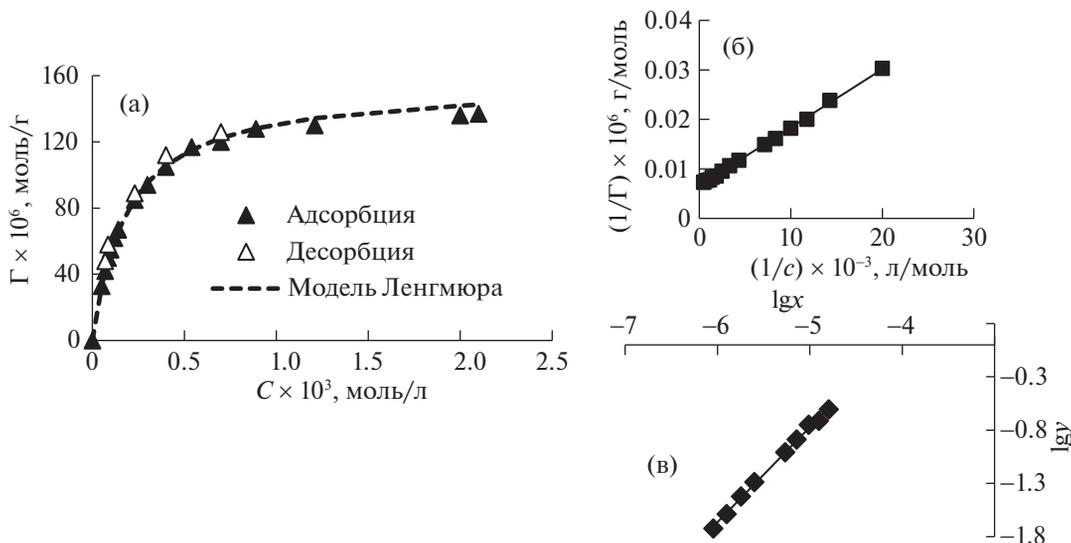


Рис. 2. Изотерма адсорбции МГ на лигнине (а) и линейризация изотермы в координатах уравнений (1) (б) и (3) (в).

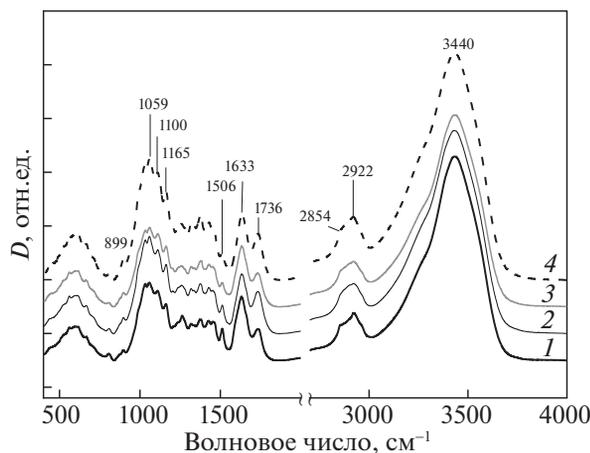


Рис. 3. ИК-спектры поглощения образцов озонированной древесины. Количество поглощенного озона: 0 (1), 1.4 (2), 2.3 (3) и 3.6 ммоль/г (4).

лимера за счет дисперсионных взаимодействий π -систем МГ с фенольными и алифатическими структурами лигнина. Дефицит электронной плотности на системе сопряжения катиона красителя обуславливает сродство МГ к богатым электронной плотностью ароматическими группами полимера и способствует дополнительным взаимодействиям с электроотрицательными (ОН, С=О, СОО– и др.) группами поверхности.

В работе [19] исследованы сорбционные свойства сульфатного лигнина по отношению к фенолу. Удельная поверхность по фенолу составила $S_{уд} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к величине, определенной по адсорбции МГ. Величина изменения свободной энергии для фенола, который сорбируется на лигнине за счет дисперсионных взаимодействий, $-\Delta G^\circ = 16.7 \text{ кДж/моль}$. Тот факт, что в случае МГ значение $-\Delta G^\circ$ существенно больше, согласуется с представлением, согласно которому, сорбция катионного красителя на лигнине осуществляется вследствие комбинации дисперсионных и кулоновских взаимодействий катиона МГ с неполярными и отрицательно заряженными группами лигнина.

ИК-спектры образцов древесины

На рис. 3 представлены ИК-спектры поглощения образцов древесины при различных значениях удельного расхода озона. ИК-спектр исходного образца характеризуется полосой 1506 см^{-1} валентных С–С-колебаний ароматических колец [16]. По мере возрастания количества поглощенного озона интенсивность полосы 1506 см^{-1} уменьшается, что указывает на деструкцию ароматических структур. У озонированных образцов интенсивность полос поглощения валентных колебаний С–О и С–О–С при 1165 , 1100 и 1059 см^{-1} ,

характерных для углеводов, возрастает. Интенсивность полосы 1736 см^{-1} (валентные С=О-колебания карбонильных и карбоксильных групп с алифатическим заместителем) у озонированных образцов возрастает [16, 20].

В табл. 1 приведены значения $D_v/D_{v \text{ исх}}$ для полос поглощения 1736 и 1506 см^{-1} , которые указывают на изменение соотношения ароматических и карбоксильных групп в исследованных образцах ЛЦМ ($D_{v \text{ исх}}$ и D_v – значения оптической плотности полосы ν в исходном и озонированном образцах). Наиболее заметные изменения $D_v/D_{v \text{ исх}}$ соответствуют поглощению первых порций озона, достигаемых за 5–10 мин обработки озоном.

Полоса поглощения 3440 см^{-1} относится к валентным колебаниям ОН-групп, связанных водородными связями, полосы 2922 и 2854 см^{-1} – к валентным С–Н-колебаниям в CH_3 -, CH_2 - и CH -группах. Эти полосы у озонированных образцов практически не меняются. Полоса 1633 см^{-1} деформационных колебаний воды присутствует во всех образцах [20].

Таким образом, данные ИК-спектров показывают, что обработка древесины осины озоном приводит к разрушению ароматики и образованию материала с высоким содержанием кислородсодержащих групп. Этот вывод согласуется с результатами определения содержания лигнина в озонированных образцах из древесины осины: при расходе озона 1.5 ммоль/г содержание ЛГ падает с 24% до 12% (степень делигнификации 50%) [21].

Сорбция метиленового голубого на образцах озонированной древесины

Исследовали три озонированных образца, отличающиеся продолжительностью озонирования и количеством поглощенного озона. Известно, что под действием озона происходит окислительная деструкция лигнина с разрывом ароматических колец и образованием водорастворимых алифатических кислот [22]. Помимо продуктов озонлиза лигнина, часть гемицеллюлоз, и экстрактивных веществ может быть также удалена из озонированного образца промыванием. Доля водорастворимых продуктов озонирования (ПР) и содержание остаточного лигнина (ЛГ) в зависимости от количества поглощенного озона приведены в табл. 1.

В исходном образце древесины осины содержится 24% лигнина, 45% целлюлозы и 26% гемицеллюлоз. При расходе озона 3.6 ммоль/г содержание лигнина в образцах снижается до 10% [23]. Из табл. 1 следует, что, несмотря на различия в продолжительности обработки озоном (7, 15, 60 мин) и количестве поглощенного озона (1.4, 2.3, 3.6 ммоль/г), величины содержания остаточ-

Таблица 1. Доля водорастворимых продуктов озонирования (ПР), содержание остаточного лигнина (ЛГ), значения ($D_v/D_{v \text{ исх}}$) в ИК-спектрах ЛЦМ и параметры изотерм адсорбции МГ в зависимости от количества поглощенного озона при различной продолжительности озонирования (t)

№	t , мин	$[O_3] \times 10^3$, моль/г	ПР, % [12]	ЛГ, % [23]	$D_v/D_{v \text{ исх}}$		$K_{\text{эф}}$, л/г	$\Gamma_m \times 10^5$, моль/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	R^2
					1736 см ⁻¹	1506 см ⁻¹				
1	0	0	0	24	1.0	1.0	2.8	8.5	54	0.9925
2	7	1.4	15	12	1.48	0.52	1.3	7.7	50	0.9987
3	15	2.3	30	—	1.53	0.49	1.1	8.3	53	0.9843
4	60	3.6	35	10	1.63	0.49	1.3	8.3	53	0.9992

Обозначения: $D_{v \text{ исх}}$ и D_v — значения оптической плотности полосы ν в исходном и озонированном образце; $K_{\text{эф}}$ — константа распределения, Γ_m — емкость монослоя, $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность.

ного лигнина в образцах 2–4 различаются мало. Как показано в [24, 25], на начальных этапах озонирования растительной биомассы озон расходуется преимущественно на реакции с лигнином, и его содержание резко снижается. По мере деструкции доступного для озона лигнина начинают преобладать реакции озона с другими компонентами растительной биомассы и промежуточными продуктами озонирования. В результате деструкция лигнина замедляется.

При озонировании растительной биомассы протекают также реакции, приводящие к модифицированию ее компонентов кислородсодержащими функциональными группами. Согласно данным ИК-спектров, обработанные озоном образцы характеризуются повышенным содержанием карбонильных и карбоксильных групп (рис. 3, табл. 1).

Таким образом, полученные лигноцеллюлозные материалы № 2–4 отличаются от исходной древесины более низким и примерно одинаковым содержанием лигнина (10–12%), а также наличием карбоксильных и карбонильных функциональных групп, количество которых заметно возрастает по мере увеличения расхода озона (от образца № 2 к образцу № 4).

Обработка озоном может приводить к структурным изменениям биополимерного композита. Например, к появлению микропор вследствие удаления лигнина и гемицеллюлоз и реорганизации микрофибрилл целлюлозы в делигнифицированной клеточной стенке [8–11, 26–28]. Некоторые поры могут стать недоступны для адсорбата из-за отложения на поверхности биомассы продуктов озонирования, например, продуктов поликонденсации ароматических фрагментов лигнина [7, 29] или нерастворимых оксалатов кальция [6, 30]. Оксалаты образуются при взаимодействии примесных солей кальция с продуктом озонлиза лигнина — щавелевой кислотой.

Изотермы адсорбции метиленового голубого на исходных и обработанных озоном опилках осины приведены на рис. 4. Во всех случаях наблюдается

адсорбционно-десорбционный гистерезис. Гистерезис может быть обусловлен кинетическими причинами — длительностью установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Перенос крупных молекул красителя из раствора в полимерный материал и обратно контролируется процессами набухания адсорбента и внутренней диффузии адсорбата в капиллярно-пористой структуре адсорбента [30, 31].

Другая возможная причина адсорбционно-десорбционного гистерезиса — химическая неоднородность адсорбента, который включает компоненты, обладающие различными адсорбционными свойствами по отношению к МГ. Лигнин способен извлекать МГ из водных растворов, в основном, за счет дисперсионных и π - π -взаимодействий. Целлюлоза может необратимо адсорбировать катионные красители благодаря сочетанию электростатического взаимодействия и ионного обмена [32].

Из изотерм адсорбции видно, что обработанные озоном образцы древесины характеризуются более низким, чем исходные, сродством к МГ. Принципиальных различий между озонированными образцами 2–4 не наблюдается. Уменьшение сродства МГ к поверхности лигноцеллюлозных материалов при частичном удалении лигнина и при одновременном увеличении содержания карбоксильных групп (центров ионного взаимодействия) свидетельствует о преобладающей роли дисперсионных и π - π -взаимодействий в связывании красителя с сорбентом. В литературе имеются сведения о том, что присутствие небольшого количества лигнина в сорбентах на основе целлюлозы повышает эффективность связывания красителей и ароматических соединений [33, 34].

Из изотерм следует, что величина емкости монослоя для всех образцов практически одинакова. Это означает, что после озонной обработки структурных превращений, существенным образом изменяющих долю поверхности, доступной для молекул красителя, не происходит.

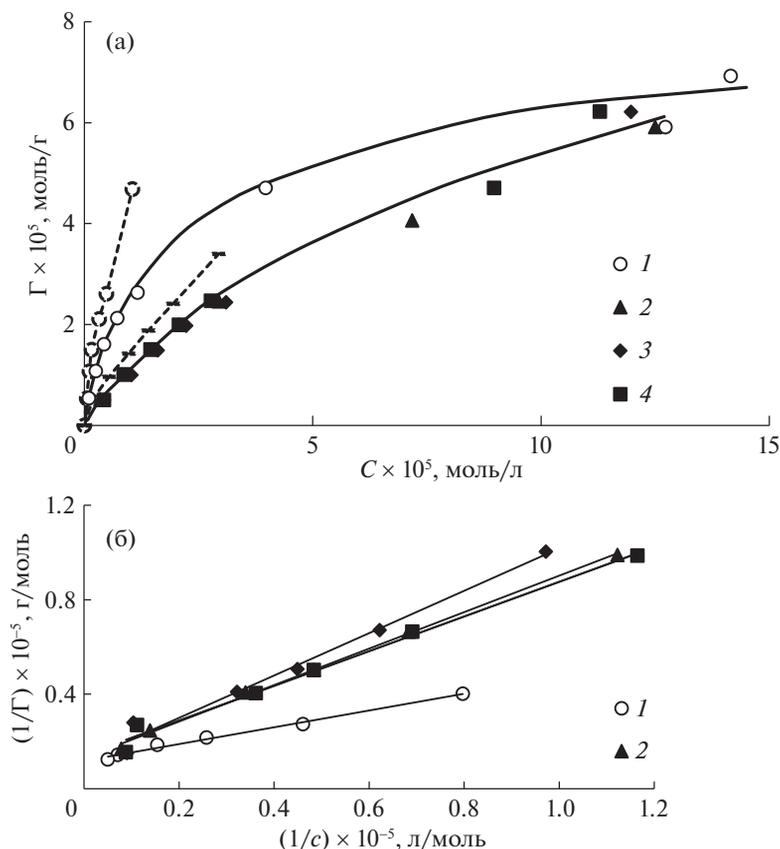


Рис. 4. Изотермы адсорбции МГ на образцах исходной (1) и озонированной (2–4) древесины (а) и их линейаризация в координатах уравнения Ленгмюра (б). Количество поглощенного озона: 0 (1), 1.4 (2), 2.3 (3) и 3.6 ммоль/г (4). Пунктиром показаны десорбционные ветви изотерм № 1 и № 4.

Поскольку увеличение содержания в озонированных образцах карбоксильных групп, способных осуществлять ионное взаимодействие с МГ,

также не влияет на сорбционную емкость, то можно заключить, что МГ связывается с растительным сорбентом в основном за счет адсорбционного взаимодействия, а не ионного обмена.

Таблица 2. Адсорбционная емкость растительных сорбентов (по МГ)

Сорбенты		Емкость, мг/г	Ссылки
Лигнин	щелочной (стебли кукурузы)	121.2	[35]
	уксуснокислый (щепа эвкалипта)	63.3	[36]
	муравьинокислый (жом сахарного тростника)	34.2	[37]
	органо-растворительный (рисовая солома)	40.0	[38]
	сульфатный (хвойный)	57.6	[*]
Древесина	вишни	39.8	[39]
	грецкого ореха	59.2	
	дуба	29.9	
	сосны	27.8	
	осины	27.1	[*]

* — данная работа.

Полученные экспериментальные изотермы адсорбции удовлетворительно описываются моделью мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (рис. 4б). Рассчитанные эффективные константы распределения красителя между твердой и жидкой фазой ($K_{эф}$), величины емкости монослоя (Γ_m) и удельной площади поверхности ($S_{уд}$), доступной для молекул МГ, для исходного и озонированных образцов приведены в табл. 1.

Сравнение полученных значений сорбционной емкости по МГ с литературными данными для других растительных материалов показывает адекватность найденных величин (табл. 2).

Таким образом, на основании проведенных исследований и литературных данных можно заключить, что связывание МГ на поверхности лигноцеллюлозных растительных материалов является сложным процессом, включающим как адсорбцию, так и ионный обмен. В адсорбционном взаимодействии основную роль, по-видимому, играет гидрофобный ароматический полимер

лигнин. Древесные опилки и лигнин можно рассматривать в качестве перспективных сорбентов для удаления катионных красителей из промышленных сточных вод. Эти материалы возобновляемы, доступны, имеют низкую стоимость. Однако для их успешной реализации на практике требуются дальнейшие исследования, направленные на выяснение механизма сорбции, а также определение оптимальных условий ее проведения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Supanchaiyamat N., Jetsrisuparb K., Knijnenburg J.T.N. et al.* // *Bioresour Technol.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>
2. *Shukla A., Yu-Hui Zhang, Dubey P. et al.* // *Journal of Hazardous Materials.* 2002. V. B95. P. 137.
3. *Mohd R., Othman S., Rokiah H. et al.* // *J. Hazard Mater.* 2010. V. 177. P. 70 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
4. *Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S. et al.* // *Advances in Coll. Interface Science.* 2014. V. 209. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
5. *Boushew A., Shen X., Edyvean R.G.* // *J. Wat. Res.* 1997. V. 31. № 8. P. 2084.
6. *Mamleeva. N.A., Autlov S. A., Bazarnova N.G. et al.* // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2016. V. 42. № 7. P. 694.
7. *Мамлеева Н.А., Бабаева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 1. С. 28.
8. *Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V.* // *Holzfor-schung,* 2020. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0168>
9. *Travaini R., Otero M.D.M., Coca M. et al.* // *Bioresour. Technol.* 2013. V. 133. P. 332.
10. *Yasuo Kojina, Seung-Lak Yoon* // *J. Mater Cycles Waste Manag.* 2008. V. 10. P. 134.
11. *Zhiying Yu, Hasan Jameel, Hou-min Chang et al.* // *Bioresource Technology.* 2011. V. 102. P. 9083.
12. *Ben'ko E.M., Manisova O.R., Lunin V.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 7. P. 1131.
13. Методы определения удельной поверхности. ГОСТ 13144-79 Графит. <https://doi.org/wiki-numbers.ru/gost/gost-13144-79>.
14. *Holladay J.E., Bozell J.J., White J.F. et al.* // *Top Value-Added Chemicals from Biomass.* V.II.2007. USA. <https://doi.org/www.ntis.gov/ordering.htm>
15. *Derkacheva O.Yu., Sukhov D.A.* // *Modern Polymer Spectroscopy, Macromol. Symp. Wiley-VCH.* 2008. V. 265. № 1. P. 61.
16. *Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H. et al.* // *Vibrational Spectroscopy.* 2004. V. 36. P. 23. <https://doi.org/1016/j.vibspec.2004.02.003>
17. *Худошин А.Г.* Кинетика и механизм окисления лигнина и его модельных соединений озоном в присутствии ионов Mn(II): дис.... канд. хим. наук: 02.00.15. Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. Москва 2008. 200 с. <https://doi.org/mydisser.com/ru/catalog/view/120241.html>
18. *Когановский А.М., Клименко И.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из раствора. Л.: Химия. 1990. 256 с.
19. *Мамлеева Н.А., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 3. С. 436.
20. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 327 с.
21. *Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Харланов А.Н. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 3.
22. *Bailey P.S.* Ozonation in Organic Chemistry. 1982. V. II. Acad Press, New York.
23. *Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г. и др.* // *Химия растительного сырья.* 2007. № 1. С. 25.
24. *Benko E.M., Chukhchin D.G., Mamleeva N.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020 V. 94. № 8. P. 1535. <https://doi.org/10.1134/S0036024420080038>
25. *Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 9. С. 1402.
26. *Giummarella N., Henriksson G., Salmén L. et al.* // *Nordic Pulp Paper Res. J.* 2017. V. 32. № 4. P. 542.
27. *Pönni R., Galvis L., Vuorinen T.* // *Carbohydrate Polymers.* 2014. V. 101. P. 792.
28. *Wan J., Wang Y., Xiao Q.* // *Bioresour Technol.* 2010. V. 101. № 12. P. 4577.
29. *Bule M.V., Gao A.H., Hiscox B. et al.* // *J. Agric. Food Chemi.* 2013. V. 61. P. 3916.
30. *Ben'ko E.M., Manisova O.R., Murav'eva G.P. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 7. P. 1118.
31. *Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С.* Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука, 1989. 216 с.
32. *McKay G., Poots V. J. P.* // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1980. V. 30. № 1. P. 279. <https://doi.org/10.1002/jctb.503300134>
33. *Wen Y., Yuan Z., Liu X. et al.* // *Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 6131.
34. *Ma M., Liu Z., Hui L. et al.* // *Int. J. Biol. Macromolecules.* 2019. № 9. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.022>
35. *Feng Q., Cheng H., Li J. et al.* // *BioRes.* 2014. V. 9. № 2. P. 3602.
36. *Feng Q., Cheng H., Chen F. et al.* // *J. Wood Chem. Technol.* 2015. V. 36. № 3. P. 173. <https://doi.org/10.1080/02773813.2015.1104546>
37. *Consolin F.N., Venancio E.C., Barriquello M.F. et al.* // *Eclética Química.* 2007. V. 32. № 4. P. 63
38. *Zhang S., Wang Z., Zhang Y. et al.* // *Procedia Envir. Sci.* 20016. V. 31. P. 3.
39. *Ferrero F.* // *J. Hazardous Mater.* 2007. V. 142. № 1–2. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.072>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.08

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА АДСОРБЕНТА,
ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИИМИДОМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. Е. Ю. Яковлева^{a,b,*}, Е. Е. Барановская^{a,b}

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: yakovl@catalysis.ru

Поступила в редакцию 11.09.2020 г.

После доработки 11.09.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Методами низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и газовой хроматографии изучено изменение текстурных и хроматографических характеристик разделительных слоев, полученных на основе оксида алюминия, модифицированного полиимидом. В процессе термотренировки от 250 до 450°C в токе инертного газа удельная поверхность адсорбента $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 10$ мас. % полиимида уменьшилась от 228.9 до 190.4 м²/г при незначительном увеличении размера пор от 83.6 до 86.5 Å. Равномерное расположение углерода на поверхностных слоях и приближенная к гауссовой форма пиков разделяемых компонентов свидетельствует о формировании однородной поверхности адсорбента, которую удалось достичь после удаления активных центров натрия, железа, титана в исходном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модификации его поверхности полиимидом и термотренировки при температуре 450°C. Моноксид и диоксид углерода селективно элюируют от сопутствующих постоянных газов и углеводородов.

Ключевые слова: газовая хроматографии, фторированный полиимид, оксид алюминия, постоянные газы, углеводороды

DOI: 10.31857/S0044453721080306

Многочисленные исследования, проводимые в последние годы, направлены на разработку неорганических газоразделительных мембран, которые получают на основе органических прекурсоров и доступных неорганических материалов. В качестве неорганических подложек используют оксиды алюминия и кремния, а органическими прекурсорами служат фенольные и спиртовые смолы, поливинилиденхлорид, конденсированные полициклические ароматические соединения и полиимиды. Неорганическую подложку пропитывают прекурсором, затем проводят термообработку в инертной атмосфере при заданных температурах и получают материалы с определенными свойствами.

Особый интерес в качестве прекурсоров вызывают ароматические полиимиды, синтезированные на основе мономеров, содержащих в своей структуре объемные CH_3 - и CF_3 -группы. Известно, что полиимиды с такой структурой имеют более низкую упаковку цепей и, как следствие, более высокий коэффициент пропускания и свободный объем в полимере. Кроме того, ароматические полиимиды при термообработке

при высоких температурах формируют карбонизированные прочные пленки. Материалы, полученные на основе полиимидов и неорганических адсорбентов (оксидов алюминия или кремния), характеризуются пористой структурой, термической стабильностью, химической инертностью и поэтому пригодны для использования в качестве электродов, мембран, носителей катализаторов, а так же перспективны для разработки новых хроматографических адсорбентов [1–3].

Условия термотренировки оказывают большое влияние на селективность и проницаемость полиимидных мембран. Например, при температуре 700°C получают носители близкие по структуре к углеродным молекулярным ситам.

Углеродные молекулярные сита интенсивно используют в газовой хроматографии для анализа постоянных газов (азот, кислород, водород, моноксид углерода, метан), легких углеводородов. Однако на сегодняшний день этот тип адсорбентов является дорогостоящим. Поэтому возникла необходимость создания материалов с подобными свойствами на основе доступного оксида алюминия.

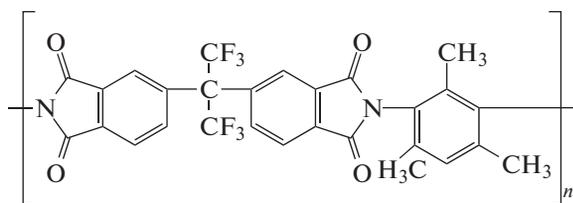


Рис. 1. Структурная формула полиимида ПИ-1Б.

В газовой, тонкослойной хроматографии в качестве адсорбента давно применяют γ -форму оксида алюминия. Исходный γ - Al_2O_3 гигроскопичен и его активность зависит от содержания воды, а также активных центров натрия, железа, титана на его поверхности. С целью уменьшения влияния гидроксильных групп и атомов металлов на разделительную способность рекомендуется проводить предварительную термическую обработку γ - Al_2O_3 либо его модифицировать органической жидкой фазой или неорганическими солями [4, 5].

В ранее опубликованных наших работах были исследованы адсорбционные, хроматографические свойства разделительных слоев, полученных на основе неорганических адсорбентов (диатомитового носителя, оксида алюминия) и высокофторированного полиимида, синтезированного через стадию получения полиамидокислоты (ПАК). В зависимости от температуры термотренировки (250, 450, 700°C) были сформированы поверхности адсорбентов, которые проявляют свойства неполярных неподвижных фаз, пористых полимеров и молекулярных сит при анализе смеси постоянных газов, легких углеводов [6–10]. Удовлетворительное разделение компонентов вышеуказанной смеси наблюдали на модифицированном полиамидокислотой диатомитовом носителе после его тренировки в токе инертного газа при температуре 700°C, однако степень разрешения пиков ацетилена и этилена значительно меньше единицы [8–10]. Диоксид углерода элюируется широким затянутым пиком с поверхности другого носителя – оксида алюминия, модифицированного ПАК и термотренированного при температуре 450°C [7]. Эти недостатки, вероятно, связаны с частичной деформацией или разрушением полимерной пленки, образованной в процессе имидизации полиамидокислоты на поверхности адсорбента и его прогрева, и, как следствие этого, формированием недостаточно однородной поверхности. Полиамидокислота имеет более высокую адгезию к полярным поверхностям благодаря наличию кислотных групп. Однако растворы ПАК подвергаются гидролизу при стоянии и при нанесении на поверхность неорганических материалов, что приводит к уменьшению молекулярного веса полимера и значи-

тельной усадке полимерной пленки при последующей имидизации.

Чтобы исключить гидролиз ПАК и получить однородную поверхность адсорбента, в данной работе γ - Al_2O_3 пропитывали раствором высокомолекулярного полиимида, синтез которого описан в работе [11] и структура которого аналогична полимеру, получаемому через стадию имидизации полиамидокислоты. Кроме того, в исходном γ - Al_2O_3 предварительно были удалены активные центры натрия, железа, титана.

Целью данной работы является исследование адсорбционных и хроматографических характеристик адсорбентов γ - Al_2O_3 /полиимид, полученных после термотренировки при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы

2,4,6-триметил-*m*-фенилендиамин (2,4,6-ТМ-*m*PDA) (99%, Aldrich-Supelco) использовали без дополнительной очистки, 2,2-бис-(3,4-ангидродикарбокси-фенил) гексафторпропан диангидрид (6FDA) (99%, Aldrich-Supelco) перед использованием сушили в вакууме при 140°C в течение 6 ч.

В качестве растворителей применяли диметилацетамид (ДМА), “х.ч.” (99.8%, Экос-1), который предварительно очищали перегонкой над P_2O_5 и хранили над молекулярными ситами 5А, остаточная влага <0.02%.

Синтез полиимида ПИ-1Б (рис. 1) на основе 2,4,6-триметил-*m*-фенилендиамина и диангидрида 2,2-бис(3',4'-дикарбоксифенил)гексафторпропана проводили в расплаве бензойной кислоты по методике, описанной в работе [11].

В качестве неорганического адсорбента использовали оксид алюминия (γ - Al_2O_3) (“х.ч.”) компании (Sasol Limited, ЮАР) (product No: 608 114, Si – 0.015%, Fe – 0.015%, Ti – 0.015%, Na – 0.01%, $S_{\text{уд}}$ = 200–220 м²/г), фракция 0.25 – 0.10 мм.

Подготовка адсорбента и приготовление насадочных колонок

Для удаления ионов кальция, натрия, железа, титана измельченный адсорбент заливали концентрированной соляной кислотой, оставляли на 20 минут. Затем адсорбент промывали дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора, сушили при 90–100°C. После этого γ - Al_2O_3 кондиционировали в токе гелия при 230–240°C и пропитывали полиимидом предварительно растворенным в диметилацетамиде (ДМА).

ПИ-1Б растворяли в ДМА в количестве 10% от массы адсорбента, затем добавляли γ - Al_2O_3 и оставляли на 8 ч. Далее суспензию переносили в

Таблица 1. Типы насадочных колонок размером 3 м × 2 мм, заполненные $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 10$ мас. % ПИ-1Б

Колонки	Исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $T_{\text{тр}} = 90\text{--}100^\circ\text{C}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 10$ мас. % ПИ-1Б $T_{\text{тр}}, ^\circ\text{C}$
1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без обработки HCl	250
2		450
3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl	250
4		350
5		450

Примечание. $T_{\text{тр}}$ – температура термотренировки

фарфоровую чашку и сушили до постоянного веса при температуре 90–100°C при постоянном перемешивании. Приготовленным адсорбентом заполняли насадочные колонки.

В табл. 1 представлены типы насадочных колонок, которые были приготовлены на основе адсорбентов и термотренированы в токе инертного газа при определенных температурах в течение 10 ч, каждая индивидуально.

Адсорбционные исследования проводили по изотермам адсорбции–десорбции N_2 при 77 К, которые измеряли на установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics (США) после тренировки образцов в вакууме при 150°C. Эти изотермы использовали для расчета суммарной поверхности методом Брунауэра–Эммета–Теллера, суммарный объем пор при давлении $p/p_0 \sim 0.982\text{--}0.983$; объем микропор рассчитывали по сравнительному t -методу по де Буру; средний диаметр пор по формуле $d_{\text{пор}}(\text{БЭТ}) = 4000 \times V_{\text{сумм}}/A_{\text{БЭТ}}$.

Исследование структуры и микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе JEM 2010 (JEOL, Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением по решетке 0.14 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью ПЗС матрицы Soft Imaging System (Germany). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX)

XFlash (Bruker, Germany) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 130 эВ.

Измерения хроматографических параметров проводили на хроматографе Кристалл 2000 с детектором по теплопроводности (ДТП). Газ-носитель (гелий) – 30 см³/мин. Температуру термоста-та колонок поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Для обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение “NetChrom”.

Для выполнения эксперимента готовили модельные смеси с определенной концентрацией на основе аргона в металлических баллонах емк. 10 л объемно-манометрическим методом. В баллоне 1 была приготовлена смесь из постоянных (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2) и углеводородных газов $\text{C}_1\text{--}\text{C}_2$; в баллоне 2 – смесь $\text{C}_3\text{--}\text{C}_4$ (10 об. % каждого). Жидкие предельные и непредельные $\text{C}_5\text{--}\text{C}_8$ углеводороды смешивали в отдельных пенициллиновых флаконах, не придерживаясь определенной концентрации компонентов.

Модельную смесь – постоянных и углеводородных газов из газовых баллонов, жидкие предельные и непредельные углеводороды отбирали из пенициллинового флакона шприцем и вводили в испаритель хроматографа.

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 представлены текстурные характеристики адсорбентов, полученных на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 10$ мас. % ПИ-1Б.

При измерении удельной поверхности средне-квадратичное отклонение (СКО) составляет 5% – для измерения объема и диаметра пор – 10%.

Анализ десорбционных кривых показал, что удаление активных центров, последующая модификация 10 мас. % ПИ-1Б оксида алюминия и его термотренировка при температуре 450°C позволили сформировать более однородную поверхность 190.4 м²/г, средний диаметр пор составляет 10.4 нм, микропоры отсутствуют, табл. 2. Следует отметить, что диаметр пор варьируется в более узком диапазоне от 5 до 11 нм, рис. 2б, тогда как для адсорбента с необработанной исходной поверх-

Таблица 2. Текстурные характеристики адсорбентов

Параметр	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без обработки HCl			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl			
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исх	10 мас. % ПИ-1Б		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исх	10 мас. % ПИ-1Б		
$T_{\text{тр}}, ^\circ\text{C}$	250	250	450	250	250	350	450
$A_{\text{ВЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	227.0	166.4	167.5	228.9	227.8	234.6	190.4
$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.54	0.31	0.34	0.53	0.55	0.56	0.53
$d_{\text{пор}}, \text{нм}$ (по БЭТ)	7.8	7.4	7.4	9.0	8.8	9.0	10.4

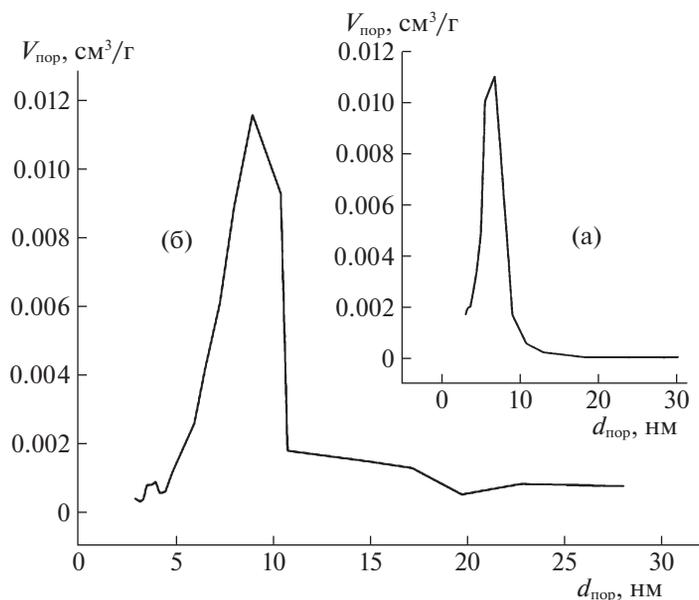


Рис. 2. Десорбционная кривая азота с поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без обработки HCl + 10 мас. % ПИ-1Б(а); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl + 10 мас. % ПИ-1Б(б) и термически обработанных при $T_{\text{тр}} = 450^\circ\text{C}$.

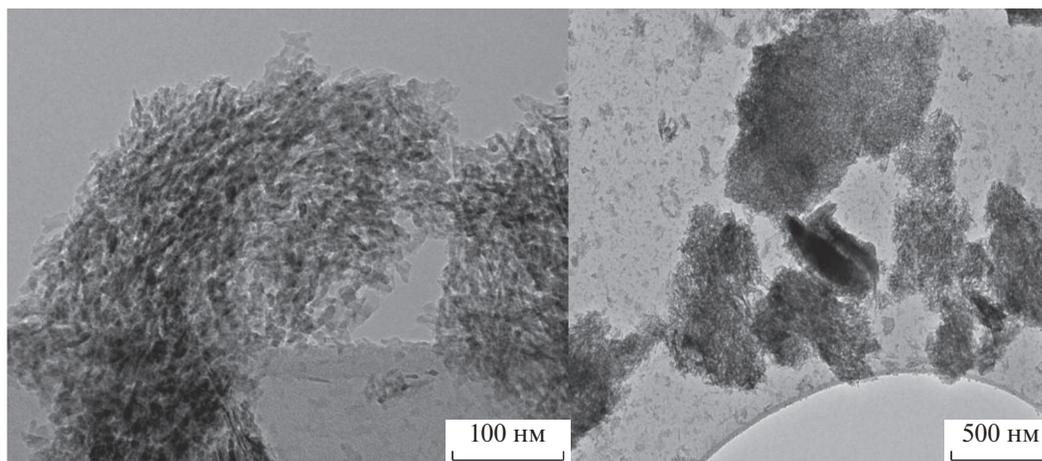


Рис. 3. ПЭМВР-микрофотографии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl + 10 мас. % ПИ-1Б, размеры частиц, $T_{\text{тр}} = 450^\circ\text{C}$.

ностью это величина составляет 1–13 нм и средний диаметр пор 6–7 нм, рис. 2а.

На рис. 2 представлены десорбционные кривые азота с поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 10 мас. % ПИ-1Б без и после обработки соляной кислотой исходного адсорбента.

Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносились на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2, что позволяло добиться равномерно-

го распределения частиц по поверхности подложки. Образец помещается в спирт, нанесенный на ультразвуковой диспергатор, после этого происходит испарение и последующее осаждение частиц образца на медную сеточку.

По данным ПЭМВР образец состоит из частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, покрытых слоем аморфизированного углерода. Размеры частиц варьируются от 10 нм (одиночные кристаллиты) до нескольких микрон, рис. 3.

При более высоких увеличениях видно, что поверхность частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ покрыта слоем амор-

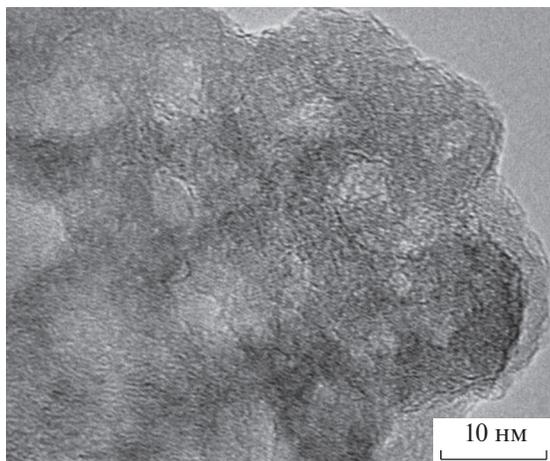


Рис. 4. ПЭМВР-микрофотографии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl + 10 мас. % ПИ-1Б, размеры пор, $T_{\text{тр}} = 450^\circ\text{C}$.

физированного углерода, рис. 4. Толщина слоя варьируется от монослойного покрытия до нескольких слоев. Кроме того на снимках ПЭМВР видна пористая структура образца и размеры пор варьируются от 1 до 10 нм. Поры также покрыты слоем аморфизированного углерода.

По данным EDX, представленным в табл. 3, углерод располагается равномерно преимущественно на поверхностных слоях, однако присутствуют участки с относительно небольшим содержанием углерода.

Результаты ПЭМВР хорошо согласуются с данными текстурных характеристик для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl + 10 мас. % ПИ-1Б, термически обработанного при $T_{\text{тр}} = 450^\circ\text{C}$, которые также подтверждают высказанное предположение о формировании однородной поверхности этого адсорбента.

Далее исследовали хроматографические свойства при анализе модельной смеси (см. табл. 4) на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 10 мас. % ПИ-1Б и проводили сравнения с ранее полученными данными для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 10 мас. % ПАК с последующей имидизацией в ПИ-1Б.

В опубликованной работе [8] нами был исследован оксид алюминия, модифицированный полиамидокислотой с последующей ее высокотемпературной имидизацией. Поверхность полученного материала достаточно развита $200.1 \text{ м}^2/\text{г}$, чтобы удовлетворительно разделять постоянные газы и легкие углеводороды. Однако пик диоксида углерода имеет округлую широкую форму и это связано с неоднородностью поверхности, ранее высказанное предположение, и образованием пор более узкого диаметра 6–7 нм, табл. 2.

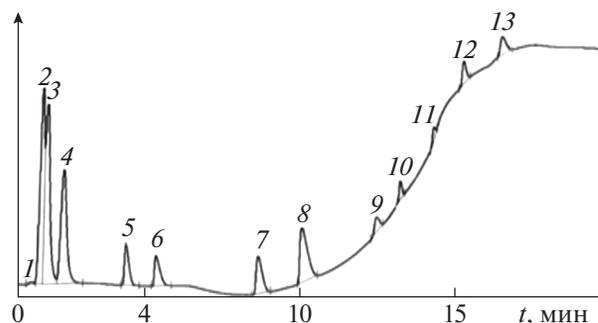


Рис. 5. Хроматограмма разделения постоянных газов, CO_2 и $\text{C}_1\text{--C}_8$ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без обработки HCl + 10% ПИ-1Б, $T_{\text{тр}} = 250^\circ\text{C}$. Условия хроматографирования: при $T = 30^\circ\text{C}$ выдерживали 2 мин, затем программируемый нагрев со скоростью 10 К/мин до 230°C . 1 – водород, 2 – азот + кислород, 3 – CO , 4 – метан, 5 – этан + CO_2 , 6 – этилен, 7 – пропан, 8 – пропилен + ацетилен, 9 – бутан, 10 – пентан, 11 – гексан, 12 – гептан, 13 – октан.

В работе [11] было показано, что способ пропитки раствором полиимида диатомитового носителя является наиболее удобным, потому что полиимид – устойчивое соединение в отличие от ПАК, которая подвергается гидролизу.

Поэтому, на следующем этапе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без обработки HCl пропитывали раствором полиимида. Из представленных результатов в табл. 2 видим, что после термотренировки при температуре 250°C поверхность и объем пор значительно уменьшились, а диаметр пор практически не изменился. Результаты хроматографического анализа модельной смеси показали, что диоксид углерода элюирует вместе с этаном, ацетилен с пропиленом, рис. 5.

При дальнейшем повышении температуры ($T_{\text{тр}} = 450^\circ\text{C}$) адсорбционные характеристики адсорбента $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без обработки HCl + 10 мас. % ПИ-1Б не изменились (см. табл. 2) и порядок выхода компонентов анализируемой смеси остался прежний, хотя времена удерживания увеличились, табл. 4.

Таблица 3. Зоны анализа поверхности, элементный состав $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl + 10 мас. % ПИ-1Б

Зоны анализа	C	Al	Si	Cl
1	24.39	73.38	0.49	1.73
2	28.68	71.07	0.06	0.19
3	24.00	75.38	0.06	0.56
4	5.02	94.56	0.09	0.33

Таблица 4. Физико-химические свойства и времена удерживания компонентов модельной смеси

Сорбат	M	T _{кип} , °C	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без обработки HCl + 10 мас. % ПАК [8]		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без обработки HCl + 10 мас. % ПИ-1Б		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl + 10 мас. % ПИ-1Б		
			T _{тр} , °C						
			250	450	250	450	250	350	450
H ₂	2	-252.7	0.81	0.52	0.65	0.70	0.74	0.58	0.65
O ₂	32	-182.9	0.93	0.60	0.75	0.82	0.83	0.67	0.77
N ₂	24	-210	0.93	0.60	0.75	0.82	0.83	0.67	0.77
CO	28	-192	1.02	0.65	0.81	0.91	0.92	0.74	0.86
CO ₂	44	-78.6 (0.52 МПа)	5.09	5.62	3.52	10.36	4.28	4.20	6.10
CH ₄	16	-161.6	1.12	2.71	0.99	1.07	1.13	0.88	1.12
C ₂ H ₂	26	-83.8	14.10	11.05	9.79	11.16	9.04	9.31	11.55
C ₂ H ₄	28	-103.7	5.14	8.66	4.58	5.45	4.28	4.62	7.11
C ₂ H ₆	30	-88.6	3.41	6.62	3.52	3.99	3.61	3.12	5.19
C ₃ H ₆	42	-47.8	12.66	15.82	9.79	10.36	9.98	9.31	12.19
C ₃ H ₈	44	-42.1	8.83	9.78	8.23	8.51	8.51	7.43	10.35
C ₄ H ₁₀	58	-0.5	15.92	12.95	12.46	12.80	13.62	11.83	15.16
C ₅ H ₁₂	72	36.1	21.78	16.70	12.52	16.13	14.12	14.94	17.76
C ₆ H ₁₄	86	68.7	27.33	20.20	14.35	19.74	16.83	17.99	24.00
C ₇ H ₁₆	100	98.4	32.35	23.83	16.07	26.50	19.49	22.38	37.53
C ₈ H ₁₈	114	125.7	36.77	26.48	18.24	40.25	23.70	30.96	—

Примечание. Условия хроматографирования: при $T = 30^\circ\text{C}$ выдерживали 2 мин, затем программируемый нагрев со скоростью 10 К/мин до 230°C .

Далее были проведены исследования свойств $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с исходной поверхности которого предварительно удалили активные центры (железо, натрия, титан) и отсутствие которых подтверждено данными EDX, табл. 3. Оксид алюминия заливали концентрированной соляной кислотой, выдерживали 30 мин, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушивали до постоянного веса и модифицировали полиимидом, синтезированным по второму способу.

Как видно из табл. 2, предварительная обработка исходного оксида алюминия незначительно повлияла на его поверхность и объем пор, но при этом увеличился их диаметр: 7.8 нм для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без обработки HCl и 9.0 нм для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl.

При повышении температуры термотренировки до 450°C поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl + 10 мас. % полиимида значительно уменьшилась от 228.9 до 190.4 м²/г, а диаметр пор увеличился от 9.0 до 10.4 нм, табл. 2.

Изменения текстурных характеристик адсорбента оказывают существенное влияние на его хроматографические свойства. На рис. 6 представлено поведение сорбатов при элюции с поверхности исследуемого материала.

Образец, термотренированный при $T_{\text{тр}} = 250^\circ\text{C}$ (рис. 6а), склонен к разделению постоянных газов, ацетилен элюирует между пропаном и пропиленом, диоксид углерода выходит одним пиком с этиленом.

При увеличении температуры термотренировки до 350°C (рис. 6б) диоксид углерода теперь элюирует отдельным пиком и выходит между этаном и этиленом, а ацетилен не разделяется с пропиленом. При этом наблюдаем разделение водорода, азот с кислородом наполовину отделяется от монооксида углерода.

Дальнейшее увеличение температуры термотренировки до 450°C приводит к уменьшению поверхности и увеличению диаметра пор, табл. 2. Количество микропор при прокаливании уменьшается, преобладают поры одного диаметра ≈ 10.4 нм.

Результаты исследований, представленные в табл. 2 и на рис. 6в, свидетельствуют о создании адсорбента $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки HCl + 10 мас. % полиимида, разделительная способность которого для любой пары компонентов больше 1, за исключением CO и азота+кислорода, для которых степень разрешения ≈ 0.5 . Следует отметить, что симметричный пик диоксида углерода отделяется

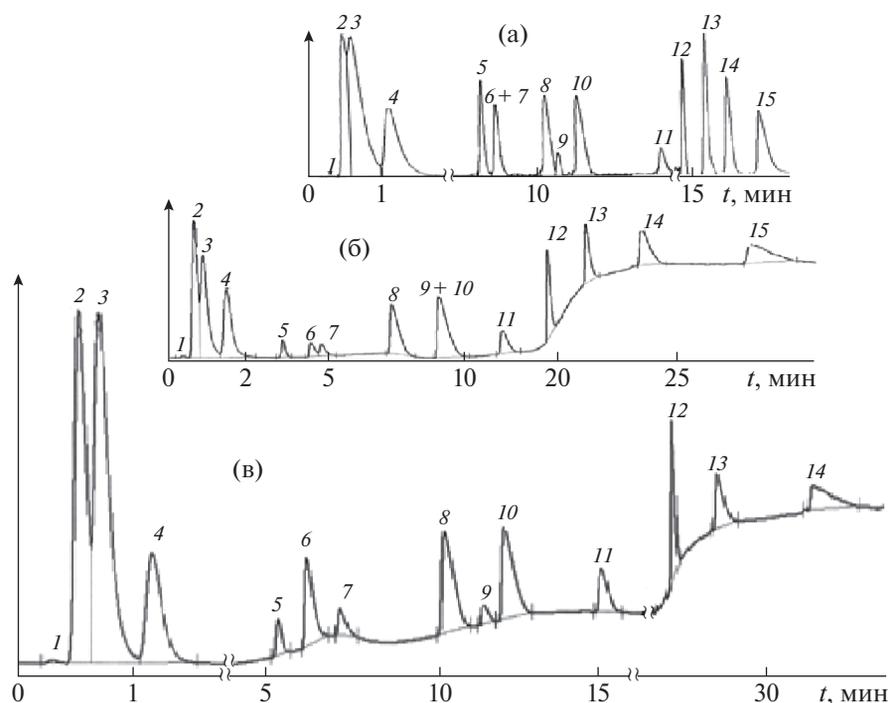


Рис. 6. Хроматограмма разделения постоянных газов, CO_2 и $\text{C}_1\text{-C}_8$ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после обработки $\text{HCl} + 10\%$ ПИ-1Б; $T_{\text{тр}} = 250$ (а), 350 (б), 450°C (в). Условия хроматографирования: при $T = 30^\circ\text{C}$ выдерживали 2 мин, затем программируемый нагрев со скоростью 10 K/мин до 230°C ; 1 – водород, 2 – азот + кислород, 3 – CO , 4 – метан, 5 – этан, 6 – CO_2 , 7 – этилен, 8 – пропан, 9 – ацетилен, 10 – пропилен, 11 – бутан, 12 – пентан, 13 – гексан, 14 – гептан, 15 – октан.

от этана и этилена, а пик ацетилена находится между пропаном и пропиленом.

Таким образом, предварительное удаление активных центров с поверхности оксида алюминия, модифицирование полиимидом и последующая термотренировка при температуре 450°C способствовали созданию перспективного хроматографического адсорбента (селективного слоя) с регулируемыми размерами пор диаметром 10.4 нм для разделения постоянных газов и их смесей с углеводородами $\text{C}_1\text{-C}_8$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Youn K.K., Ho B.P., Young M.L.* // *J. Memb. Sci.* 2005. 255. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.02.002>
2. *Ohta N., Nishi Y., Morishita T. et al.* // *Carbon N. Y.* 2008. V. 46. 1350. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.05.019>
3. *Tin P.S., Xiao Y., Chung T.S.* // *Sep. Purif. Rev.* 2006. V. 35. P. 285. <https://doi.org/10.1080/15422110601003481>
4. *Чукин Г.Д.* Структура оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций, М.: 2010. 288 с.
5. *Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И.* Твердые носители в газовой хроматографии, М.: Химия, 1975, 200 с.
6. *Shundrina I.K., Vaganova T.A., Kusov S.Z. et al.* // *J. Fluor. Chem.* 2011. V. 132. P. 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.01.008>
7. *Яковлева Е.Ю., Шундрин И.К., Ваганова Т.А.* // *Журн. аналит. химии.* 2013. Т. 68. С. 1171. <https://doi.org/10.7868/S0044450213100137>
8. *Yakovleva E.Y., Shundrina I.K., Gerasimov E.Y., Vaganova T.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. P. 521. <https://doi.org/10.1134/S0036024414030297>
9. *Yakovleva E.Y., Shundrina I.K., Gerasimov E.Y.* // *Ibid.* 2017. V. 91. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090321>
10. *Yakovleva E.Y., Shundrina I.K.* // *Adv. Mater. Technol.* 2017. P. 049. <https://doi.org/10.17277/amt.2017.04.pp.049-055>
11. *Яковлева Е.Ю., Барановская Е.Е.* // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. С. 1099. <https://doi.org/10.31857/S0044453720070328>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.3:661.744.224:547.52/59

ВЫЯВЛЕНИЕ АНОМАЛИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ
УДЕРЖИВАНИЯ ГОМОЛОГОВ НА ОСНОВАНИИ
ИХ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ ИНКРЕМЕНТОВ

© 2021 г. И. Г. Зенкевич^{а,*}

^а Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504 Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.08.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 24.09.2020 г.

Показано, что особенности газохроматографических индексов удерживания (RI) гомологов маскируются их “нормальной” гомологической зависимостью (~ 100 ед. индекса на гомологическую разность CH_2), осложняя выявление их возможных аномалий. При сравнении значений RI гомологов в форме их гомологических инкрементов $i_{\text{RI}} = \text{RI} - 100x$, где $x = \text{int}(M/14)$, int – целая часть числа (эквивалентно $M = 14x + y_M$, y_M – номер гомологической группы соединения, $y_M \equiv M(\text{mod } 14)$), выявлены две ранее специально не обсуждавшиеся аномалии хроматографического удерживания: первая из них – аномальное уменьшение значений i_{RI} ди-*n*-алкилфталатов при увеличении числа атомов углерода в алкильных фрагментах, не связанное с вариациями их полярности или поляризуемости. Наиболее вероятной причиной представляется положение конформационных равновесий алкильных фрагментов молекул (преимущественно “свернутых” в клубки Гаусса) в молекулах *орто*-дизамещенных ароматических соединений. Среди многочисленных теоретически возможных структур такого типа наибольшее число гомологов с разным числом атомов углерода, позволяющее проследить аномалии их газохроматографических свойств, охарактеризовано только в ряду диалкилфталатов. Вторая аномалия относится к полиметилзамещенным ароматическим соединениям, содержащим заместители в *орто*-положениях друг к другу. Наличие такого структурного фрагмента приводит к аномальному увеличению значений i_{RI} гомологов, что также не связано с их полярностью или поляризуемостью, а может быть объяснено стерическими препятствиями внутримолекулярному вращению заместителей относительно простых связей $\text{C}(sp^2)\text{—C}(sp^3)$ (“эффект шестеренок”). Оба эффекта сопоставлены с обсуждавшимся в 1980-х гг. так называемым “эффектом пропильной группы”, величина которого для алифатических диенов не превышает 10 ед. индекса; в рассматриваемых же случаях аномалии RI диалкилфталатов достигают 160, а метилбензолов и метилнафталинов – 150 ед. индекса.

Ключевые слова: газохроматографические индексы удерживания, гомологические инкременты индексов удерживания, аномалии гомологов, ди-*n*-алкилфталаты, полиметилбензолы

DOI: 10.31857/S004445372107030X

Привлечение газохроматографических индексов удерживания (RI) на стандартных неподвижных фазах в дополнение к масс-спектрам электронной ионизации органических соединений существенно увеличивает правильность хромато-масс-спектрометрической идентификации неизвестных аналитов (снижает уровни ошибок I-го и II-го рода). Число соединений, охарактеризованных справочными значениями RI, в настоящее время достигает ~ 140 тысяч [1]. Однако это количество не может охватить всего многообразия органических соединений, а процедуры непосредственного сравнения, как масс-спектров, так и RI со справочными данными, представляют собой

важный, но всего лишь простейший уровень их интерпретации. Важное применение массивов справочной информации – их использование для идентификации еще не охарактеризованных соединений.

Один из возможных подходов к решению подобных задач предполагает выявление инвариантов гомологических рядов по значениям RI ранее охарактеризованных соединений с целью последующего применения для отнесения неизвестных аналитов к этим рядам (так называемая групповая идентификация). К подобным инвариантам относятся гомологические инкременты газохроматографических индексов удерживания, i_{RI} [2]:

$$i_{RI} = RI - 100x, \quad (1)$$

где $x = \text{int}(M/14)$, int – функция, обозначающая целую часть числа (эквивалентно выражению $M = 14x + y_M$, y_M – номер гомологической группы соединения, $y_M \equiv M(\text{mod}14)$).

Главная особенность i_{RI} – компенсация гомологических вариаций самих индексов удерживания. Переход от предыдущих к следующим гомологам приводит к увеличению молекулярных масс на 14 Да, а значений RI – на ~100 (для так называемых нормальных линейных гомологов). Гомологические инкременты позволяют сравнивать молекулярные массы и индексы удерживания разных гомологов. В значениях i_{RI} проявляется их зависимость от суммарного числа разветвлений sp^3 -углеродного скелета молекул (Z), которую в первом приближении можно аппроксимировать линейными уравнениями вида $i_{RI} = aZ + b$. Такие зависимости – убывающие ($a < 0$), т.е. чем больше разветвлений углеродного скелета молекул, тем меньше значения i_{RI} . Если области вариаций i_{RI} для разных Z не перекрываются друг с другом, то это означает возможность определения величин Z [3]. Существование зависимостей $i_{RI}(Z)$ в некоторой степени усложняет групповую идентификацию аналитов, так как приходится рассматривать несколько альтернативных значений i_{RI} , но подобная проверка нескольких гипотез представляется типичным приемом интерпретации данных в масс- и хромато-масс-спектрометрии.

Еще одно применение гомологических инкрементов индексов удерживания – оценка молекулярных масс гомологов, относящихся к определенным рядам, в масс-спектрах которых сигналы молекулярных ионов не регистрируются или малоинтенсивны [3, 4]. Подстановка в выражение $x = (M - y_M)/14$ [см. расшифровку обозначений в уравнении (1)] соотношения $M = 14x + y_M$ и решение полученного уравнения относительно M приводят к следующему выражению:

$$M \approx 0.14(RI - i_{RI}) + y. \quad (2)$$

Округление вычисляемых значений M проводят не до ближайших целых чисел, а до ближайших значений M , сравнимых с y_M по модулю 14, или, в символике теории вычетов, $M \equiv y_M(\text{mod}14)$. Аналогичным образом, если варьируемым структурным параметром в пределах ряда структурных аналогов является число циклов в молекуле, то значения i_{RI} оказываются эффективными и при решении таких задач [5].

Таким образом, применение гомологических инкрементов индексов удерживания наиболее эффективно для гомологов одних и тех же рядов без вариаций числа разветвлений sp^3 -углеродного скелета их молекул. Проверка этого условия для нескольких сотен рядов подтверждает его кор-

ректность. Однако, вместе с тем, обнаружены примеры аномальных вариаций значений i_{RI} в сериях гомологов, проявление и рассмотрение причин которых – цель настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газохроматографические индексы удерживания на стандартных неполярных фазах. В качестве источника статистически обработанных значений газохроматографических индексов удерживания (RI) соединений разных классов на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах, приведенных в табл. 1–6, использовали базу данных [1] (версия 2017 г.). При отсутствии информации в этой базе дополнительно привлекали сведения из коллекции автора. Единичные значения RI указаны без стандартных отклонений. В качестве источника справочных данных по дипольным моментам (μ , D), диэлектрическим проницаемостям (ϵ), а также относительным плотностям (d_4^{20}) и показателям преломления (n_D^{20}), необходимым для вычисления удельных рефракций (r_D^{20}), использовали справочное издание [6] и результаты поиска в Google.

Обработка результатов. Статистическую обработку значений гомологических инкрементов индексов удерживания (i_{RI}), построение графиков и вычисление параметров регрессионных уравнений выполняли с использованием ПО Origin (версии 4.1 и 8.2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристика аномалий газохроматографических параметров удерживания, как отдельных соединений, так и совокупностей гомологов, даже если их проявления выражены в незначительной степени, представляет интерес с многих позиций: 1) выявление структурных факторов, определяющих такие аномалии; 2) возможность проследить и в отдельных случаях предсказать проявление подобных аномалий в других свойствах органических соединений; 3) их подробное рассмотрение представляет интерес для совершенствования теорий хроматографического удерживания.

В качестве примера аномалии индексов удерживания, активно обсуждавшейся в начале 1980-х гг. [7], можно упомянуть “эффект пропильной группы” (“Propyl effect”). При этом следует заметить, что он был выявлен только для узкой группы аналитов, а его проявления весьма незначительны. Кроме того, неподвижная фаза (сквалан), для которой он был описан, в настоящее время практически вышла из употребления из-за низкой термостабильности. Суть эффекта состоит в откло-

Таблица 1. Гомологические инкременты индексов удерживания ди-*n*-алкилфталатов 1,2- $C_6H_4(CO_2R)_2$ в сравнении с их дипольными моментами (μ , D), диэлектрическими проницаемостями (ϵ) и удельными рефракциями (n_D^{20}), M – молекулярная масса

R	M	RI	i_{RI}	μ , D	ϵ	n_D^{20}
CH ₃	194	1425 ± 10	125	2.7–2.8	8.7	0.252
C ₂ H ₅	222	1564 ± 13	64	2.8	–	0.263
C ₃ H ₇	250	1744 ± 8	44	–	–	0.271
C ₄ H ₉	278	1924 ± 12	24	2.8–3.0	6.4–6.6	0.277
C ₅ H ₁₁	306	2122 ± 3	22	2.7	5.8–6.0	0.281
C ₆ H ₁₃	334	2306 ± 42	6	–	5.6	0.291
C ₇ H ₁₅	362	2475 ± 4	–25	–	–	0.290
C ₈ H ₁₇	390	2686 ± 3	–20	3.1	5.1–5.2	0.293
C ₉ H ₁₉	418	2876 ± 0	–24	–	4.5–4.6	0.298
C ₁₀ H ₂₁	446	3067	–33	–	–	0.297

нениях индексов удерживания содержащих пропильные фрагменты непредельных соединений (алкенов и алкадиенов) от их аддитивных оценок. Для алкенов такие отклонения составляют всего –1...–5 ед. индекса и лишь незначительно больше для диенов (–4...–10 ед. индекса). По современным представлениям, столь малые вариации RI не представляют особого интереса для практических целей, так как они не превышают межлабораторных вариаций индексов удерживания [1]. Кроме того, к стандартным неполярным неподвижным фазам в настоящее время относят полидиметилсилоксаны [1], которые несколько полярнее сквалана. Однако проявления эффекта пропильной группы для полидиметилсилоксанов не были подтверждены.

Рассматриваемые в настоящей работе аномалии гомологических инкрементов диалкилфталатов и метилбензолов выражены в значительно большей степени. Структурными предпосылками обеих аномалий является наличие в молекулах “жесткого” ароматического ядра и фиксированных в таком ядре алкильных (метильных) заместителей или функциональных групп, содержащих такие фрагменты, способных к внутримолекулярному вращению.

Аномалии гомологических инкрементов газохроматографических индексов удерживания диалкилфталатов и их интерпретация. В работах [8, 9] были рассмотрены параметры для хромато-масс-спектрометрической идентификации моноалкиловых эфиров бензол-1,2-дикарбоновой (фталевой) кислоты – моноалкилфталатов. Хроматографическим характеристикам этого ряда не присущи какие-либо аномалии: значения i_{RI} *n*-алкилфталатов достаточно хорошо воспроизводимы (среднее значение ± стандартное отклонение составляет 341 ± 14); при наличии одного разветвления

в алкильном фрагменте эти оценки закономерно уменьшаются до 255 ± 25.

Данные для моноалкилфталатов сопоставляли с аналогичными характеристиками их ближайших структурных аналогов – диалкиловых эфиров бензол-1,2-дикарбоновой (фталевой) кислоты – диалкилфталатов [8, 9]. При этом неожиданно было выявлено, что значения i_{RI} ди-*n*-алкилфталатов демонстрируют отсутствие воспроизводимости и существенно уменьшаются по мере увеличения числа атомов углерода в *n*-алкильных фрагментах, а именно от +125 (диметилфталат) до –33 (дидецилфталат), т.е. на ~160 ед. индекса. Столь значительный диапазон вариаций i_{RI} делает усреднение их значений лишеным смысла. Однако при этом индексы удерживания моно- и ди-*n*-алкилфталатов хорошо коррелируют между собой [8], что можно рассматривать как

Таблица 2. Гомологические инкременты индексов удерживания диалкиловых эфиров бензол-1,4-дикарбоновой кислоты (диалкилтерефталатов) 1,4- $C_6H_4(CO_2R)_2$

R	M	RI	i_{RI}
CH ₃	194	1475 ± 7	175
C ₂ H ₅	222	1649 ± 1	149
C ₃ H ₇	250	1845 ± 10*	145
C ₄ H ₉	278	2059 ± 9*	159
C ₅ H ₁₁	306	2260 ± 2	160
C ₆ H ₁₃	334	2463 ± 3	163
C ₇ H ₁₅	362	2663 ± 3*	163
C ₈ H ₁₇	390	2860*	160
Среднее значение:			159 ± 9

* Значения в базе [1] отсутствуют, использован массив данных автора.

Таблица 3. Гомологические инкременты индексов удерживания *n*-алкилбензоатов C₆H₅CO₂R в сравнении с их диэлектрическими проницаемостями (ε)

R	M	RI	<i>i</i> _{RI}	ε
CH ₃	136	1072 ± 7	172	6.59–6.64
C ₂ H ₅	150	1150 ± 6	150	6.0
C ₃ H ₇	164	1249 ± 7	149	5.8
C ₄ H ₉	178	1354 ± 7	154	5.5
C ₅ H ₁₁	192	1454 ± 6	156	5.1
C ₆ H ₁₃	206	1556 ± 5	156	4.8
C ₇ H ₁₅	220	1660 ± 6	160	–
C ₈ H ₁₇	234	1762 ± 7	162	–
C ₉ H ₁₉	248	1859 ± 4*	159	–
C ₁₀ H ₂₁	262	1963 ± 8*	163	–
C ₁₁ H ₂₃	276	2067 ± 8	167	–
C ₁₂ H ₂₅	290	2170 ± 5*	170	–
Среднее значение			160 ± 7	

* Значения в базе [1] отсутствуют, использован массив данных автора.

одно из подтверждений корректности их значений для обоих рядов. Индексы удерживания ди-*n*-алкилфталатов и их гомологические инкременты приведены в табл. 1 в сравнении с рассматриваемыми ниже некоторыми физико-химическими характеристиками этих соединений.

Столь значительные вариации величин *i*_{RI} не характерны для нормальных линейных гомологов большинства рядов. Эту особенность можно дополнительно проиллюстрировать отсутствием подобных аномалий для изомеров фталатов – ди-*n*-алкиловых эфиров бензол-1,4-дикарбоновой (терефталевой) кислоты, приведенными в табл. 2 (среднее значение *i*_{RI} и его стандартное отклонение равны 159 ± 9). То же наблюдается для других структурных аналогов диалкилфталатов, содержащих только одну алкоксикарбонильную группу в молекуле – *n*-алкилбензоатов (табл. 3), для которых *i*_{RI} ± *s*(*i*_{RI}) составляет 160 ± 7. С другой стороны, подобное уменьшение значений *i*_{RI} при переходе от простейших к высшим гомологам наблюдается в ряду алканкарбоновых кислот, содержащих полярную карбоксильную группу – CO₂H (табл. 4), хотя при одинаковых изменениях

Таблица 4. Гомологические инкременты индексов удерживания *n*-алканкарбоновых кислот RCO₂H в сравнении с их дипольными моментами (μ, D), диэлектрическими проницаемостями (ε) и удельными рефракциями (*r*_D²⁰)

R	M	RI	<i>i</i> _{RI}	μ, D	ε	<i>r</i> _D ²⁰
H	46	512 ± 7	212	1.4	56–58	0.185
CH ₃	60	624 ± 21	224	1.3–1.7	6.1–6.3	0.217
C ₂ H ₅	74	714 ± 15	214	1.7	3.1–3.4	0.237
C ₃ H ₇	88	807 ± 17	207	0.93	2.8–3.0	0.252
C ₄ H ₉	102	901 ± 15	201	–	2.7	0.263
C ₅ H ₁₁	116	982 ± 16	182	–	2.6	0.271
C ₆ H ₁₃	130	1078 ± 10	178	–	2.6	0.283
C ₇ H ₁₅	144	1194 ± 15	194	–	3.2	0.283
C ₈ H ₁₇	158	1272 ± 11	172	–	–	0.286
C ₉ H ₁₉	172	1362 ± 10	162	–	–	0.290
C ₁₀ H ₂₁	186	1472 ± 14	172	–	–	0.291
C ₁₁ H ₂₃	200	1556 ± 8	156	–	–	–*
C ₁₂ H ₂₅	214	1660 ± 9	160	0.76	–	–
C ₁₃ H ₂₇	228	1752 ± 10	152	–	–	–
C ₁₄ H ₂₉	242	1848 ± 9	148	–	2.3–2.4	–
C ₁₅ H ₃₁	256	1954 ± 11	154	–	–	–
C ₁₆ H ₃₃	270	2039 ± 1	139	–	–	–
C ₁₇ H ₃₅	284	2153 ± 16	153	1.7	2.3	–
C ₁₈ H ₃₇	298	–	–	–	–	–
C ₁₉ H ₄₁	312	2366 ± 7	166	–	–	–

* Значения *r*_D²⁰ не могут быть вычислены по экспериментальным данным, так как температуры плавления кислот с большим числом атомов углерода в молекуле превышают комнатную.

числа атомов углерода в молекуле ($\Delta n_C = 20$) вариации i_{RI} в этом ряду вдвое меньше (224–139 = 85 ед. индекса), чем в случае диалкилфталатов.

Газохроматографическое удерживание аналитов на неполярных фазах в первую очередь определяется их дисперсионными взаимодействиями с фазой. Энергии дисперсионных взаимодействий ($E_{дисп}$) пропорциональны произведению электронных поляризуемостей фазы и аналитов (α_i) [10, с. 453]. Макроскопической характеристикой поляризуемостей служат молярные рефракции (MR_D) [11]. Следовательно, для фиксированной фазы можно записать¹:

$$E_{дисп} \sim \alpha_i \sim (MR_D)_i.$$

Относительно небольшие различия в хроматографическом удерживании изомеров с близкими значениями MR_D определяются их полярностью, которую чаще всего характеризуют дипольными моментами (μ) и/или диэлектрическими проницаемостями (ϵ). Следует заметить, что гомологические инкременты индексов удерживания также можно рассматривать как дополнительную характеристику полярности органических соединений [12].

Так как предметом обсуждения служат не абсолютные значения индексов удерживания, а соответствующие им дифференциальные характеристики — гомологические инкременты индексов удерживания [2], не зависящие от молекулярных масс гомологов (M), то их целесообразно сопоставлять не с молярными рефракциями MR_D , а с удельными величинами, также не зависящими от молекулярных масс — удельными рефракциями r_D [11]:

$$r_D = MR_D/M = (1/d_4^{20})[(n_D^{20})^2 - 1]/[(n_D^{20})^2 + 2].$$

Перечисленные характеристики полярности приведены в табл. 1 для объяснения аномальных вариаций i_{RI} ди-*n*-алкилфталатов. Из их сравнения следует, что дипольные моменты не имеют отношения к рассматриваемой аномалии, так как их значения практически постоянны для всех этих эфиров (диапазон вариаций составляет всего 2.7–3.1 D). Удельные рефракции при увеличении молекулярных масс диалкилфталатов монотонно возрастают от 0.252 до 0.297 (теоретически они медленно стремятся к предельному значению 0.330 [11]). Такое возрастание r_D соответствует увеличению поляризуемости гомологов, что должно было бы проявляться в увеличении как самих индексов удерживания, так и их гомологических инкрементов. Поскольку в данном случае это не так, то причины аномалий i_{RI} не связаны с вариациями электронной поляризуемости молекул аналитов.

¹ Значения других входящих в формулу для $E_{дисп}$ величин (энергий ионизации) для большинства гомологов разных рядов неизвестны, поэтому зависимость $E_{дисп}(\alpha)$ здесь рассматриваем только на уровне их пропорциональности.

Таблица 5. Гомологические инкременты индексов удерживания *n*-алкил- и метилбензолов в сравнении с их удельными рефракциями r_D^{20}

Заместители	<i>M</i>	RI	i_{RI}	r_D^{20}
Нет	78	654 ± 7	154	0.335
CH ₃	92	757 ± 6	157	0.338
C ₂ H ₅	106	850 ± 6	150	0.337
C ₃ H ₇	120	945 ± 5	145	0.337
C ₄ H ₉	134	1047 ± 6	147	0.336
C ₅ H ₁₁	148	1145 ± 3	145	0.336
C ₆ H ₁₃	162	1247 ± 6	147	0.335
C ₇ H ₁₅	176	1348 ± 2	148	
C ₈ H ₁₇	190	1454 ± 2	154	
C ₉ H ₁₉	204	1555 ± 3	155	
C ₁₀ H ₂₁	218	1659 ± 4	159	
Среднее значение:			151 ± 5	0.336 ± 0.001
Нет	78	654 ± 7	154*	0.335
CH ₃	92	757 ± 6	157*	0.338
1,2-(CH ₃) ₂	106	881 ± 6	181	0.337
1,3-(CH ₃) ₂	106	860 ± 6	160*	
1,4-(CH ₃) ₂	106	860 ± 6	160*	
1,2,3-(CH ₃) ₃	120	1010 ± 6	210	0.337
1,2,4-(CH ₃) ₃	120	983 ± 5	183	
1,3,5-(CH ₃) ₃	120	962 ± 6	162*	
1,2,3,4-(CH ₃) ₄	134	1139 ± 7	239	0.337
1,2,3,5-(CH ₃) ₄	134	1110 ± 6	210	
1,2,4,5-(CH ₃) ₄	134	1107 ± 5	207	
Пентаметил	148	1265 ± 5	265	0.347
Гексаметил	162	1431 ± 6	331	—**
Среднее значение			159 ± 3	

* Стерически не затрудненные метилбензолы, не имеющие метильных групп в вицинальных положениях, для которых целесообразно вычисление среднего значения i_{RI} .

** Значение r_D^{20} не может быть вычислено по экспериментальным данным, так как неизвестна плотность жидкого гексаметилбензола при комнатной температуре ($T_{пл} = 166–167^\circ\text{C}$).

Тем не менее, такая характеристика полярности как диэлектрическая проницаемость, демонстрирует отчетливо выраженную корреляцию со значениями i_{RI} . Диапазон вариаций (уменьшения) ϵ при увеличении числа атомов углерода в каждом из алкильных фрагментов от одного до десяти составляет 8.7–4.5 ≈ 4.2. График этой зависимости представлен на рис. 1; параметры уравнения линейной регрессии приведены в подписи к рисунку. Обращает на себя внимание достаточно высокое значение коэффициента корреляции ($R = 0.985$). Такую корреляцию можно было бы принять в качестве объяснения анома-

Таблица 6. Гомологические инкременты индексов удерживания *n*-алкил- и стерически затрудненных метилнафталинов

Заместители	<i>M</i>	RI	<i>i</i> _{RI}
Нет	128	1162 ± 8	262
1-CH ₃	142	1290 ± 12	290
2-CH ₃	142	1273 ± 11	273
1-C ₂ H ₅	156	1378 ± 11	278
2-C ₂ H ₅	156	1381 ± 13	281
1-C ₃ H ₇	170	1462 ± 1	262
2-C ₃ H ₇	170	1459 ± 15*	259
1-C ₄ H ₉	184	1555	255
2-C ₄ H ₉	184	1567 ± 3	267
1-C ₅ H ₁₁	198	—	—
2-C ₅ H ₁₁	198	1657 ± 23*	257
Среднее значение:			268 ± 12
Нет	128	1162 ± 8	262
1-CH ₃	142	1290 ± 12	290
2-CH ₃	142	1273 ± 11	273
1,2-(CH ₃) ₂	156	1440 ± 7	340
1,8-(CH ₃) ₂	156	1457 ± 8	357
2,3-(CH ₃) ₂	156	1426 ± 7	326
1,4,5-(CH ₃) ₃	170	1515 ± 28	315
1,6,7-(CH ₃) ₃	170	1545 ± 10	345
1,3,5-(CH ₃) ₃	170	1529 ± 6	329
1,2,3,4-(CH ₃) ₄	184	1767*	467

* Значения в базе [1] отсутствуют, использован массив данных автора.

лий гомологических инкрементов индексов удерживания диалкилфталатов, если бы не ее отсутствие в других рядах. Так, для серии *n*-алкилбензоатов (табл. 3) значения ϵ уменьшаются от 6.6 до 4.8 для эфиров C₁–C₆, что в расчете на переменное число атомов углерода в ~2 раза больше, чем в ряду ди-*n*-алкилфталатов, однако это не оказывает почти никакого влияния на хорошо воспроизводимые значения *i*_{RI} (160 ± 7).

Сходное уменьшение значений *i*_{RI} наблюдается в ряду *n*-алканкарбоновых кислот (табл. 4). Значения ϵ в серии соединений с R = C₁–C₁₇ убывают с 6.2 до 2.3, но их корреляция с величинами *i*_{RI} выражена хуже (R = 0.69). Аналогичным образом, значения *r*_D возрастают от 0.185 до 0.291, но, как было отмечено выше, не этот фактор определяет аномалии гомологических инкрементов. Убывание *i*_{RI} в случае *n*-алканкарбоновых кислот на качественном уровне может быть объяснено возрастающим экранированием полярной функциональной группы –CO₂H по мере увеличения алкильных фрагментов молекул. По-

добный эффект хорошо прослеживается для различных замещенных в циклах гетероциклических соединений, содержащих алкильные заместители в α- (экранирование гетероатома) и в более удаленных положениях к гетероатомам (нет экранирования). Так, например, RI для 2-метилфурана на стандартных неполярных фазах равен 594 ± 3, а для 3-метилфурана – 602 ± 1 [1]. При этом первый изомер полярнее второго, что подтверждается обратным порядком значений их RI на стандартных полярных фазах, равных 869 ± 7 и 853 ± 2 соответственно. Для алкилфуранов, содержащих более объемные алкильные заместители, различия индексов удерживания 2- и 3-замещенных изомеров больше.

Таким образом, аномальное уменьшение значений *i*_{RI} на неполярных фазах при переходе от простейших к высшим гомологам ди-*n*-алкилфталатов не связано с различиями энергий дисперсионных взаимодействий или поляризуемости молекул. В ограниченной мере (без обобщения на другие ряды) такая аномалия может быть объяснена некоторым уменьшением полярности гомологов с большими молекулярными массами. Однако проявление аналогичного эффекта в ряду *n*-алканкарбоновых кислот позволяет предположить, что его основной причиной могут быть положения конформационных равновесий алкильных цепей. Иными словами, статистически наиболее вероятными конформациями длинноцепочечных алкильных фрагментов молекул являются так называемые клубки Гаусса [13, 14], что делает *n*-алкильные фрагменты молекул структурно подобными разветвленным алкильным фрагментам, что и объясняет уменьшение газохроматографических индексов удерживания.

Наиболее заметно такой эффект выражен для соединений, содержащих два алкильных фрагмента, локализованные в *орто*-положениях плоских жестких ароматических структур. К таким соединениям должны относиться не только фталаты, но и диалкиловые эфиры различных *орто*-арендикарбоновых кислот (например, пиридин-2,3-дикарбоновой, нафталин-2,3-дикарбоновой и т.п.), N,N'-диалкил-*орто*-фенилендиамины, простые и сложные эфиры пирокатехина и др. Однако из всех возможных объектов именно диалкилфталаты оказываются наиболее подробно охарактеризованным классом соединений, так как совокупность гомологов только этого ряда (не отдельные представители, а именно их совокупность) представляет наибольший интерес в современной химической промышленности. Широкий диапазон вариаций реологических свойств диалкилфталатов с различными молекулярными массами определяет их главное применение в качестве пластификаторов полимерных композиций.

Как можно судить по результатам применения использованной при создании базы данных [1] аддитивной схемы [15] оценки газохроматографических индексов удерживания диалкилфталатов, существование рассматриваемых аномалий RI делает использование подобных алгоритмов их оценки неприменимым.

Аномалии гомологических инкрементов газохроматографических индексов удерживания метилбензолов. Алкилбензолы относятся к соединениям, наиболее подробно охарактеризованным газохроматографическими параметрами по сравнению с другими классами органических соединений, что обусловлено присутствием этих углеводородов в разнообразных образцах. Уже в одном из первых справочных изданий по индексам удерживания [16] заметно преобладание данных для соединений именно этого класса. В версии базы данных 2017 г. [1] число усредненных значений RI из различных источников на стандартных неполярных фазах составляет для толуола 323, этилбензола – 230, *o*-ксилола – 182, *m*-ксилола – 180, *n*-ксилола – 210 и т.д. Тем не менее, рассмотрение именно гомологических инкрементов индексов удерживания позволяет выявить ранее не обсуждавшуюся важную особенность их параметров удерживания. Лишь в публикации 1982 г. было упомянуто, что увеличение RI в результате введения алкильного заместителя в ароматическое ядро больше, чем в результате добавки такого же заместителя в боковую цепь [17].

Неполярные алкилароматические углеводороды, не содержащие полярных функциональных групп, характеризуются практически постоянными значениями диэлектрической проницаемости (диапазон вариаций всего 2.2–2.4) и малыми дипольными моментами (небольшое число известных значений в диапазоне 0.3–0.6 D). Почти одинаковые для них значения r_D^{20} (0.336 ± 0.001) незначительно отличаются от теоретического предела 0.330 [10]. В табл. 5 приведены значения RI и их гомологические инкременты для двух подгрупп гомологов ряда алкиларенов: *n*-алкилпроизводных $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$ и метилбензолов $C_6H_6-n(CH_3)_n$ с числом метильных групп до шести.

Если значения i_{RI} для всех перечисленных гомологов бензола представить графически как функцию числа атомов углерода в алкильных заместителях молекул, то получаем “рой” точек, изображенный на рис. 2. Среди них можно отчетливо выделить три совокупности точек, соответствующих трем подгруппам гомологов. Первую из них (рис. 2а) образуют моно-*n*-алкилбензолы $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$ ($0 \leq n \leq 6$), которым соответствует незначительно убывающая линейная зависимость $i_{RI}(n)$ (параметры уравнения линейной регрессии указаны в подписи к рис. 2а). Вариации

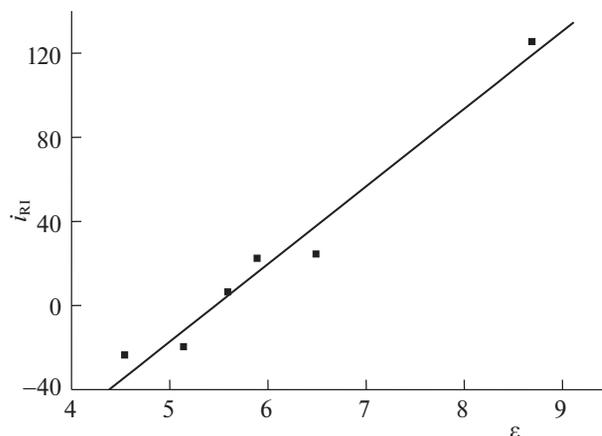


Рис. 1. Корреляция гомологических инкрементов индексов удерживания ди-*n*-алкилфталатов (i_{RI}) и значений диэлектрической проницаемости (ϵ). Параметры линейной регрессии: $a = 36.9 \pm 3.2$, $b = -202 \pm 20$, $R = 0.985$, $S_0 = 10.4$.

$i_{RI}(n)$ в данном случае настолько малы, что их вполне можно охарактеризовать стандартным отклонением среднего арифметического значения 151 ± 5 (табл. 5).

Вторую подгруппу гомологов образуют метилбензолы, не имеющие метильных групп в *орто*-положениях друг к другу. Таких соединений, содержащих не более трех метильных групп, всего пять: незамещенный бензол, толуол, *m*-ксилол, *n*-ксилол и мезитилен. Им соответствует слабо возрастающая зависимость $i_{RI}(n)$ (рис. 2б); наблюдаемое некоторое возрастание можно сопоставить с незначительным увеличением поляризуемости метилбензолов за счет положительного индуктивного эффекта метильных групп.

Если же метилзамещенные бензолы содержат одну или несколько метильных групп в *орто*-положениях друг к другу (*o*-ксилол, 1,2,3- и 1,2,4-триметилбензолы, все тетраметилбензолы, пента- и гексаметилбензолы), то значения $i_{RI}(n)$ демонстрируют резко возрастающую нелинейную зависимость (от 181 для *o*-ксилола до 331 для гексаметилбензола, $\Delta RI = 150$ ед. индекса) (рис. 2в). Из сравнения с зависимостью для подгруппы гомологов (рис. 2б) следует, что причиной такого увеличения значений i_{RI} не являются электронные эффекты метильных групп. Поскольку *орто*-расположение заместителей способствует их отчетливо выраженному стерическому взаимодействию (термин “*орто*-эффект” известен в том числе, в масс-спектрометрии [18]), то наиболее вероятной причиной аномального увеличения i_{RI} представляется затрудненное внутримолекулярное вращение метильных групп вокруг простых связей $C(sp^2)-C(sp^3)$ при их расположении в *орто*-положениях. В конформационном анализе такой эффект известен под названием “эффект

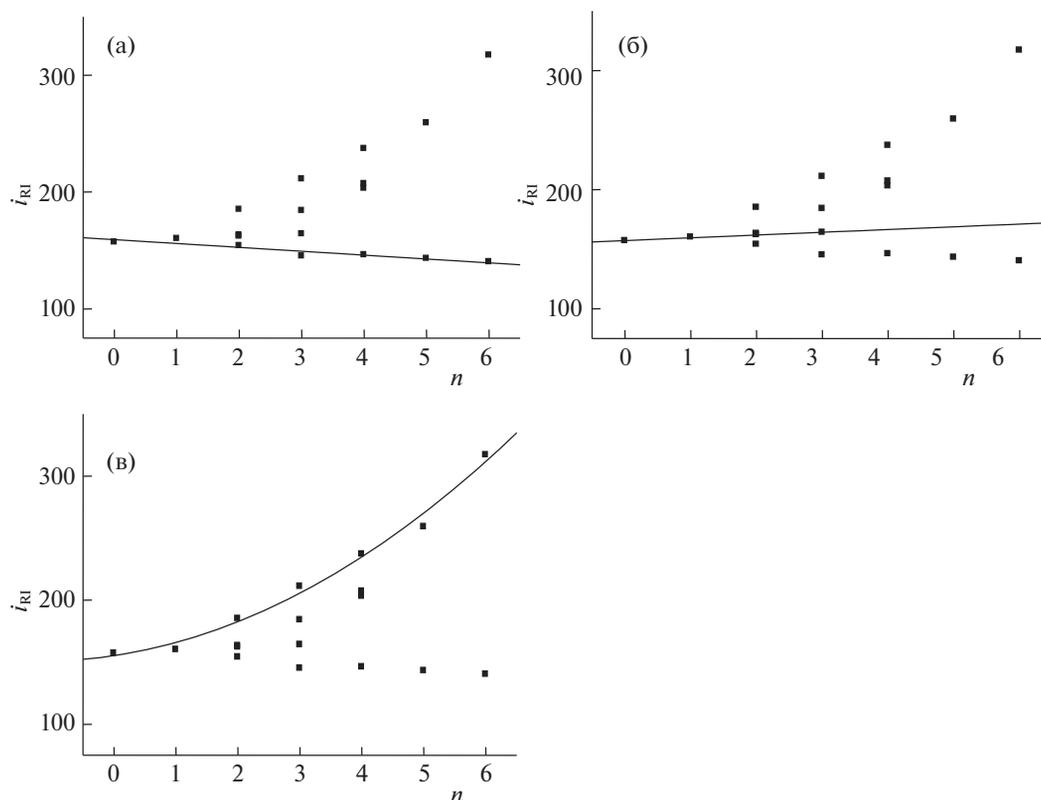


Рис. 2. Графические представления значений i_{RI} n -алкил- и метилбензолов. В общем массиве выделены совокупности точек для трех подгрупп гомологов: а – моно- n -алкилбензолы $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$ с $0 \leq n \leq 6$; параметры уравнения линейной регрессии: $a = -1.7 \pm 0.6$, $b = 154 \pm 2$, $R = -0.80$, $S_0 = 3.1$; б – метилбензолы, не имеющие метильных групп в *орто*-положениях друг к другу (всего пять гомологов: незамещенный бензол, толуол, *м*-ксилол, *п*-ксилол и мезитилен); параметры уравнения линейной регрессии: $a = 2.7 \pm 0.2$, $b = 154.2 \pm 0.3$, $R = 0.995$, $S_0 = 0.4$; в – метилбензолы, имеющие метильные группы в *орто*-положениях друг к другу; параметры регрессионного полинома ($i_{RI} = a_2N^2 + a_1N + a_0$, где N – число метильных групп): $a_2 = 3.1 \pm 0.8$, $a_1 = 7.5 \pm 5.2$, $a_0 = 155 \pm 7$, $R^2 = 0.988$, $S_0 = 7.6$.

шестеренок” (метильные группы при вращении “цепляются” друг за друга), но специально его обсуждают достаточно редко [19].

Аналогичное anomalous увеличение значений i_{RI} наблюдается и в других рядах ароматических и гетероароматических соединений, содержащих алкильные заместители в *орто*- или вицинальных положениях: нафталинах, хинолинах, пирролах, оксазолах, тиофенах и других. По объективным причинам число охарактеризованных гомологов в таких рядах заметно меньше, чем для алкиларенов. В качестве дополнительного подтверждения можно привести данные для n -алкил- и стерически затрудненных метилнафталинов (табл. 6). Графическое представление соответствующих им значений i_{RI} приведено на рис. 3 (параметры регрессионных уравнений указаны в подписи к рисунку). Так же, как и на рис. 2, совокупности точек для двух подгрупп гомологов иллюстрируют две отличных друг от друга закономерности. В случае метилнафталинов $C_{10}H_{8-n}(CH_3)_n$, имеющих метильные группы в стерически затрудненных *орто*- или вицинальных

положениях, наблюдается нелинейная возрастающая зависимость $i_{RI}(n)$ (рис. 3а), тогда как 1- и 2- n -алкилнафталины $C_{n+10}H_{2n+8}$ характеризуются типичной для большинства рядов незначительно убывающей зависимостью $i_{RI}(n)$ (рис. 3б). Причины наблюдаемого anomalous увеличения гомологических инкрементов газохроматографических индексов удерживания в данном случае те же, что и в случае алкилбензолов.

Аналогичную аномалию индексов удерживания можно наблюдать не только для полиметилзамещенных ароматических соединений, но и при наличии в молекулах других алкильных групп, однако уровень характеристики таких гомологов значениями RI в настоящее время значительно ниже, чем более простых и чаще встречающихся в аналитической практике метилзамещенных.

В заключение можно отметить, что выявление упомянутого выше (для сравнения) эффекта пропильной группы [7] также основано на сравнении индексов удерживания разных гомологов одних и тех же рядов. Использование концепции гомоло-

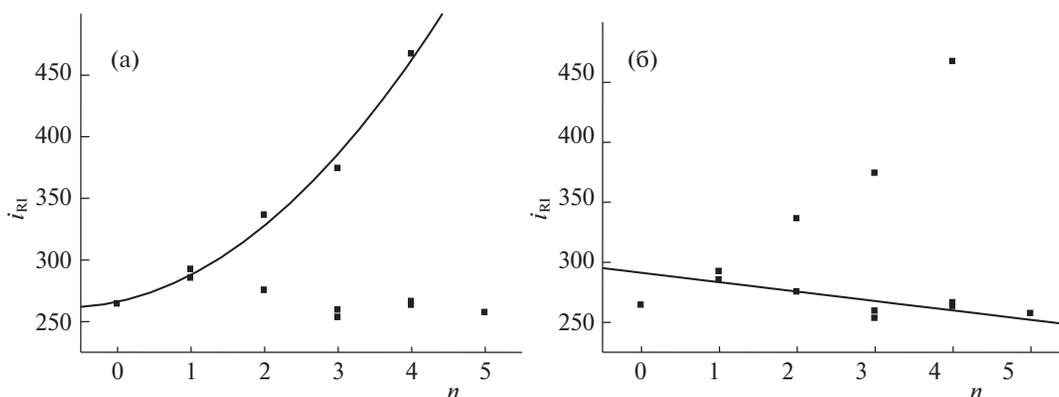


Рис. 3. Графические представления значений i_{RI} n -алкил- и некоторых метилнафталинов. Совокупности точек для двух подгрупп гомологов: а – метилнафталины $C_{10}H_{8-n}(CH_3)_n$, имеющие метильные группы в стерически затрудненных *орто*- или *вицинальных* положениях друг к другу; параметры регрессионного полинома ($i_{RI} = a_2N^2 + a_1N + a_0$, где N – число метильных групп): $a_2 = 9.0 \pm 2.4$, $a_1 = 12.8 \pm 10.3$, $a_0 = 266 \pm 8$, $R^2 = 0.991$, $S_0 = 9.3$; б – 1- n -алкил- и 2- n -алкилнафталины $C_{n+10}H_{2n+8}$ с $0 \leq n \leq 5$; параметры уравнения линейной регрессии: $a = -7.8 \pm 2.0$, $b = 291 \pm 6$, $R = -0.88$, $S_0 = 7.9$.

гических инкрементов индексов существенно упрощает эту операцию, так что эффект пропильной группы вполне мог бы быть выявлен с использованием таких инкрементов.

Обсуждаемые экспериментальные данные получены с использованием оборудования ресурсных центров по направлению “Химия” и “Методы анализа свойств веществ” при Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета. Автор благодарит сотрудников центров за содействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- The NIST Mass Spectral Library (NIST/EPA/NIH EI MS Library, 2020 Release). Software/Data Version; NIST Standard Reference Database, Number 69, May 2020. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899; <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: июль 2020 г.).
- Зенкевич И.Г., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
- Зенкевич И.Г., Носова В.Э. // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 12. С. 906. <https://doi.org/10.1134/S1061934818090150>
- Зенкевич И.Г., Носова В.Э. // Масс-спектрометрия. 2018. Т. 15. № 2. С. 119. <https://doi.org/10.25703/MS.2018.15.27>
- Елисеенков Е.В., Зенкевич И.Г. // Там же. 2020. Т. 20. № 1. С. 40.
- Handbook of Chemistry and Physics. Ed. by D.R. Lide. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, Version 2006. (CD-ROM).
- Sojak L., Ostrowsky I., Janak J. // J. Chromatogr. A. 1984. V. 406. P. 43. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)94016-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)94016-0)
- Зенкевич И.Г., Фахретдинова Л.Н. // Журн. анал. химии. 2016. Т. 71. № 12. С. 1296. <https://doi.org/10.7868/S004445021612015X>
- Зенкевич И.Г. // Там же. 2020. Т. 75. № 10. С. 921. <https://doi.org/10.1134/S1061934820100160>.
- Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 646 с.
- Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.
- Зенкевич И.Г. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 331. <https://doi.org/10.1134/S1070363219030010>
- Дашевский В.Г. Конформационный анализ макромолекул. М.: Наука, 1987. 283 с.
- Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 432 с.
- Stein S.E., Babushok V.I., Brown R.L., Linstrom P.J. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. P. 975. <https://doi.org/10.1021/ci600548y>
- Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник. М.: Изд-во стандартов, 1978. 192 с.
- Masak J., Nabivach V., Buryan P., Sindler S. // J. Chromatogr. A. 1982. V. 234. P. 285. [https://doi.org/10.1016/S0021-967\(00\)81867-1](https://doi.org/10.1016/S0021-967(00)81867-1)
- Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.
- Шевченко С.М. Внутреннее вращение с участием тетраэдрического углерода В сб. Современные проблемы органической химии. Вып. 6. Л.: Изд-во ЛГУ. 1978. С. 5–21.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.54:547.973

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
АНТОЦИАНОВ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ
ПОДВИЖНЫХ ФАЗ СИСТЕМ АЦЕТОНИТРИЛ–МУРАВЬИНАЯ
КИСЛОТА/ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА–ВОДА

© 2021 г. В. И. Дейнека^{а,*}, Е. Ю. Олейниц^а, Я. Ю. Саласина^а, И. П. Блинова^а, Л. А. Дейнека^а

^а Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Белгород, Россия

*e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 08.11.2020 г.

После доработки 08.11.2020 г.

Принята к публикации 15.12.2020 г.

Исследовано влияние различных изменений в составах подвижных фаз систем ацетонитрил–муравьиная/фосфорная кислота–вода концентрации ацетонитрила и кислоты на хроматографическое поведение антоцианов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Ключевые слова: обращенно-фазовая ВЭЖХ, антоцианы, ацетонитрил, муравьиная кислота, фосфорная кислота, параметры удерживания, эффективность

DOI: 10.31857/S0044453721080094

Ацетонитрил является одним из лучших органических модификаторов, определяющих удержание сорбатов в обращенно-фазовой хроматографии в водно-органических подвижных фазах, благодаря уникальным физико-химическим свойствам: прозрачности в широком диапазоне длин волн, невысокой вязкости растворителя и его смесей с водой, низкой летучести. Недостаток этого растворителя – высокая токсичность для человека и окружающей среды [1]. Если к этому добавить высокую стоимость, то становятся понятными тенденции к отказу от использования ацетонитрила в пользу более экологически благоприятных растворителей; это направление известно под термином “зеленая” хроматография [2].

Ацетонитрил чаще всего применяют и при разделении антоцианов, но в этом случае раствор обязательно дополнительно подкисляют, используя ряд кислот, из которых наиболее часто применяют муравьиную кислоту [3]. Подкисление необходимо для перевода всех форм антоцианов во флавилиевую – аналитическую окрашенную в красные тона форму [4], позволяющую определять эти соединения в реальных многокомпонентных растительных экстрактах, содержащих большое число не имеющих окраски иных экстрактивных веществ. И хотя известно, что переход всех форм антоцианов практически полностью во флавилиевую форму наблюдается только при $\text{pH} \leq 1$, по литературным данным добавки муравьиной кислоты

составляют от 10 об. % (что обеспечивает pH менее 1.5) до 1 об. % [3]. Высокое содержание летучей, едкой и удушливой муравьиной кислоты тоже трудно считать экологически благоприятным фактором. Поэтому замена муравьиной кислоты на более экологически приемлемую также является проблемой “зеленой” хроматографии. Некоторые результаты изменения хроматографического поведения антоцианов при замене муравьиной кислоты на фосфорную были определены в работе [5]. Но при этом уширению пиков на хроматограммах не было уделено должного внимания. В то же время анализ найденных зависимостей удерживания антоцианов от их строения [6, 7] позволил предложить для антоцианов “поплавоочный” механизм удерживания [8], объясняющий различия в чувствительности структуры к строению флавилиевой и углеводной частей антоцианов.

При оценке эффективности новых растворителей в качестве замены ацетонитрила необходимо знать важнейшие закономерности поведения сорбатов в водно-ацетонитрильных подвижных фазах. Цель настоящей работы – возможно более полная характеристика подвижных фаз “ацетонитрил–муравьиная кислота/фосфорная кислота–вода” для разделения антоцианов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ, как референтного материала для оценки эффективности иных, экологически более благоприятных органических модификаторов.

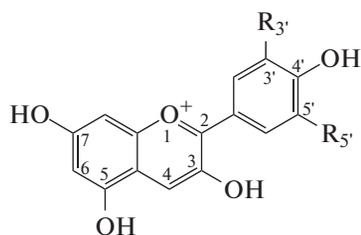


Схема 1. Строение агликонов антоцианов (антоцианидинов)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пять 3-глюкозидов основных антоцианидинов (дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина и мальвидина) экстрагировали из листьев багрянника канадского (*Cercis canadensis* L., [9]) и 3-глюкозида пеларгонидина — из плодов барбариса обыкновенного [10]. Экстракты очищали от сопутствующих экстрактивных веществ полимерного и олигомерного характера на концентрирующих патронах ДИАПАК С18 (БиоХимМак СТ, Москва).

Разделение антоцианов в растворах (после твердофазной очистки динамическим методом) осуществляли на оборудовании Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным детектором. Хроматограммы записывали при 515 нм. В работе использовали хроматографическую колонку: 150 × 4.6 мм Symmetry C18 (3.5 мкм); при заданной температуре термостата колонок. Мертвое время определяли по щавелевой кислоте. Разделение осуществляли в изократических режимах в подвижных фазах с заданным содержанием ацетонитрила, муравьиной или фосфорной кислот в дистилли-

рованной воде. Хроматограммы регистрировали и обрабатывали программой Agilent ChemStation.

Для сокращенного обозначения антоцианов в работе использованы буквенные обозначения антоцианидинов: Др — дельфинидин (3,5,7,3',4',5'-гексагидроксифлавилий), Су — цианидин (3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавилий), Рт — петунидин (3,5,7,3',4'-пентагидрокси-5'-метоксифлавилий), Рп — пеонидин (3,5,7,4'-тетрагидрокси-3'-метоксифлавилий), Мв — мальвидин (3,5,7,4'-тетрагидрокси-3',5'-диметоксифлавилий), см. схему 1. При этом 3-глюкозиды антоцианидинов обозначали как, например, Су3G.

Параметр липофильности miLogP рассчитывали интерактивно на сайте Molinspiration.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разделение 3-глюкозидов шести основных антоцианидинов

Разделение шести 3-глюкозидов основных антоцианидинов в двух типах составов подвижных фаз на одной и той же стационарной фазе представлено на рис. 1.

Порядок элюирования всех шести компонентов в любых приемлемых составах подвижных фаз выбранных систем для стационарной фазы Symmetry C18 оставался таким же, как и для ранее исследованных стационарных фаз [6, 7], и практически не изменялся при изменении концентрации ацетонитрила. Исключение — для очень “медленных” элюентов постепенно уменьшается степень разделения производных пеларгонидина и петунидина до инверсии времен удерживания. При этом времена удерживания (как и факторы

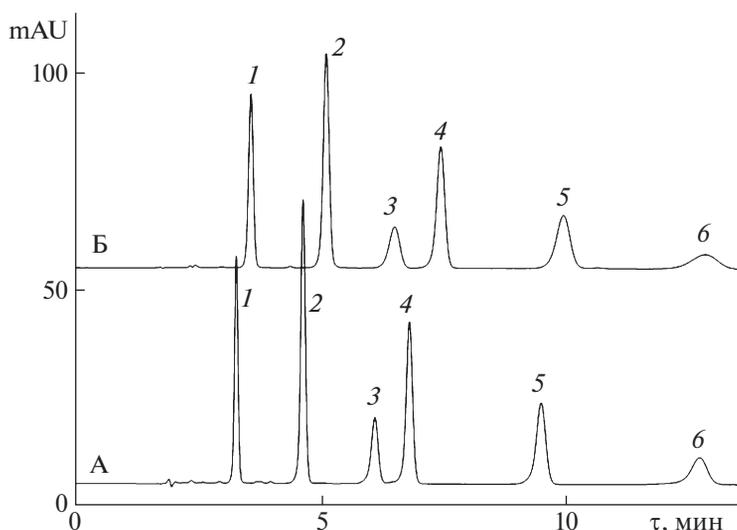


Рис. 1. Разделение 3-глюкозидов шести основных антоцианидинов в двух условиях. Условия А — подвижная фаза 10 об. % муравьиной кислоты и 9.5 об. % CH_3CN в воде; условия Б — подвижная фаза 0.5 об. % муравьиной кислоты и 12 об. % CH_3CN в воде; 0.8 мл/мин; температура 40°C. Детектор 515 нм. Вещества: 1 — Др3G, 2 — Су3G, 3 — Рт3G, 4 — Рг3G, 5 — Рп3G, 6 — Мв3G.

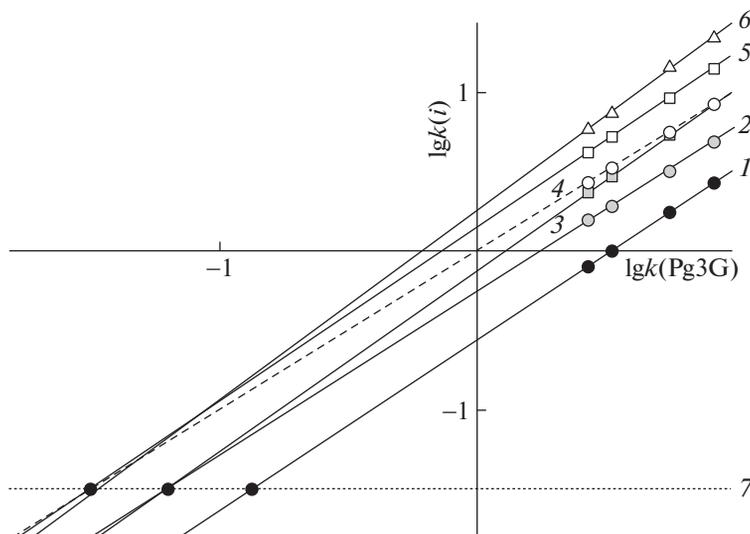


Рис. 2. Карта разделения 3-глюкозидов шести основных антоцианидинов в системе $\text{CH}_3\text{CN} - (10 \text{ об. } \%) \text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}$. Обозначение антоцианов – см. подписи к рис. 1.

удерживания) не всех сорбатов пропорциональны расчетным значениям липофильности, найденным по программе *miLogP* (приведены в ряду в скобках после обозначения антоциана):

$$t_{\text{R}}\text{Dp3G}(-3.08) < t_{\text{R}}\text{Cy3G}(-2.79) < \\ < t_{\text{R}}\text{Pt3G}(-2.78) < t_{\text{R}}\text{Pg3G}(-2.08) < \\ < t_{\text{R}}\text{Pn3G}(-2.49) < t_{\text{R}}\text{Mv3G}(-2.47).$$

Согласованные изменения времен удерживания и *miLogP* наблюдаются только при последовательном добавлении ОН-групп в кольцо В, указывая на очевидное увеличение гидрофильности веществ при таких изменениях структуры. Однако программа *miLogP* неправильно оценивает изменение удерживания при добавлении CH_3O -групп: программа явно недооценивает изменение липофильности веществ в таких случаях. Впрочем, это не удивительно для однопараметрической системы оценок, не учитывающей баланс гидрофильно-гидрофобных свойств. В этом отношении полезно воспользоваться картой разделения антоцианов, построенной по методу относительного удерживания, рис. 2, в которой удерживание антоцианов (как десятичный логарифм фактора удерживания) определяется регрессионным уравнением относительного удерживания с Pg3G , выбранным в качестве реперного соединения:

$$\lg k(i) = a \lg k(\text{Pg3G}) + b. \quad (1)$$

По карте разделения следует, что добавление ОН-групп приводит к перемещению линий тренда вниз, что соответствует росту гидрофильности. При этом, однако, общее падение удерживания сопровождается заметным увеличением наклона линий тренда, табл. 1, вследствие увеличения числа дисперсионных взаимодействий при росте числа атомов в структурах. Это можно интерпре-

тировать как некоторый рост гидрофобной составляющей гидрофильно-гидрофобного баланса. Добавление CH_3O -групп при этом всегда приводит к перемещению линий тренда вверх и несколько большему изменению наклона линий тренда, что соответствует росту гидрофобной составляющей. В этом случае, строго говоря, гидрофильная составляющая также должна в некоторой мере возрасти, поскольку CH_3O -группа способна образовывать водородные связи, но только в качестве акцептора. Степень этого роста оценить проблематично, но допустимость пренебрежения вкладом метокси-группы в гидрофильную составляющую в первом приближении позволяет классифицировать линии трендов по числу ОН-групп, – по положению точек конвергенции в экстраполированные на очень “быстрые” подвижные фазы условия. Поведение линий тренда близко к поведению гомологов (но при добавлении CH_3O -групп вместо CH_2 -групп), – с ростом гидрофильной составляющей за счет числа ОН-групп точки конвергенции смещаются вправо по прямой 7 на рис. 2.

Влияние концентрации муравьиной кислоты

Кислота, как указывали выше, вводится в подвижную фазу для перевода всех форм антоцианов во флавилиевую. Однако по литературным данным только при рН 1 и менее все антоцианы находятся в растворах в этой форме, причем такие рН лежат за пределами устойчивости обычных обращенных фаз (рН 2–8) [11, 12]. 10 об. %, приходящихся на муравьиную кислоту, обеспечивают рН только около 1.3, что также за пределами рекомендуемых для обычных стационарных фаз рН, но именно такая концентрация кислоты ис-

Таблица 1. Параметры уравнений (1) относительного удерживания антоцианов для подвижных фаз на основе ацетонитрила, подкисленных двумя типами кислот

№	Антоциан	НСООН		H ₃ PO ₄	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
1	Dp3G	1.072	-0.566	1.139	-0.585
2	Cy3G	1.028	-0.260	1.053	-0.262
3	Pt3G	1.134	-0.126	1.129	-0.141
4	Pn3G	1	0	1	0
5	Pn3G	1.089	0.148	1.072	0.128
6	Mv3G	1.188	0.258	1.152	0.225

пользуется для разделения антоцианов в большом числе известных публикаций [3]. Частое использование муравьиной кислоты с существенно меньшей концентрацией в составе подвижных фаз достаточно неожиданно, поскольку по данным, полученным в нашей лаборатории [7], это должно привести к уширению пиков антоцианов и, как следствие, к проблемам в разделении веществ с близкой хроматографической подвижностью. В настоящей работе влиянию концентрации муравьиной кислоты на хроматографические процессы уделено особое внимание.

На рис. 3 представлены данные об изменении доли флавилиевой формы антоцианов в подвижной фазе, рассчитанной по изменению площадей пиков одинаковых порций пробы при изменении рН за счет уменьшения содержания муравьиной кислоты от 10 до 1 об. % (рН определен для растворов с заданной концентрацией муравьиной кислоты без добавок ацетонитрила). Для пяти

3-глюкозидов основных антоцианидинов (в данной серии экспериментов от добавок Pg3G отказались из-за проблем его отделения от Pt3G) доля флавилиевых форм уменьшается, и не одинаково: приведенные графики для цианидин-3-глюкозида и мальвидин-3-глюкозида ограничивают набор полученных данных сверху и снизу. При этом наиболее быстро (до 74%) снижалась доля флавилиевой формы мальвидин-3-глюкозида, что может быть интерпретировано как следствие более высокой кажущейся константы гидратации производного мальвидина. При сопоставлении таких результатов с литературными данными следует учитывать, что в случае ВЭЖХ, во-первых, соотношение между формами может быть далеким от равновесных, поскольку изменения спектров антоцианов в растворах обычно наблюдаются в течение нескольких часов. Во-вторых, следует учитывать, что состояние равновесий может быть различным в стационарной и в подвижной фазах, поскольку зависит от липофильности среды (концентрации органических компонентов) [13].

В табл. 2 показано изменение эффективности (по числу теоретических тарелок) хроматографической системы при аналогичном снижении концентрации муравьиной кислоты в подвижной фазе. На рис. 2 приведены данные, рассчитанные не по обычно рекомендуемой формуле:

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R(i)}{\Delta_{1/2}(i)} \right), \tag{2}$$

где 5.54 (8 ln 2) – коэффициент, $t_R(i)$ – время удерживания сорбата i , $\Delta_{1/2}(i)$ – ширина пика на половине высоты, а по формуле (2), учитывающей изменения факторов удерживания сорбатов, $k(i)$:

$$N = 5.54 \frac{k(i)}{k(i) + 1} \left(\frac{t_R(i)}{\Delta_{1/2}(i)} \right). \tag{3}$$

В работе [14] показано, что формула (3) является верным дискретным решением дискретной задачи в методе теоретических тарелок и ее применение для ВЭЖХ обязательно, поскольку формула (2) является асимптотически предельной формулой для больших значений фактора удерживания, и обычно применима в газовой хроматографии.

Результаты расчета по формуле (3) оказываются существенно ближе друг к другу, чем рассчитанные по формуле (2). При этом эффективность хроматографической системы для всех 3-глюкозидов существенно снижалась с уменьшением концентрации муравьиной кислоты в подвижной фазе – в несколько раз сильнее, чем уменьшались площади пиков, но причины этого снижения требуют специальной серии исследований и в данной работе не будут рассмотрены. В любом случае снижение концентрации муравьиной кислоты

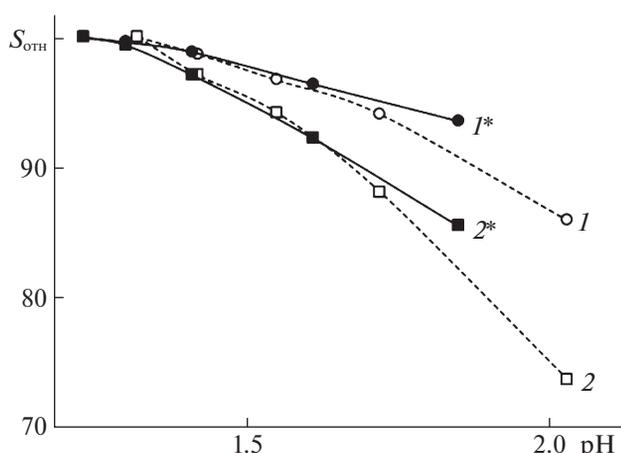


Рис. 3. Изменение доли флавилиевой формы при изменении рН (доли кислот по площадям пиков) подвижной фазе: 1 – изменение для Cy3G в элюентах с добавкой муравьиной кислоты, 1* – для Cy3G в элюентах с добавкой фосфорной кислоты, 2 – изменение для Mv3G в элюентах с добавкой муравьиной кислоты, 2* – для Mv3G в элюентах с добавкой фосфорной кислоты.

Таблица 2. Зависимость эффективности хроматографических систем (по числу теоретических тарелок) от концентрации кислот в подвижной фазе

№	Антоциан	Эффективность при указанной концентрации муравьиной кислоты, об. %				
		10	7.75	5.5	3.25	1
1	Dp3G	4134	3648	2825	1817	737
2	Cy3G	6493	5802	4779	3361	1505
3	Pt3G	5685	4473	3070	1752	641
4	Pn3G	8048	6686	5054	3249	1300
5	Mv3G	5834	4337	2816	1652	572

№	Антоциан	Эффективность при указанной концентрации фосфорной кислоты, об. %				
		2	1.5	1	0.5	0.25
1	Dp3G	4450	3926	3465	2494	1719
2	Cy3G	6920	6243	5712	4577	3248
3	Pt3G	6462	5490	4476	2814	1691
4	Pn3G	9010	7979	6807	4639	2967
5	Mv3G	6696	5188	3964	2141	1360

ниже 10–8 об. % трудно признать оправданным шагом при составлении подвижной фазы.

Влияние скорости подвижной фазы

Для всех 3-глюкозидов высота эквивалентной теоретической тарелки снижалась с уменьшением скорости подачи подвижной фазы до 0.1–0.2 мл/мин примерно в полтора раза. Однако, при этом существенно возрастало время, необходимое на одно хроматографирование. Скорость 0.8 мл/мин использовали в качестве компромиссного решения. При необходимости в некоторых случаях скорость подачи подвижной фазы можно изменить как в большую (если степень разделения соседних антоцианов достаточно высока), так и в меньшую сторону (если соседние пики частично перекрываются).

Влияние температуры на эффективность разделения

Установлено, что при уменьшении температуры от 40 до 30°C эффективность хроматографической системы (по числу теоретических тарелок) уменьшается на 9 (для Pn3G) – 20 (для Mv3G) %. Рост температуры способствует увеличению этой характеристики, но с учетом термической нестабильности антоцианов [15] 40°C является неплохим компромиссным решением.

Результат замены муравьиной кислоты на фосфорную

При замене муравьиной кислоты на фосфорную, как было найдено в работе [5], concentra-

ция ацетонитрила для достижения тех же времен удерживания должна быть увеличена, поскольку элюирующая способность фосфорной кислоты примерно равна нулю. Как можно судить по параметрам уравнений относительного удерживания, представленных в табл. 1, шесть 3-глюкозидов элюируются в несколько меньшем диапазоне времен удерживания – добавки ОН-групп в кольцо В приводят к небольшому росту удерживания (по сравнению с добавками муравьиной кислоты), тогда как при добавлении СН₃О-групп удерживание несколько уменьшается. Следовательно, разделительная способность подвижной фазы на основе ацетонитрила при замене муравьиной кислоты на фосфорную снижается, но в относительно небольшой степени.

При этом эффективность хроматографической системы также уменьшается с увеличением рН (т.е. при уменьшении концентрации фосфорной кислоты), рис. 4 и табл. 2, что естественно вследствие снижения доли флавилиевой формы при такой замене. Однако при некоторых различиях в поведении антоцианов на рис. 3 и табл. 2 кардинальных изменений при замене муравьиной кислоты на фосфорную не обнаружено. Таким образом, такая замена может рассматриваться, как положительные варианты изменения состава подвижной фазы по направлению “зеленая” хроматография.

Таким образом, установлено, что корреляции логарифм-фактора удерживания vs $m\text{Log}P$ удовлетворительны при добавлении ОН-групп в кольцо В, но ошибочны при введении в это кольцо СН₃О-групп. Показано, что двухпараметрическая система относительного удерживания более

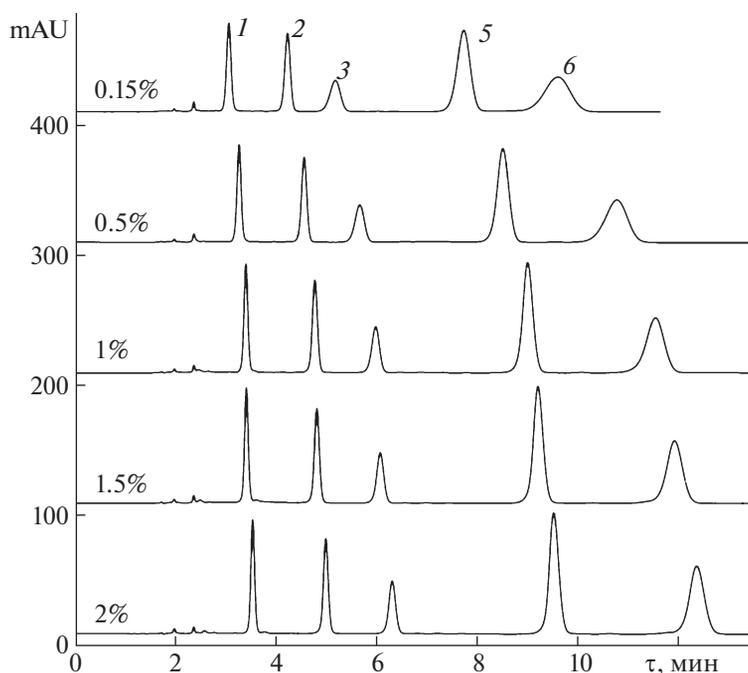


Рис. 4. Изменение ширины пиков 3-глюкозидов пяти основных антоцианидинов при изменении концентрации фосфорной кислоты (об. %, указано на рисунке) при содержании ацетонитрила 12 об. %, 0.8 мл/мин. Нумерация пиков как на рис. 1.

корректно описывает экспериментальные результаты с учетом гидрофильно-гидрофобного баланса. Уменьшение эффективности (по числу теоретических тарелок) при уменьшении концентрации кислоты связано со снижением доли флавилиевой формы антоцианов в подвижной фазе, что подтверждается уменьшением площадей пиков антоцианов. По этой причине снижение концентрации муравьиной кислоты ниже 10 об. %, как и фосфорной ниже 1 об. %, приводят к значительной потере эффективности хроматографической системы. Установлено, что эффективность хроматографической системы уменьшается при росте числа заместителей в кольце В флавилиевой основы. Показано, что замена резко пахнущей и летучей муравьиной кислоты на экологически более благоприятную фосфорную кислоту приемлема по хроматографическим параметрам.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований “Аспиранты”, номер 20-33-90031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Geller R.J., Ekins B.R., Iknoian R.C. // Amer. J. Emergency Medicine. 1991. V. 9. P. 268.
- Giné-Bordonaba J., Crespo P., Terry L.A. // Food Chem. 2011. V. 129. P. 1265–1273
- Welch C.R., Wu Q., Simon J.E. // Curr. Anal. Chem. 2008. V. 4. P. 75.
- Dangles O., Fenger J.-A. // Molecules. 2018. V. 23. 1970.
- Deineka V.I., Deineka L.A., Saenko I.I. // J. Anal. Meth. Chem. 2015. V. 2015. ID 732918.
- Дейнека В.И., Григорьев А.М. // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. С. 305.
- Дейнека В.И., Григорьев А.М. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 900.
- Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Саенко И.И. и др. // Там же. 2015. Т. 89. С. 1172.
- Doronin A.G., Deineka V.I., Deineka L.A. et al. // Advances in Biological Sciences Research. 2019. V. 7. P. 90.
- Сорокопудов В.Н., Хлебников В.А., Дейнека В.И. // Химия растительного сырья. 2005. № 4. С. 57.
- Trammell B.C., Boissel C.A., Carignan C. et al. // J. Chromat. A. 2004. V. 1060. P. 153.
- Claessens H.A., van Straten M.A., Kirkland J.J. // Ibid. 1996. V. 728. P. 259.
- Coutinho I.B., Freitas A., Maçanita A.L. et al. // Food Chem. 2015. V. 172. P. 476.
- Дейнека В.И. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 144–147.
- Loypimai P., Moongngarm A., Chottanom P. // J. Food Sci. Technol. 2016. V. 53. P. 461.

К МОДЕЛИРОВАНИЮ ДИНАМИКИ ВТОРИЧНЫХ ФОТОРЕАКЦИЙ

© 2021 г. В. А. Морозов^{a,*}

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

*e-mail: morozov@mail.ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 19.10.2020 г.

После доработки 29.01.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2021 г.

Получена система уравнений, описывающая динамику вторичной фотореакции двухуровневых молекул, излучающих спонтанную флуоресценцию при начальном возбуждении одной из них. Эта система уравнений получена на основе использования решений уравнения Шредингера для составной системы из молекулы реагента, молекулы продукта реакции и квантованного поля излучения. В отличие от обычно применяемых при аналогичном моделировании оптических уравнений Блоха, описывающих динамику неселективной (коллективной) заселенности основных состояний двух молекул, т.е. общего числа молекул пары в их основных состояниях, полученная система уравнений (и ее обобщение на случай учета, наряду с продольной, также и поперечной релаксации возбужденных состояний молекул) позволяет оценить относительное число молекул реагента и продукта в их основных состояниях, использование которого позволяет получить полное представление об эффективности реакции.

Ключевые слова: математическое моделирование, составные системы, оптические уравнения Блоха, вторичные фотореакции

DOI: 10.31857/S0044453721080203

Механизм и характеристики вторичной фотохимической реакции определяются значениями параметров строения и свойств первоначально возбужденной молекулярной системы (реагента), взаимодействующей с ней другой молекулярной системы (продукта), эффективностью процессов их спонтанной флуоресценции и взаимодействием с окружением. При теоретическом описании этих параметров и процессов используют представление о большом количестве таких свойств молекул как жесткость химических связей, электроотрицательность, химический потенциал, энергия электронной корреляции и др. В последнее время наряду с использованием этих разнообразных, многочисленных характеристик для описания строения и химических превращений молекул уже достаточно широко начинают использовать такое представление формализма квантовой теории информации [1], как квантовая перепутанность их состояний. Понятие перепутанности состояний молекул отражает учет всех этих отмеченных характеристик (см., например, [2]), позволяя составить полное и глубокое представление о природе строения и превращений молекул с привлечением вычисления степени отмеченной перепутанности при использовании, например, понятия энтропии матрицы плотности молекулы по фон Нейману [1] и возможности

ее непосредственного измерения. Как отмечается в [3], в ряде работ проведены такие оценки степени перепутанности основного и некоторых возбужденных состояний электронов атома гелия, различных состояний электронов в других атомах, в молекуле водорода, других молекул при рассмотрении их диссоциации, при изменении длины одной из связей атома водорода и атома кислорода в молекуле воды (в [3] приведены соответствующие литературные ссылки). Особо отметим определение перепутанности состояний электронов димера молекул этилена [4]. На основе интерпретации результатов расчетов энергии электронов в этой бимолекулярной системе методами квантовой химии, в этой работе сделано заключение о возможности рассмотрения степени перепутывания электронных состояний в этой системе как перепутывания состояний двух взаимодействующих между собой молекул, каждую из которых можно рассматривать как физическую реализацию двухуровневых квантовых частиц (кубитов), “пренебрегая внутримолекулярным взаимодействием электронов в каждой из них” (стр. 9 в [4]).

Используем это заключение применительно к рассмотрению моделирования динамики вторичной фотохимической реакции. Представление о взаимодействии пары частиц с использованием

их двухуровневых моделей довольно широко используются при рассмотрении различных задач химической кинетики на основе решений соответствующих кинетических уравнений для динамики заселенности состояний частиц (см. в [5, 6] и в отмеченных там статьях). Полнее динамика рассматриваемой реакции описывается матрицей плотности состояний частиц, которая используется также и при вычислении степени перепутывания отмеченным выше и другими способами (см. [1]). При изучении динамики состояний взаимодействующих между собой и с окружением двух кубитов (атомов, ионов, полупроводниковых квантовых точек) в последнее время в качестве системы уравнений для элементов матрицы плотности обычно используется система оптических уравнений Блоха (ОУБ). Эта система описывает динамику заселенности коллективных состояний пары частиц-кубитов, в том числе их коллективного основного состояния, отражая информацию об изменении во времени *полного* числа частиц ансамбля в их основных состояниях. Однако, для детальной характеристики рассматриваемой вторичной фотореакции – и прежде всего ее эффективности – важно знать динамику *относительного* числа молекул реагента и продукта в их основных состояниях, т.е. иметь описание динамики селективной заселенности основного состояния молекул ансамбля.

В формализме ОУБ совокупность частиц рассматривается как замкнутая квантовая система при феноменологическом учете изменения заселенности состояний частиц за счет связи с окружающей средой. Описание динамики заселенности состояний частиц при использовании такого формализма может рассматриваться (см. главу 5 в [7]) как частный случай более общего описания, которое применимо к анализу экспериментальных ситуаций, возникающих при селективных измерениях каких-либо характеристик частиц, выбирающих из совокупности исследуемых частиц те, у которых некоторая характеристика имеет определенное значение. Если, например, учесть “мгновенное открытие” этой замкнутой системы при измерении состояний квантованного, преобразованного частицей излучения (стр. 441, 445 в [1]) и дискретной характеристики состояния частицы, то такой характеристикой может быть сорт фотона, излученного именно этой частицей и поглощаемого (регистрируемого) естественным макроскопическим окружением [8] (или специальным детектором) с фиксированием частицы в основном состоянии вследствие “квантового скачка по Гайзенбергу” при поглощении соответствующего фотона флуоресценции (см. стр. 125 в [9]) с “отбрасыванием” всех остальных состояний (как отмечено на стр. 46 в [7]).

В настоящей статье приводится описание такого моделирования динамики вторичной фото-

химической бимолекулярной реакции, которое учитывает отмеченную селективную заселенность основного состояния принятых моделей молекул ансамбля, обусловленную селективной регистрацией соответствующих фотонов флуоресценции естественным макроскопическим окружением. Это моделирование основано на использовании описания динамики заселенности состояний полной составной системы из пары двухуровневых молекул реакционного центра и квантованного поля их спонтанной флуоресценции.

ДИНАМИКА ЗАСЕЛЕННОСТИ СОСТОЯНИЙ ПОЛНОЙ СИСТЕМЫ

Гамильтониан полной системы из молекулы реагента “*A*”, молекулы продукта “*B*” и квантованного поля излучения представим в виде:

$$H = W + \sum_{j=A,B} jH + jH_f + jV,$$

где ${}_A H({}_B H)$ – гамильтониан молекулы $A(B)$; ${}_A H_f({}_B H_f)$ – гамильтониан поля спонтанной флуоресценции молекулы $A(B)$; ${}_A V = -(\mathbf{e} \mathbf{d}_A)$ и, соответственно, ${}_B V = -(\mathbf{e} \mathbf{d}_B)$ – операторы энергии взаимодействия молекулы $A(B)$ с полем излучения; \mathbf{e} – напряжённость электрического поля, \mathbf{d}_A (\mathbf{d}_B) – оператор дипольного момента молекулы $A(B)$. Под оператором W будем подразумевать оператор энергии кулоновского взаимодействия распределения зарядов молекул, приводящего к обмену энергией между молекулами, характеризуемого одной константой $w \equiv \hbar^{-1} W$ (см. ниже), аналогично тому, как это принято при моделировании когерентного (без конкретизации его вида) взаимодействия двух кубитов в работе [10]. Например, это может быть диполь-дипольное взаимодействие, учитываемое при рассмотрении динамики заселенности и степени перепутывания состояний двух кубитов во многих работах (см. [11] и приведенную там литературу), или рассматриваемое в [6] взаимодействие близко расположенных друг к другу молекул в разных изомерных формах.

Будем полагать, что молекулы излучают в общий резервуар (коллективный термостат), гамильтониан которого является суммой ${}_A H_f + {}_B H_f$, а полосы спектральных линий собственного излучения молекулы A и молекулы B практически не перекрываются, как это обычно бывает в случае вторичных фотореакций.

На рис. 1 приведена схема относительного положения отмеченных горизонтальными линиями уровней энергии E_n собственных состояний пары молекул $|n\rangle$ ($n = 1-4$). Состояния 1 и 4 относят-

ся к молекуле A , а состояния 2 и 3 – к молекуле B . Для определенности будем считать, что состояния 1 и 2 – это состояния молекулы $|S_0\rangle$, а состояния 4 и 3 – это возбужденные состояния молекулы $|S_1\rangle$. Для простоты рассмотрения приведены примерно равные значения разности $E_4 - E_3 > 0$ и $E_2 - E_1 > 0$, но можно полагать, что $E_2 = E_1$, как во многих работах по изучению динамики перепутанности состояний пары двухуровневых наночастиц – литературу см. например, в [11]. Вертикальными линиями обозначены учитываемые радиационные переходы при излучении фотонов флуоресценции, а круговыми кривыми – нерадиационные обратимые переходы между возбужденными состояниями пары молекул, обусловленные отмеченным выше взаимодействием. Предполагается, что можно пренебрегать, как отмечено выше, перекрыванием полосы спектральных линий флуоресценции в области частот $\omega_{32} = \hbar^{-1}(E_3 - E_2)$ с полосой в области частот $\omega_{41} = \hbar^{-1}(E_4 - E_1)$, и что $\omega_{32} \gg \gamma_3$, $\omega_{41} \gg \gamma_4$, где константы γ_3 и γ_4 , характеризуют радиационную и нерадиационную (см. ниже) ширину уровней E_3 и E_4 . Буква σ обозначает “сорт” фотона излучения при переходе $4 \rightarrow 1$ (“ σ -флуоресценция”), а буква ν – фотона излучения при переходе $3 \rightarrow 2$ (“ ν -флуоресценция”).

Время отсчитывается от момента $t = 0$, когда в результате возбуждения ультракоротким импульсом света или столкновения с молекулой окружающей молекула A оказалась в состоянии $|4\rangle$, так что при $t > 0$ окружающее молекулы поле не содержит фотонов. При этом для описания динамики состояний полной системы можно ограничиться использованием ортонормированного базиса из состояний $|4020\rangle$, $|3010\rangle$, $|102\nu\rangle$ и $|1\sigma20\rangle$. Здесь к каждой из цифр 1–4, обозначающих состояния молекулы, добавлена или цифра 0, обозначающая состояние поля без фотонов, или буква σ , или буква ν , обозначающие наличие в поле соответствующего фотона.

Моделирование динамики заселенности состояний полной системы основано на использовании решений уравнения Шредингера для амплитуд $b_k(t)$ заселенности собственных состояний k этой системы:

$$i\hbar\dot{b}_k(t) = \sum_l (V + W)_{kl} b_l(t) \exp[i(E_k - E_l)t/\hbar] + i\hbar\delta_{ki}\delta(t),$$

где i, k, l – индексы приведенных выше базисных состояний; i – индекс начального состояния $|4020\rangle$; k, l – 3010, 102 ν , 1 σ 20; энергия, соответ-

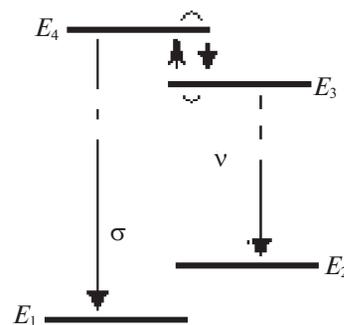


Рис. 1. Схема относительного положения уровней энергии молекул с указанием переходов между ними.

ственно, E_i, E_k, E_l ; δ_{ki} – символ Кронекера, $\delta_{ki} = 0$ при $k \neq i$ и $\delta_{ki} = 1$ при $k = i$; $\delta(t)$ – функция Дирака.

Для объема L^3 пространства, в котором находится пара молекул и поле излучения имеем, например, для матричного элемента оператора V по состояниям $|1\sigma20\rangle$ и $|4020\rangle$ выражение $V_{1\sigma}^{40} = iL^{-3/2}\sqrt{2\pi\hbar\omega_\sigma}(d_\sigma)_{14}$; d_{14} – матричный элемент оператора дипольного момента d молекулы A по состояниям 1 и 4, ω_σ – частота фотона σ . Матричные элементы W по состояниям $|4020\rangle$ и $|1030\rangle$ обозначим как $\langle 4020|W|1030\rangle = \langle 1030|W|4020\rangle \equiv \hbar w$.

При использовании фурье-представления

$$b_k(t) = i(2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} G_k(E) \exp[i(E_k - E)t/\hbar] dE,$$

где E – энергетическая переменная, решение уравнения Шредингера сводится к решению системы уравнений

$$(E - E_k)G_k(E) = \sum_l (V + W)_{kl} G_l(E) + \delta_{ki}.$$

Используем обозначения:

$$i\hbar\gamma_4 = -\sum_\sigma |V_{1\sigma}^{40}|^2 \zeta(E - E_{1\sigma});$$

$$i\hbar\gamma_3 = -\sum_\nu |V_{2\nu}^{30}|^2 \zeta(E - E_{2\nu}),$$

где $\zeta(E) = P/E - i\pi\delta(E)$, P/E – главное значение функции $1/E$. Под выражениями γ_m ($m = 4, 3$) можно, как обычно (см., например, в [12]), подразумевать константы

$$\gamma_4 = \pi\hbar^{-1} \sum_\sigma |V_{1\sigma}^{40}|^2 \delta(E_{40} - E_{1\sigma}) = 2\omega_{41}^3 d_{41}^2 / 3\hbar c^3,$$

$$\gamma_3 = \pi\hbar^{-1} \sum_\nu |V_{2\nu}^{30}|^2 \delta(E_{30} - E_{2\nu}) = 2\omega_{32}^3 d_{32}^2 / 3\hbar c^3,$$

которые характеризуют скорости радиационного распада состояния 4 и состояния 3 при излучении фотона σ и ν соответственно.

Однако динамику заселенности возбужденных состояний рассматриваемых двухуровневых молекул можно описывать подобным же образом и в том случае, когда они взаимодействуют и с полем квантованных осцилляторов теплового термостата (фононов) (см. приложение 1А в [13] и гл. 8 в [14]). При этом можно использовать уравнения и выражения, описывающие появление фононов в тепловом термостате, аналогично приведенным выше уравнениям и выражениям, полученным при описании излучения фотона в радиационный термостат. Имея это в виду, в качестве дополнительного – к радиационным переходам – учета распада возбужденных состояний молекул с переходом в основное состояние с рождением фононов окружения будем полагать, что константы γ_3 и γ_4 учитывают и радиационный и нерадиационный распады возбужденных состояний молекул, как это обычно принято в формализме ОУБ, в котором соответствующие константы называют константами скорости продольной релаксации (приложение 5.Б в [13]).

Используя введенные обозначения, решаем систему уравнений для $G_n(E)$ и получаем следующие выражения:

$$G_{4020}(E) = \frac{E - E_{1030} + i\hbar\gamma_3}{(E - E_{4020} + i\hbar\gamma_4)(E - E_{1030} + i\hbar\gamma_3) - (\hbar w)^2},$$

$$G_{1030}(E) = \frac{\hbar w}{E - E_{1030} + i\hbar\gamma_3} G_{4020}(E),$$

$$G_{102\nu}(E) = V_{2\nu}^{30} \zeta (E - E_{102\nu}) G_{1030}(E),$$

$$G_{1\sigma 20}(E) = V_{1\sigma}^{40} \zeta (E - E_{1\sigma 20}) G_{4020}(E).$$

С использованием обозначений $\gamma_3 + \gamma_4 \equiv 2\bar{\gamma}$, $\gamma_3 - \gamma_4 \equiv 2\tilde{\gamma}$, $a^2 \equiv w^2 - \tilde{\gamma}^2$, $E_{4020} - E_{1030} = \hbar(\omega_{43} + \omega_{21}) = \hbar(\omega_{41} - \omega_{32}) \equiv 2\hbar\Delta$ и $E - E_{1030} \equiv \hbar x$ нули знаменателей в приведенных выражениях $G_n(E \equiv \hbar x + E_{1030})$ определяются решениями уравнения

$$x^2 + 2(i\bar{\gamma} - \Delta)x - 2i\Delta\gamma_3 - \gamma_3\gamma_4 - w^2 = 0,$$

корни которого имеют следующий вид:

$$x_{1,2} = \Delta - i\bar{\gamma} \pm (\delta - i\eta) = \Delta \pm \delta - i(\bar{\gamma} \pm \eta),$$

$$|\eta| < \bar{\gamma},$$

где

$$\delta = (\sqrt{2})^{-1} \sqrt{\sqrt{(a^2 + \Delta^2)^2 + 4\Delta^2\tilde{\gamma}^2} + a^2 + \Delta^2},$$

$$\eta = -(\sqrt{2})^{-1} \sqrt{\sqrt{(a^2 + \Delta^2)^2 + 4\Delta^2\tilde{\gamma}^2} - a^2 - \Delta^2}.$$

Отметим, что принятое условие $|\eta| < \bar{\gamma}$ выполняется, например, при тех значениях параметров атомов $\gamma_3, \gamma_4, w, \Delta$, которые были выбраны в приведенных ниже иллюстрируемых рисунками примерах динамики заселенности состояний системы, образуемой рассматриваемыми атомами (подсистемы полной системы из атомов и полей их флуоресценции).

Применяя теорию вычетов функций $G_n(E)$, вычисляем интегралы их обратных фурье-представлений и получаем выражения для искомым амплитуд:

$$b_{4020}(t) = \frac{\exp[(i\Delta - \bar{\gamma})t]}{2(\delta - i\eta)} \{(\Delta + \delta + i\tilde{\gamma} - i\eta) \times \exp[-(i\delta + \eta)t] - (\Delta - \delta + i\tilde{\gamma} + i\eta) \exp[(i\delta + \eta)t]\},$$

$$b_{1030}(t) = \frac{w \exp[-(i\Delta + \bar{\gamma})t]}{2(\delta - i\eta)} \{ \exp[-(i\delta + \eta)t] - \exp[(i\delta + \eta)t] \},$$

$$b_{102\nu}(t) = \frac{w V_{2\nu}^{03}}{\hbar} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{(\bar{\omega}_\nu - \delta + i\bar{\gamma} + i\eta)(\bar{\omega}_\nu + \delta + i\bar{\gamma} - i\eta)} - \frac{\exp[(i\bar{\omega}_\nu - \bar{\gamma})t]}{2(\delta - i\eta)} \times \left[\frac{\exp(-i\delta t - i\eta t)}{\bar{\omega}_\nu - \delta + i\bar{\gamma} + i\eta} - \frac{\exp(i\delta t + i\eta t)}{\bar{\omega}_\nu + \delta + i\bar{\gamma} - i\eta} \right] \right\},$$

$$b_{1\sigma 20}(t) = \frac{V_{\sigma 1}^{04}}{\hbar} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\bar{\omega}_\sigma + \Delta + i\gamma_3}{(\bar{\omega}_\sigma - \delta + i\bar{\gamma} + i\eta)(\bar{\omega}_\sigma + \delta + i\bar{\gamma} - i\eta)} - \frac{\exp[(i\bar{\omega}_\sigma - \bar{\gamma})t]}{2(\delta - i\eta)} \times \left[\frac{(\Delta + \delta - i\eta + i\tilde{\gamma}) \exp(-i\delta t - \eta t)}{\bar{\omega}_\sigma - \delta + i\gamma + i\eta} - \frac{(\Delta - \delta + i\eta + i\tilde{\gamma}) \exp(i\delta t + \eta t)}{\bar{\omega}_\sigma + \delta + i\gamma - i\eta} \right] \right\},$$

где $\bar{\omega}_\nu = \omega_\nu - \omega_{32} - \Delta$, $\bar{\omega}_\sigma = \omega_\sigma - \omega_{41} + \Delta$.

Полученные решения уравнения Шредингера могут быть использованы для описания какой-либо одной экспериментальной реализации состояний полной системы, которая соответствует или условной регистрации неизменившегося состояния начального поля излучения (мысленных измерений “необнаружения” фотона флуоресценции – см. в [8, 13, 15]) или регистрации поглощения определенного фотона флуоресценции, которая свидетельствует об окончании спектроскопического перехода [9] соответствующей мо-

лекулы (“квантовой траектории” состояния полной системы [8, 13]). Такая регистрация осуществляется при непрерывном поглощении фотонов естественным макроскопическим окружением молекул [8, 15] или специальным детектором счета фотонов.

Динамику заселенности состояний реагирующих молекул определим как зависимости от времени средних – по состояниям поля излучения – значений квадратов модулей полученных выражений для амплитуд заселенности соответствующих состояний полной системы.

ДИНАМИКА СЕЛЕКТИВНОЙ ЗАСЕЛЕННОСТИ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

При неизменившемся состоянии рассматриваемого начального поля излучения (не содержащего фотонов) имеем:

$$|b_{4020}(t)|^2 \equiv \rho_{42,42}(t) = \frac{\exp(-2\bar{\gamma}t)}{4(\delta^2 + \eta^2)} \{[(\Delta + \delta)^2 + (\tilde{\gamma} - \eta)^2] \exp(-2\eta t) + [(\Delta - \delta)^2 + (\tilde{\gamma} + \eta)^2] \times \exp(2\eta t) - 2(\Delta^2 - \delta^2 + \tilde{\gamma}^2 - \eta^2) \times \cos(2\delta t) + 4(\Delta\eta + \delta\tilde{\gamma}) \sin(2\delta t)\},$$

$$|b_{1030}(t)|^2 \equiv \rho_{13,13}(t) = \frac{\exp(-2\bar{\gamma}t)}{4(\delta^2 + \eta^2)} \times w^2 [\exp(-2\eta t) + \exp(2\eta t) - 2\cos(2\delta t)],$$

$$b_{4020}b_{1030}^* \equiv \rho_{42,13}(t) = \frac{w \exp[i2(i\Delta - \bar{\gamma})t]}{4(\delta^2 + \eta^2)} \times \{(\Delta + i\tilde{\gamma})[\operatorname{ch}(2\eta t) - \cos(2\delta t)] - (\delta - i\eta)[\operatorname{sh}(2\eta t) - \sin(2\delta t)]\}.$$

Здесь введены обозначения $\rho_{nm,kl}$ ($n, m, k, l = 1-4$).

Эти выражения можно рассматривать как элементы матрицы плотности коллективных состояний $|42\rangle$ и $|13\rangle$ составной системы из молекул (см. далее).

Если эффективность непрерывного поглощения фотонов флуоресценции любого из фотонов одинакова, то при неперекрывающихся полосах спектральных линий σ - и ν -флуоресценции, заселенности основного состояния молекулы в рассматриваемой паре определяются, соответственно, усреднением выражения $|b_{1\sigma 20}(t)|^2$ по состояниям фотонов σ , и выражения $|b_{102\nu}(t)|^2$ – по состояниям фотонов ν . Проводя такое усреднение (редуцирование выделенного типа элементов

матрицы плотности полной составной системы) при замене суммирования интегрированием по частотам фотонов имеем:

$$\sum_{\nu} |b_{102\nu}(t)|^2 \equiv \rho_{(12,12)}^{(B)}(t) = \gamma_3 w^2 \left\{ \frac{\bar{\gamma}}{2(\bar{\gamma}^2 - \eta^2)(\delta^2 + \bar{\gamma}^2)} - \frac{\exp[-2(\bar{\gamma} + \eta)t]}{4(\bar{\gamma} + \eta)(\delta^2 + \eta^2)} - \frac{\exp[-2(\bar{\gamma} - \eta)t]}{4(\bar{\gamma} - \eta)(\delta^2 + \eta^2)} + \frac{\exp(2\bar{\gamma}t)[\bar{\gamma} \cos(2\delta t) - \delta \sin(2\delta t)]}{2(\delta^2 + \eta^2)(\bar{\gamma}^2 - \delta^2)} \right\}.$$

Полученное выражение $\sum_{\sigma} |b_{1\sigma 20}(t)|^2 \equiv \rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ очень громоздко, поэтому ограничимся его записью в таком виде:

$$\sum_{\sigma} |b_{1\sigma 20}(t)|^2 \equiv \rho_{(12,12)}^{(A)}(t) = 1 - \rho_{(12,12)}^{(B)}(t) - \rho_{13,13}(t) - \rho_{42,42}(t).$$

Непосредственной подстановкой полученных функций $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$, $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$, $\rho_{13,13}(t)$, $\rho_{42,42}(t)$ и $\rho_{42,31}(t)$ убеждаемся в том, что они являются *строгими* решениями системы уравнений:

$$\dot{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t) = 2\gamma_4 \rho_{42,42}(t),$$

$$\dot{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t) = 2\gamma_3 \rho_{13,13}(t),$$

$$\dot{\rho}_{13,13}(t) = -2\gamma_3 \rho_{13,13}(t) - 2w \operatorname{Im}[\rho_{13,42} \exp(i2\Delta t)],$$

$$\dot{\rho}_{42,42}(t) = -2\gamma_4 \rho_{42,42}(t) + 2w \operatorname{Im}[\rho_{13,42} \exp(i2\Delta t)],$$

$$\dot{\rho}_{42,13}(t) = -2\bar{\gamma} \rho_{42,13}(t) + iw[\rho_{42,42}(t) - \rho_{13,13}(t)] \exp(i2\Delta t) = \dot{\rho}_{13,42}^*.$$

Проверено совпадение функций времени, определенных численным решением этой системы уравнений, с приведенными выше аналитическими функциями $\rho_{nm,kl}$, $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$.

Уравнение для $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t)$ отражает изменение вероятности найти в ансамбле молекулы A , оказавшиеся в основном состоянии при поглощении какого-нибудь одного из фотонов σ , а изменение вероятности найти молекулы B в основном состоянии при поглощении какого-нибудь одного из фотонов ν определяется уравнением для $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t)$.

Как следует из приведенного вычисления выражений для амплитуд заселенности состояний полной системы, возможность такого описания динамики *относительного* числа молекул реагента и молекул продукта в их основных состояниях обусловлена представлением основного состояния рассматриваемой полной системы в виде су-

перпозиции состояний $|102\nu\rangle$ и $|1\sigma 20\rangle$, которая коллапсирует при проходящей реальной регистрации (поглощении) того или иного (ν или σ) фотона, “разбивая” (по [16]) при этом пространство полной системы на изучаемые отдельно подсистемы из одной молекулы и поля ее флуоресценции, отражая при этом переход от представления о динамике заселенности одного “мысленного” коллективного основного состояния пары реагирующих молекул (как суммы заселенностей основного состояния молекулы реагента и основного состояния молекулы продукта), к динамике двух реально осуществляющихся состояний: излучившая какой-то фотон ν молекула продукта в основном состоянии или излучившая какой-то фотон σ молекула реагента, вернувшаяся в основное состояние из первоначально возбужденного состояния.

СРАВНЕНИЕ С ДИНАМИКОЙ ПО ОПТИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ БЛОХА

Сравним полученную систему уравнений с системой обычно используемых ОУБ для элементов матрицы плотности составной системы из двух двухуровневых молекул при использовании соответствующих базисных коллективных состояний $|42\rangle, |13\rangle, |12\rangle$.

Гамильтониан этой системы запишем (как, например, в [10]) в виде

$$H_{AB} = \hbar\omega_{41}S_A^+S_A^- + \hbar\omega_{32}S_B^+S_B^- + \hbar w(S_A^+S_B^- + S_B^+S_A^-),$$

где $S_A^+ = |4\rangle\langle 1|$, $S_A^- = |1\rangle\langle 4|$, $S_B^+ = |3\rangle\langle 2|$ и $S_B^- = |2\rangle\langle 3|$.

В операторной форме ОУБ для рассматриваемой системы из двух двухуровневых молекул записывают как “управляющее” марковское уравнение Лиувилля с добавлением релаксационных слагаемых по Линдбладу (см. в [1, 13]). При использовании этих слагаемых в том виде, который приведен в [10], для рассматриваемой фотореакции имеем:

$$\dot{\rho} = -i\hbar^{-1}[W, \rho] - 2^{-1} \sum_{j=A,B} \gamma_j (S_j^+ S_j^- \rho - 2S_j^- \rho S_j^+ + \rho S_j^+ S_j^-),$$

где под γ_A и γ_B следует понимать, соответственно, γ_4 и γ_3 .

Эта система ОУБ содержит уравнения для $\dot{\rho}_{13,13}(t)$, $\dot{\rho}_{42,42}(t)$ и $\dot{\rho}_{42,13}(t)$, которые совпадают с тремя приведенными выше полученными урав-

нениями для соответствующих функций, а вместо двух уравнений для $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\dot{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t)$, содержит уравнение

$$\dot{\rho}_{12,12}(t) = 2\gamma_4\rho_{42,42}(t) + 2\gamma_3\rho_{13,13}(t),$$

которое описывает динамику заселенности коллективного основного состояния $|12\rangle$, т.е. динамику неселективной заселенности основного состояния рассматриваемой пары молекул в ансамбле. Это отличие отмечено в тезисах доклада результатов этой работы [17].

Приведенное получение описания такой селективной динамики заселенности основных состояний молекул и сопоставление его с описанием неселективной динамики можно рассматривать как пример строгого “распутывания” (“unraveling”) полуклассического диссипативного управляющего уравнения Блоха для пары взаимодействующих частиц за счет учета информации о деталях “траектории” соответствующих волновых функций полной системы из частиц и квантованного поля излучения [9]. Это распутывание – замена уравнения ОУБ для динамики коллективного основного состояния двух молекул двумя уравнениями для динамики основного состояния каждой молекулы – достигнуто за счет отмеченного выше более детального редуцирования матрицы плотности полной составной системы по состояниям фотонов соответствующих непрерывных полос флуоресценции при переходе к матрице плотности молекул по сравнению с обычным редуцированием (см. например, в [5]), которое не ставит задачу о селективном рассмотрении заселенности основного состояния двух молекул. Представляет интерес использовать полученные таким образом “модифицированные уравнения ОУБ” для вычисления динамики степени перепутанности двух взаимодействующих кубитов вместо обычного использования ОУБ с неселективным описанием заселенности основных состояний частиц.

Примеры сравнения полученного описания динамики селективной заселенности основного состояния молекул пары с описанием по ОУБ иллюстрирует рис. 2 для молекул с параметрами $\gamma_3 = 3$, $\Delta = 10$, $w = 5$ в единицах γ_4 , и рис. 3 – для молекул с более сильным динамическим взаимодействием: $\gamma_3 = 3$, $\Delta = 10$, $w = 20$. Штриховые кривые отображают зависимости $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$, помеченные соответственно цифрами 1 и 2. Суммой цифр 1 + 2 помечена кривая $\rho_{12,12}(t)$, отражающая равенство $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t) + \rho_{(12,12)}^{(B)}(t) =$

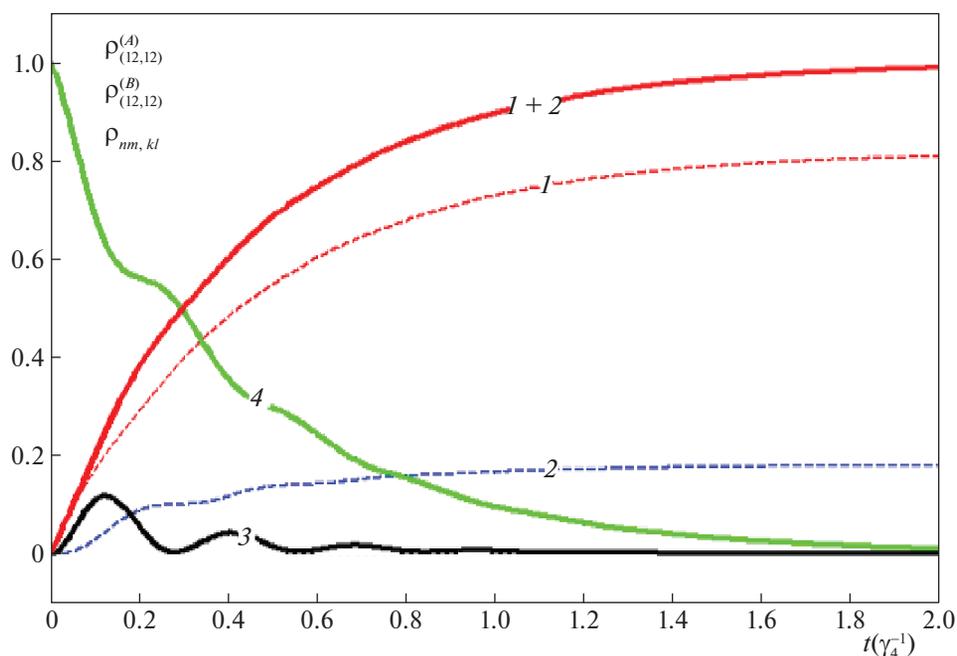


Рис. 2. Пример сравнения динамики рассматриваемой реакции при полученном описании динамики селективного заселения основного состояния молекул реагента и молекул продукта, с динамикой этой реакции по уравнениям Блоха (малая эффективность реакции – обозначения см. текст).

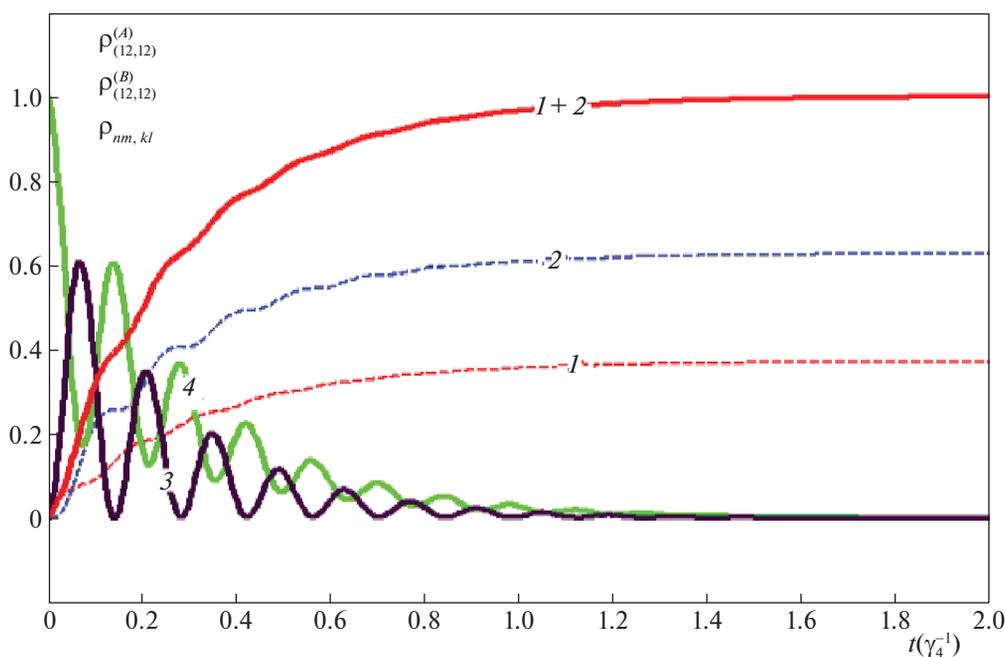


Рис. 3. Пример сравнения динамики рассматриваемой реакции, полученной при описании селективного заселения основного состояния молекул реагента и продукта, с динамикой этой реакции по уравнениям Блоха (большая эффективность реакции – обозначения см. текст).

$= \rho_{12,12}(t)$, цифрой 3 – кривая, отображающая зависимость $\rho_{31,31}(t)$, а цифрой 4 – $\rho_{42,42}(t)$. По оси абсцисс – время в единицах γ_4^{-1} .

Сравнение зависимостей $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$ позволяет оценить эффективность рассматриваемой реакции в зависимости от значений констант молекул реагента и молекул продукта. Так, рис. 2

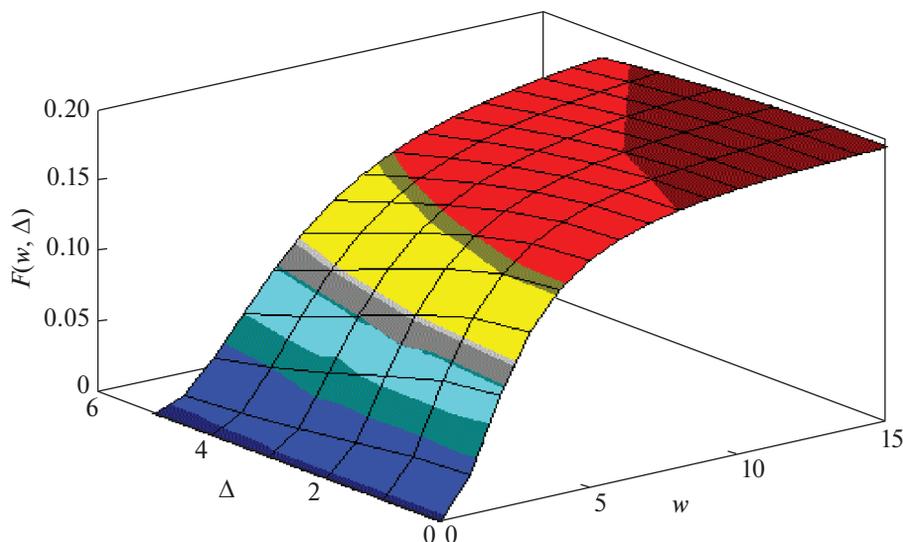


Рис. 4. Пример зависимости эффективности фотореакции от значений константы взаимодействия и разницы относительного положения уровней энергии молекул реагента и продукта.

иллюстрирует динамику реакции, в результате которой молекул продукта будет в 4 раза меньше молекул реагента, а рис. 3 – реакции, в результате которой молекул продукта будет в 1.7 раза больше молекул реагента.

В общем случае эффективность как “вторичный квантовый выход” рассматриваемой реакции можно характеризовать отношением

$$\frac{\rho_{(12,12)}^{(B)}(\infty)}{\rho_{(12,12)}^{(A)}(\infty)} = \frac{\gamma_3 w^2 \bar{\gamma}}{2(\bar{\gamma}^2 - \eta^2)(\delta^2 + \bar{\gamma}) - \gamma_3 w^2 \bar{\gamma}} \equiv F(\gamma_3, \gamma_4, w, \Delta).$$

Пример зависимости $F(w, \Delta)$ для молекул с константами затухания $\gamma_3 = 3\gamma_4$ иллюстрирует рис. 4. Значения w и Δ отложены в единицах γ_4 .

Отметим, что для рассматриваемого примера при всех значениях w и Δ проверена справедливость неравенства $\bar{\gamma}^2 > \eta^2$. Например, при $w = \Delta = 5\gamma_4$ имеем $\bar{\gamma}^2 = 4\gamma_4^2$, а $\eta^2 = 0.5\gamma_4^2$.

Как отмечено выше, полученная система уравнений, учитывающая селективное заселение основного состояния молекул реагента и молекул продукта, позволяет оценить зависимость эффективности рассматриваемой реакции от значений констант продольной релаксации возбужденных состояний этих молекул. Если в этой системе уравнений в дополнение к слагаемому $-2\bar{\gamma}\rho_{42,13}(t)$ в правой части ее уравнения для $\dot{\rho}_{42,13}(t)$ ввести слагаемое $-\gamma_{ph}\rho_{42,13}(t)$, то такая система уравнений – будем отмечать входящие в них матричные элементы статистического оператора как $\tilde{\rho}_{nm,kl}(t)$ – позволит оценивать также зависимость эффек-

тивности рассматриваемой реакции от значений констант γ_{ph} поперечной (“чисто-фазовой”) релаксации когерентности возбужденных состояний молекул реакционного центра, учитывающей усредненное влияние их упругих соударений между собой и с молекулами окружения (см., например, в гл. 5 [13]). В качестве примера оценки такой зависимости рассмотрим сравнение приведенных на рис. 5 тонких кривых с соответствующими утолщенными кривыми. Тонкими кривыми на этом рисунке приведены зависимости $\rho_{nm,kl}(t)$, $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$ (совпадающие с соответствующими зависимостями на рис. 2) для молекул с параметрами $\gamma_3 = 3$, $\Delta = 10$, $w = 5$ и $\gamma_{ph} = 0$ (в единицах γ_4), а утолщенными кривыми – зависимости $\tilde{\rho}_{nm,kl}(t)$, $\tilde{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\tilde{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t)$, определенные численными решениями системы уравнений, учитывающей селективное заселение основного состояния молекул реагента и продукта с параметрами $\gamma_3 = 3$, $\Delta = 10$, $w = 5$ и $\gamma_{ph} = 30$. Штриховые тонкие кривые, отмеченные цифрами 1 и 2, отображают соответственно зависимости $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$, а утолщенные штриховые кривые отмеченные цифрами I и II, отображают соответственно зависимости $\tilde{\rho}_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\tilde{\rho}_{(12,12)}^{(B)}(t)$. Суммой цифр 1 + 2 помечена зависимость решения $\rho_{12,12}(t)$ соответствующего уравнения системы ОУБ, цифрой 3 – кривая, отображающая зависимость $\rho_{31,31}(t)$, а цифрой 4 – $\rho_{42,42}(t)$. Суммой цифр I + II помечена утолщенная кривая $\tilde{\rho}_{12,12}(t)$, определяемая решением системы соответствующих

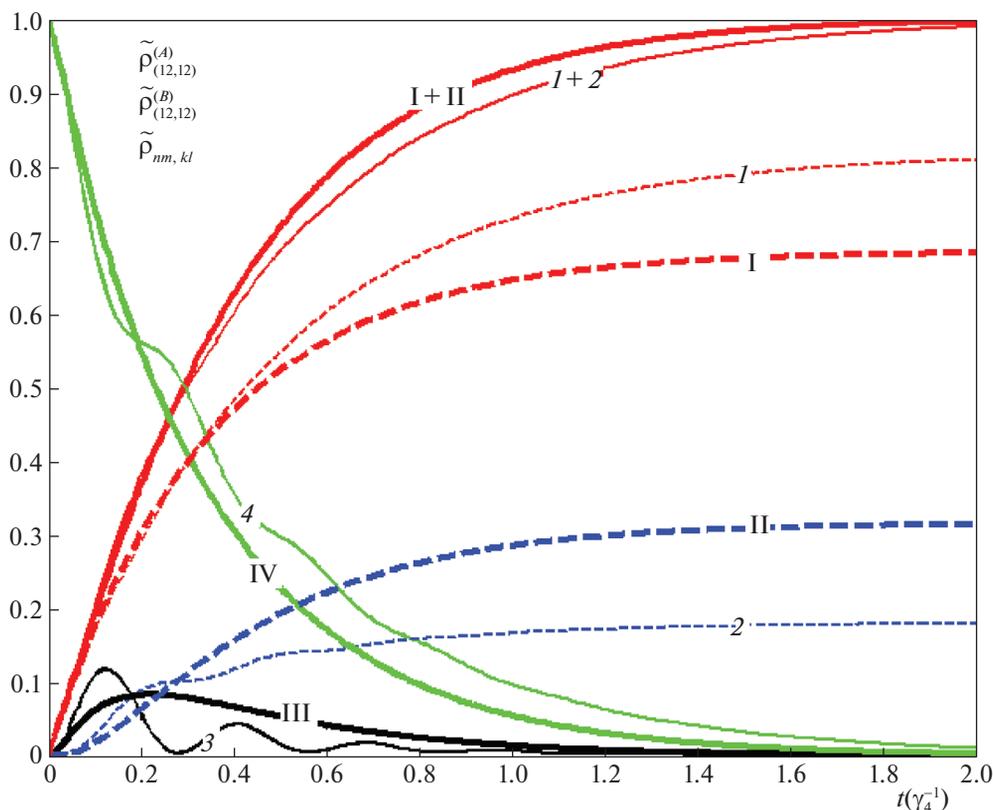


Рис. 5. Пример зависимости эффективности фотореакции от значений поперечной константы скорости распада когерентности возбужденных состояний молекул (обозначения см. текст).

уравнений ОУБ с $\gamma_{ph} = 30$, цифрой III – кривая, отображающая зависимость $\tilde{\rho}_{31,31}(t)$, а цифрой IV – зависимость $\tilde{\rho}_{42,42}(t)$. По оси абсцисс – время в единицах γ_4^{-1} .

В результате сравнения вида приведенных на рис. 5 утолщенных кривых с соответствующими тонкими кривыми, следует вывод, что в то время как система ОУБ отражает лишь сглаживание временных изменений динамики заселенности состояний молекулы реагента и молекулы продукта вследствие отмеченных их упругих соударений, система уравнений, учитывающая селективное заселение основных состояний молекул, отражает увеличение заселенности конечных основных состояний молекул продукта при соответствующем уменьшении заселенности основного состояния молекулы реагента, т.е. повышение эффективности рассматриваемой реакции при упругих соударениях молекул. Такой же вывод был сделан в результате проведения подобных вычислений для молекул с другими параметрами по сравнению с параметрами, принятыми для отмеченных выше молекул.

Систему уравнений для описания селективной динамики основных состояний многоуровневых

моделей молекул реагента и продукта вторичной фотореакции можно получить аналогичным разделением уравнения для динамики коллективного основного состояния этих молекул в системе соответствующих ОУБ на два уравнения для динамики заселенности основного состояния каждой из молекул.

Заметим, что полученные функции $\rho_{nm,kl}(t)$, $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$ не меняют вид, когда под состояниями молекул $|n\rangle$ ($n = 1-4$) подразумеваются соответствующие вибронные состояния при переобозначении, соответственно, матричных элементов операторов V и W с учетом зависимости их от координат ядер молекул, а также зависимости W от расстояния между молекулами. При выборе конкретных молекул, значения параметров γ_4 , γ_3 , Δ определяются по результатам регистрации интенсивности полос их флуоресценции, и зная взятые их значения, можно найти параметр w по результату измерения вторичного квантового выхода, используя его определение $F(\gamma_4, \gamma_3, \Delta, w)$. Для близко расположенных друг к другу молекул, величину w можно определять степенью перекрытия соответствующих виброн-

ных волновых функций молекулы реагента и молекулы продукта по [6].

Отметим, что для описания динамики заселенности состояний молекул при структурной изомеризации авторами монографии [6] предложена система кинетических уравнений, которые отражают замену пары возбужденных состояний молекул с одинаковыми значениями энергии единым “смешанным изомер-изомерным состоянием” (стр. 295 в [6]) с волновой функцией в виде суперпозиции волновых функций этих “резонансных” состояний с дополнительными, так подобранными множителями (зависящими от времени), что квадрат модуля этой суперпозиционной функции отражает квантовые биения “переходных изомер-изомерных состояний” (стр. 296 в [6]). В этих кинетических уравнениях учитывались распады возбужденных состояний молекул путем введения феноменологических констант их спонтанного экспоненциального затухания. Авторы работы [18] отмечают, что использование этих уравнений позволяет перейти к количественному описанию кинетики рассматриваемой реакции, которое невозможно было получить при применении общей теории фотохимических реакций, состояние которой отражено в монографиях и обзорах от 1987 г. до 2011 г. (приведен список из 17-ти наименований этих работ).

В многочисленных работах авторов [6] с соавторами, выполненных в 2004–2017 годы, при рассмотрении динамики распада отмеченного суперпозиционного состояния модельных – в том числе двухуровневых – молекул диенового ряда при превращении их в циклические изомеры, сделаны выводы, что результаты расчетов при использовании отмеченных выше кинетических уравнений качественно и количественно хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными. Например, в [19] приведены зависимости от времени заселенности резонансного состояния и основных состояний двухуровневых моделей взаимодействующих молекул: 2,3-диметил-бутadiен-1,3 и диметилциклобутен (рис. 3 в [19]). Вид этих зависимостей подобен виду функций $\rho_{nm,kl}(t)$, $\rho_{(12,12)}^{(A)}(t)$ и $\rho_{(12,12)}^{(B)}(t)$, приведенных на рис. 2 настоящей работы. Отметим также, что в [20] при использовании отмеченных кинетических уравнений с применением двухуровневых моделей (см. рис. 3 в [20] или рис. 8.13 на стр. 302 в [6]), приведен расчет зависимости квантового выхода фотопревращения молекулы *cis*-бутadiен в 1,3-циклобутен от величины константы их взаимодействия. Для параметров молекул – в принятых выше обозначениях – использовались следующие значения: $\gamma_4 \cong 2 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$, $\gamma_3 \cong 3 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$, $\Delta = 0$, $w \approx 10^{11} \text{ c}^{-1}$.

Как уже отмечено, в основу вывода системы кинетических уравнений в [6] положено представление об излучении парой молекул из “смешанного изомер-изомерного состояния” молекул с одинаковыми значениями энергии при феноменологическом отражении квантовых биений “переходных изомер-изомерных состояний”, в то время как модифицированная система ОУБ в настоящей работе получена на основе последовательного использования строгого решения уравнения Шредингера при описании динамики заселенности состояний системы из квантованного поля спонтанного излучения двух взаимодействующих между собой двухуровневых молекул. Таким образом, использованный при выводе этих систем уравнений формализм различается как в отношении принятия некоторых существенных аспектов физического смысла механизма рассматриваемой реакции, так и техники учета его особенностей. Поэтому представляет интерес провести сравнение результатов интерпретации экспериментальных данных относительно динамики какой-нибудь конкретной вторичной фотохимической реакции, которые получены при использовании каждой из этих систем уравнений. Как показал результат предварительного такого сравнения, оно требует специального отдельного рассмотрения, которое выходит за рамки постановки задачи, поставленной в настоящей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведен строгий вывод уравнений динамики заселенности состояний молекул реакционного комплекса бимолекулярной вторичной фотохимической реакции, которые в отличие от оптических уравнений Блоха, описывающих динамику заселенности коллективного основного состояния молекул комплекса, селективно описывают динамику заселенности молекулы реагента и молекулы продукта реакции. Приведенные примеры использования решений полученной системы уравнений и ее обобщения на случай учета, наряду с продольной, также и поперечной релаксации возбужденных состояний молекул, иллюстрируют преимущества применения полученных уравнений по сравнению с применением соответствующих оптических уравнений Блоха в отношении описания эффективности изучаемой вторичной фотореакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нильсен М., Чанг И. Квантовые вычисления и квантовая информация. М.: “МИР”, 2006. 822 с.
2. Esquivel R.O., Angulo J.C., Dehesa J.S. et al. Recent Advances Toward the Nascent Science of Quantum Information Chemistry in Information Theory: New Research; Deloumeaux, P., Gorzalka, J.D., Eds.; Nova Science Publishers, Inc., 2012; Chapter 8. p. 297.

3. *Molina-Espíritu M., Esquivel R.O., López-Rosa S.* // J. Chem. Theory Comput. 2015. V. 11. P. 5144.
4. *Maiolo T.A.C., Della Sala F., Martina L., Soliani G.* // Theor. Math. Phys. 2007. V. 152. P. 1146.
5. *Осадько И.С.* Селективная спектроскопия одиночных молекул. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. 320 с.
6. *Грибов Л.А., Баранов В.И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 2006. 474 с. 1. L. A., Gribov, V. I. Baranov. *Theory and methods of calculation of molecular processes: spectra, chemical transformations and molecular logic.* (Moscow: Komkniga, 2006) [in Russian].
7. *Кемпфер Ф.* Основные положения квантовой механики. М.: "МИР", 1967. 391 с.
8. *Plenio M.B., Knight P.L.* // Rev. Mod. Physics. 1998. V. 70. № 1. P. 101.
9. *Макомбер Дж.Д.* Динамика спектроскопических переходов. М.: Мир, 1979. 347 с.
10. *Das S., Agarwal G.S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2009. V. 42. P. 141003.
11. *Bashkirov E.K.* // Internal. J. of Theor. Physics. 2019. V. 58. P. 2346.
12. *Гайтлер В.* Квантовая теория излучения. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 491 с.
13. *Скалли М.О., Зубайри М.С.* Квантовая оптика. М.: "ФИЗМАТЛИТ", 2003. 504 с.
14. *Weiss U.* Quantum Dissipative Systems. World Scientific, Singapore. 2012. 448.
15. *Pokorny F., Zhang Chi, Higgins G. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. P. 080401.
16. *Башаров А.М., Манькин Э.А.* // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 1. С. 1.
17. *Морозов В.А.* // Тез. докл. 32 Симпозиума "Современная химическая физика" (Туапсе, 19–28 сентября 2020 г.) С. 147.
18. *Баранов В.И., Грибов Л.А., Михайлов И.В., Потешная Н.И.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. № 1. С. 49.
19. *Баранов В.И., Грибов Л.А., Дридгер В.Е. и др.* // Там же. 2009. Т. 43. № 6. С. 545.
20. *Баранов В.И., Грибов Л.А., Михайлов И.В.* // Там же. 2017. Т. 51. № 6. С. 472.