

СОДЕРЖАНИЕ

Том 95, номер 7, 2021

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Описание смешанных сеток n-связей в системе вода—этиленгликоль методами теории графов и симплексов делоне
Г. М. Агаян, Н. К. Балабаев, М. Н. Родникова 963
- Коэффициенты переноса тепла жидких сплавов системы Rb—Bi
А. Ш. Агажанов, Р. Н. Абдуллаев, Д. А. Самошкин, С. В. Станкус 971
- Фазовые равновесия и термодинамика сплавов системы Ni—Pt
В. Г. Кудин, Л. А. Романова, М. А. Шевченко, В. С. Судавицова 975
- Экспериментальное изучение высокотемпературной области системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — CaKPO_4 — CaNaPO_4
Н. К. Орлов, А. К. Киселева, П. А. Милькин, П. В. Евдокимов, В. И. Путляев, Yaxiong Liu 982
- Плавление и кристаллизация полиэтилена высокой плотности в смесях с органическими кислотами и кислотно-основными индикаторами после пластического деформирования под высоким давлением
В. А. Жорин, М.Р. Киселев 987
- Исследование жидкой системы этиленгликоль—диметилсульфоксид методом динамического рассеяния света
И. А. Солонина, Т. В. Лаптинская, М. Н. Родникова, Е. В. Широкова 994

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Предотвращение перехода горения метана во взрыв малыми примесями инертных газов
В. В. Азатян, В. М. Прокопенко, С. К. Абрамов 1002
- Фазообразование и свойства ионопроводящей керамики $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Ge}, \text{Mg})\text{O}_3$ - y, модифицированной Bi_2O_3
Г. М. Калева, Е. Д. Политова 1006
- Кинетика и механизм взаимодействия и трансальдимирования продуктов конденсации пиридоксаль гидрохлорида с L- α -, D- и β -аланинами
Ф. В. Пищугин, И. Т. Тулебердиев 1012

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Структурно-термодинамические характеристики малеиновой кислоты в водно-органических растворителях
Н. В. Тукумова, Н. В. Белова, Т. Р. Усачева, Чан Тхи Зьеу Тхуан 1018
- Термодинамика реакций комплексообразования ионов d-металлов с анионами глицина и глицилглицина в водно-органических растворителях
В. А. Исаева, В. А. Шарнин, К. В. Граждан, К. А. Кипятков 1027
- Рекуррентная аппроксимация температурной зависимости растворимости неорганических солей в воде
И. Г. Зенкевич 1036

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Квантово-химические расчеты электронных спектров поглощения некоторых антоцианидинов
В. И. Дейнека, Я. Ю. Кульченко 1051

Конструирование полного набора гомодесмических реакций
с использованием метода DEPTH-FIRST SEARCH

С. Л. Хурсан, А. С. Исмагилова, Ф. Т. Зиганишина, А. И. Ахметьянова

1059

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Газофазное окисление продуктов искрового плазменного спекания
ковалентно сшитых углеродных нанотрубок

*Е. В. Сулова, В. В. Епишев, С. В. Максимов, К. И. Маслаков,
О. Я. Исайкина, С. В. Савилов*

1068

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Молекулярно-слоевое осаждение и пиролиз пленок полиамида
на Si(111) с образованием β -SiC

Р. Р. Амашаев, И. М. Абдулагатов, М. Х. Рабаданов, А. И. Абдулагатов

1078

Адсорбция и каталитическая активность щелочной фосфатазы на поверхности галлуазита

Л. Ф. Атякшева, Т. И. Ибрагимзаде, И. А. Касьянов, А. Ю. Фастов, С. А. Фастов

1089

Закономерности поглощения CO₂ известковым сорбентом в проточном адсорбере

В. С. Деревщиков, Е. Д. Казакова, Ж. В. Веселовская, Д. А. Яценко, Д. В. Козлов

1095

Кристаллы *n*-кватерфенила: поверхностные свойства и зародышеобразование
в растворах и паровой фазе

*В. А. Постников, А. А. Кулишов, М. С. Лясникова, Г. А. Юрасик,
А. С. Степко, П. В. Лебедев-Степанов, О. В. Борщев*

1101

Исследование адсорбционных свойств поверхности кремнеземов
с привитыми комплексами малонатов переходных металлов

Е. А. Пахнutowa, Ю. Г. Слизов, Ж. В. Фаустова

1110

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Изменение энергии гиббса распределительной системы фракционирования
при разделении многокомпонентной смеси

В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

1118

Влияние толщины пленки поли(1-триметилсилил-1-пропина)
на хроматографические характеристики капиллярной колонки

Е. Ю. Яковлева, Ю. В. Патрушев

1124

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Сдвиговые напряжения при течении структурированных суспензий

А. И. Левинский

1131

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.4

ОПИСАНИЕ СМЕШАННЫХ СЕТОК Н-СВЯЗЕЙ
В СИСТЕМЕ ВОДА–ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ МЕТОДАМИ
ТЕОРИИ ГРАФОВ И СИМПЛЕКСОВ ДЕЛОНЕ

© 2021 г. Г. М. Агаян^a, Н. К. Балабаев^b, М. Н. Родникова^{c,*}

^a Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^b Российская академия наук, Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша, Москва, Россия

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

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

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.

После доработки 12.06.2020 г.

Принята к публикации 15.06.2020 г.

Методом молекулярной динамики (МД) получены координаты атомов в двойной системе вода–этиленгликоль (ЭГ), каждый из компонентов которой склонен к образованию пространственной сетки водородных связей. На основе МД-результатов смешанная сетка Н-связей указанной жидкой системы была описана методами теории графов и симплексов Делоне при 300 К во всем концентрационном интервале этиленгликоля в воде. Для двадцати одной концентрации ЭГ в водном растворе были получены траектории колебательно-усредненных за 0.1 пс V-структур, отстоящих друг от друга на 10 пс. В основу описания сеток был положен критерий Н-связи, полученный методом МД. Результаты описания сеток теорией графов показывают, что при 300 К почти все молекулы исследуемой системы образуют пространственную сетку Н-связей. Определено количество и характеристики водородных связей, составляющих сетку. Полученная картина подтверждена и расширена исследованием симплексов Делоне.

Ключевые слова: водородные связи, метод молекулярной динамики, система вода–этиленгликоль, методы теории графов и симплексов Делоне

DOI: 10.31857/S0044453721070025

Этиленгликоль (ЭГ) и его водные растворы широко применяются в разных областях технологии, химии и биологии, например, как охлаждающая жидкость, антифриз, противогололедный агент в газопроводах, а также в синтезе полимеров и фармацевтических препаратов [1]. Его молекула, в состав которой входят две гидроксильные группы и две группы $-\text{CH}_2-$, обладает достаточной гибкостью для существования в 27-и различных конформациях, из которых 10 достаточно устойчивы [1]. Нас будут интересовать два типа гош-конформеров, характерных для жидкого ЭГ – это tGg' и gGg' представленные на рис. 1 (схема из [1]).

Отметим, что конформер tGg' наиболее распространенный в жидком чистом ЭГ, способен давать слабую водородную связь $\text{CH}\cdots\text{O}$ (гиперконъюгация), что ставит под сомнение образование внутримолекулярной Н-связи в tGg' конформере ЭГ [2]. Межмолекулярные связи в ЭГ, образованные сильными связями $\text{OH}\cdots\text{O}$, дают пространственную сетку Н-связей в чистом ЭГ [3]. А конформер gGg', характерный для конфор-

мации ЭГ в водных растворах, не образует слабых $\text{CH}\cdots\text{O}$ -связей и способен давать, кроме межмолекулярных, и внутримолекулярные $\text{OH}\cdots\text{H}$ -связи, и до определенной концентрации ЭГ вписываться в сетку Н-связей воды [3–5]. Таким образом, обе конформации ЭГ tGg' и gGg' при разных отношениях к внутримолекулярной Н-связи в молекуле ЭГ, дают достаточно сильные межмолекулярные Н-связи $\text{OH}\cdots\text{H}$, образующие пространственную сетку водородных связей в жидком ЭГ [1, 6].

Следует отметить, что Н-сетки и в воде и в ЭГ образованы одинаковыми группами $\text{OH}\cdots\text{O}$, поэтому получить смешанные сетки в водных растворах ЭГ казалось бы легко. ЭГ смешивается с водой во всех соотношениях во всем концентрационном интервале жидкой фазы. Энтальпия смешения отрицательна при всех концентрациях ЭГ [7].

Получение же фазовой диаграммы системы H_2O –ЭГ представляло большие трудности. В большинстве случаев получали эвтектическую диаграмму с эвтектикой при соотношении ком-

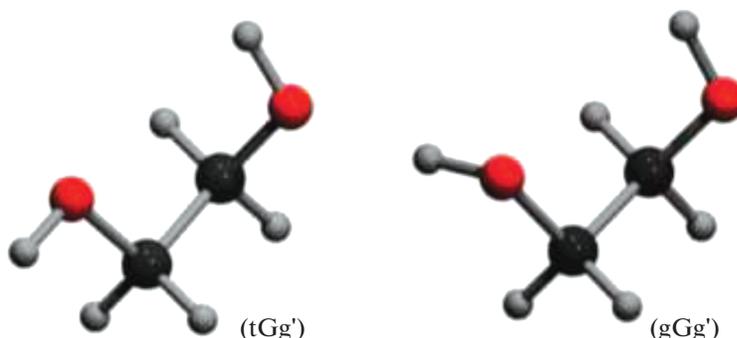


Рис. 1. Характерные гош-конформеры ЭГ.

понентов 1 : 1 [8–10]. Только путем значительных усилий удалось получить фазовую диаграмму системы H_2O –ЭГ с образованием моногидрата ЭГ· H_2O при 230.4 К и две эвтектики при 28 мол. % ЭГ (231.1 К) и 55.5 мол. % (229.7 К) [4] и вырастить и охарактеризовать монокристалл ЭГ· H_2O [11, 1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые свойства и состояние системы H_2O –ЭГ были исследованы методами ДСК, LAXS-рентгеновским рассеянием и малоугловым рассеянием нейтронов (SANS) в работе [12, 13]. Было показано, что в интервале концентраций 0.3–0.5 мол. доли ЭГ растворы сохраняются в переохлажденном состоянии до ~140 К, в диапазоне 0.6–0.8 мол. доли ЭГ они стеклуются, а от 0 до 0.3 мол. доли ЭГ и от 0.9 до 1 мол. доли ЭГ-растворы кристаллизуются. Зона от 33 до 71 мол. % ЭГ рассматривается как метастабильная фаза. Результаты этих работ согласуются с данными работы [4].

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворителей

Характеристики	H_2O	ЭГ
M	18	62
μ, D	1.83	2.88
DN_{SbCl_5}	18	18.5
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	0	–12.9
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	100	197
$\Delta T_{\text{перех}}$	40	21
$\rho(25^\circ\text{C}) \times 10^3, \text{кг/м}^3$	0.99707	1.113
$\eta(25^\circ\text{C}) \times 10^{-3}, \text{Па с}$	0.8903	16.16
$\beta_T \times 10^{-11}, \text{Па}^{-1}$	45.28	37.4
$\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}, \text{кал}/(\text{моль К})$	28.2	25.5

Обозначения: $\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$ – постоянная Трутона.

В таблице 1 представлены основные физико-химические свойства компонентов двойной системы H_2O и ЭГ [14, 15].

Обращает на себя внимание разница в плотности и огромная разница в вязкости H_2O и ЭГ, меньшая сжимаемость и большая упругость ЭГ, чем у воды. Характеристики Н-связей в H_2O и в ЭГ близки между собой.

Анализ литературных данных по свойствам системы вода–ЭГ показывает сложный характер этой системы с сильно меняющейся вязкостью и подвижностью частиц, со сложностью описания смешанной сетки Н-связей в зависимости от концентрации ЭГ в системе [16–18]. Поэтому для описания смешанных пространственных сеток мы выбрали топологические методы – теорию графов [19] и построение симплексов Делоне [20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для описания и исследования жидких растворов воды и этиленгликоля использовались рассчитанные методом молекулярной динамики траектории колебательно-усредненных по интервалам 0.1 пс координат атомов (V -структур) при температуре 300 К, записанных через 10 пс. Усреднение координат атомов необходимо, чтобы выделить “собственные” структуры жидкости, убрав из рассмотрения локальные межатомные колебания [21–24].

Время усреднения 10^{-13} с отвечает временам валентных колебаний и больше времени энергетически невыгодных сближений атомов при тепловых столкновениях.

Моделировались смеси этиленгликоля с водой в различной мольной концентрации компонент при температуре 300 К и давлении 1 атм в условиях NPT-ансамбля. В каждой системе в прямоугольной расчетной ячейке с периодическими граничными условиями было ровно 1000 молекул, но в различном соотношении числа молекул ЭГ и молекул H_2O . Для каждой мольной концен-

трации раствора были проведены расчеты для восьми независимых вариантов, различающихся начальными конфигурациями и случайными взаимодействиями с виртуальными частицами столкновительного термостата. Методика расчета описана в [25–28]. Для воды использовалась гибкая модель ТРЗР [29]. Используемые параметры взаимодействия хорошо воспроизводят плотности смесей во всем диапазоне концентраций (рис. 2).

Время релаксации систем до выхода на стационарный режим составляло не менее 200 пс. Продуктивные траектории рассчитывались до 3 нс и более с шагом 1 фс.

Анализировались водные растворы, содержащие от 0 до 100 мол. % этиленгликоля. Конкретно: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 100 мол. % ЭГ. Все расчеты, приведенные в работе, проводились с V-структурами отстоящими друг от друга вдоль траектории на 60 пс. Всего для каждой концентрации рассматривалось 50 структур.

В основе исследования сеток водородных связей в растворах лежит критерий водородной связи (как межмолекулярной, так и внутримолекулярной). Он был определен из полученных методом молекулярной динамики функций радиального распределения. Наличие водородной связи регистрировалось, если расстояние между кислородами двух гидроксильных групп не превышало 3.5 Å, а расстояние между кислородом одной из гидроксильных групп и протоном другой гидроксильной группы не превышало 2.5 Å.

Свойства сеток, полученных на основе критерия водородной связи, в работе исследовались методами теории графов. Напомним некоторые понятия теории графов, необходимые в дальнейшем [19]. Будем считать молекулы веществ вершинами графов, а водородные связи между молекулами — неориентированными ребрами графа. Последовательность ребер, при которой конец одного ребра является началом другого, называется цепью. Граф называется связным, если для каждой пары вершин существует цепь, которая их соединяет. Компонент связности графа — подграф, в котором для любой пары вершин, существует связывающая их цепь. Основным параметром, оценивающим сетку водородных связей внутри структуры, является размер максимального компонента связности графа, содержащий наибольшее число его вершин. Он описывается матрицей смежности. Наиболее полную информацию о сетке водородных связей содержит матрица смежности для V-структур, построенная с использованием критерия водородной связи. Это квадратная матрица, у которой число строк и столбцов равно числу вершин графа (числу молекул в системе). Элемент матрицы смежности с

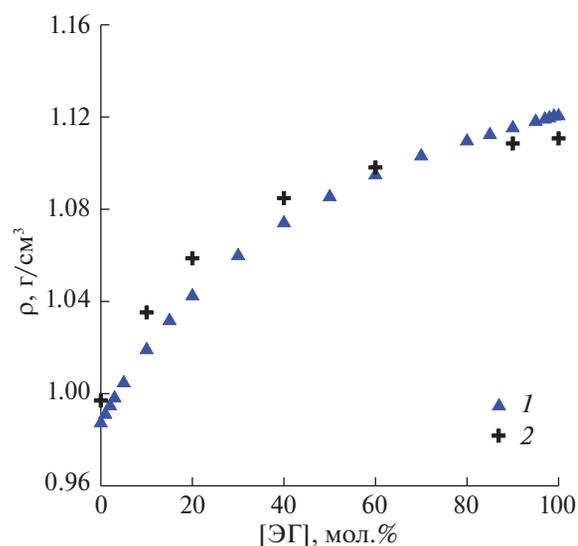


Рис. 2. Плотность смеси ЭГ с водой в зависимости от мольной концентрации ЭГ; 1 — результаты наших расчетов, 2 — экспериментальные данные [30].

индексом (i, j) содержит 1, если i молекула связана с j молекулой водородной связью, и 0, если молекулы не связаны. Единицы в матрице могут быть заменены на некоторый положительный коэффициент, который выражает то или иное свойство этого ребра в графе.

Первой задачей, которая стояла перед нами в этом исследовании, являлась проверка гипотезы о том, что все молекулы веществ для всех концентраций образуют единую сетку водородных связей. Эта гипотеза подтвердилась. Были получены средние значения числа связанных компонентов в 1 структуре для каждой концентрации, а также их минимальное и максимальное значение. Число связанных компонентов в одной структуре колебалось между 1 и 2, а размер максимального связанного компонента в 1 структуре — между 1000 и 999.

Полученные данные позволяют утверждать, что при рассматриваемой температуре 300 К, практически все молекулы в растворах для всех концентраций образуют трехмерную сетку водородных связей. Максимум одна молекула в растворе может не входить в эту сетку. Единственное исключение из этого правила — это 50 мол. %-ная концентрация этиленгликоля (размер максимального связанного компонента 998), в которой две молекулы в одной из структур образовали отдельный связный компонент. Для нахождения компонентов связности графа рассматриваемых систем был использован алгоритм Тарьяна [25]. Результатом его работы является количество компонентов связности в графе, их размер, а также список вершин с указанием их принадлежности к тому или другому компоненту связности.

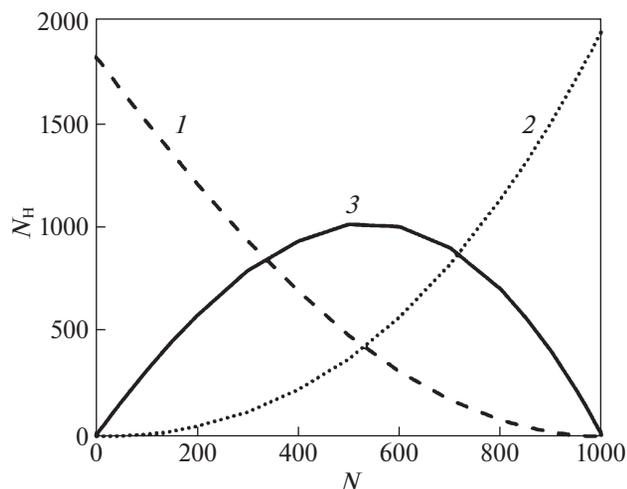


Рис. 3. Среднее количество водородных связей в структуре (N_H), связывающих различные пары молекул в зависимости от числа молекул воды в модели (N): количество пар молекул этиленгликоля – 1, количество пар молекул воды – 2, количество водородных связей между молекулами воды и этиленгликоля – 3.

Приведем некоторые полученные результаты. Среднее количество пар молекул в 1 структуре, связанных хотя бы одной водородной связью, увеличивается практически линейно с увеличением воды в смеси. В чистом этиленгликоле эта величина составляет 1811 пар, а в чистой воде – 1939 пар. Суммарное увеличение составляет примерно 7%. На рис. 3 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул этиленгликоля изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды – линией, состоящей из точек, сплошная линия – это количество водородных связей между молекулами воды и этиленгликоля.

Из рис. 3 видно, что максимум водородных связей между разными молекулами несколько смещен в сторону большей, чем 50% концентрации воды. Также этот рисунок дает возможность утверждать, что примерно в диапазоне 30–70% концентрации воды преобладают смешанные водородные связи между молекулами этиленгликоля и воды.

Критерий водородной связи позволяет подсчитать количество молекул этиленгликоля, имеющих внутримолекулярную водородную связь. Количество таких молекул возрастает с ростом концентрации этиленгликоля. На рис. 4 приведен график среднего значения относительной частоты появления молекул с внутримолекулярной водородной связью. Черными треугольниками сверху и снизу графика отмечены минимальное и максимальное значение этого параметра, что позволяет оценить диапазон его изменения относительно среднего значения. Эта величина также с

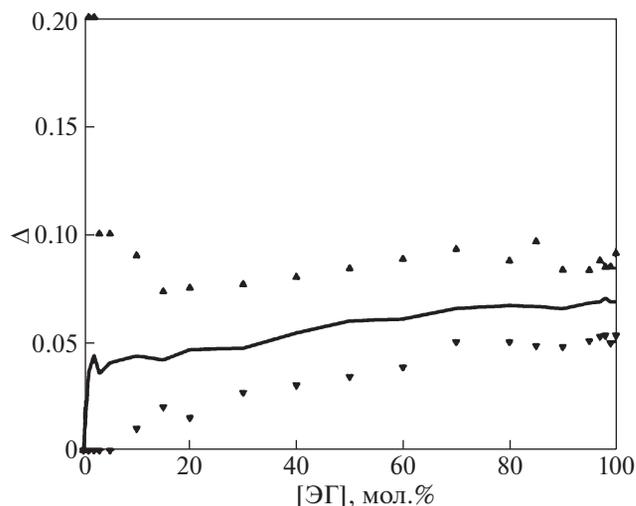


Рис. 4. Среднее значение и диапазон изменения относительной частоты появления молекул этиленгликоля с внутримолекулярной водородной связью (Δ); точки – минимальное и максимальное значение Δ .

ростом количества молекул этиленгликоля растет со значения примерно в 4% до 7%. Это означает, что число гош-конформеров торсионного угла $O-C-C-O$ возрастает с ростом мольной концентрации этиленгликоля.

Перейдем к рассмотрению ближайшего окружения каждой молекулы в растворе. Наиболее точным методом, позволяющим определить какие молекулы в данный момент времени находятся в непосредственной близости с выбранной молекулой, является построение сетки Делоне, в узлах которой находятся молекулы рассматриваемых жидкостей.

В настоящей работе рассматриваются точки в пространстве, соответствующие координатам центра масс молекул. Для этой трехмерной системы точек строится триангуляция Делоне и соответствующее ей разбиение пространства на многогранники Вороного (с учетом периодических граничных условий!).

Многогранники Вороного разбивают все пространство на области, в каждой из которых расстояние от любой ее точки до расположенной в ее центре молекулы меньше, чем до любой другой. Это позволяет разбить весь объем рассматриваемой жидкости на локальные объемы, относящиеся к каждой молекуле. Симплексы Делоне (в трехмерном пространстве тетраэдры), напротив, характеризуют межмолекулярное пространство, поскольку сферы, проведенные через вершины этих тетраэдров, не содержат никаких молекул [20].

Рассмотрим произвольную молекулу в структуре. Построение триангуляции Делоне в конкретный момент времени позволяет выделить все молекулы в ее ближайшем окружении и дает воз-

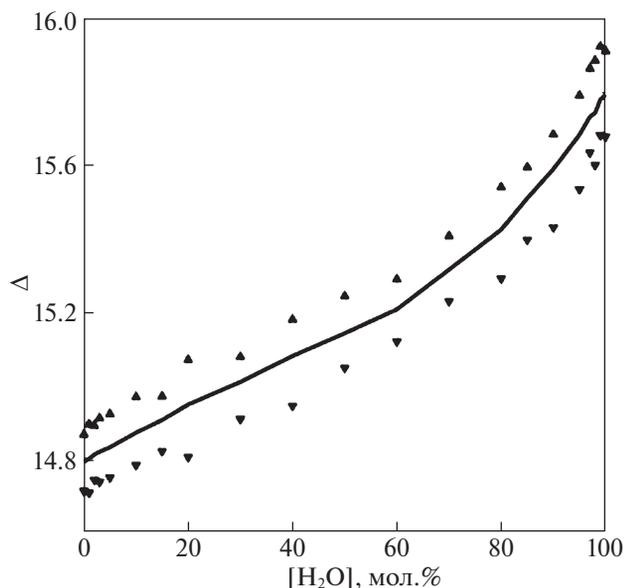


Рис. 5. Среднее значение и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне.

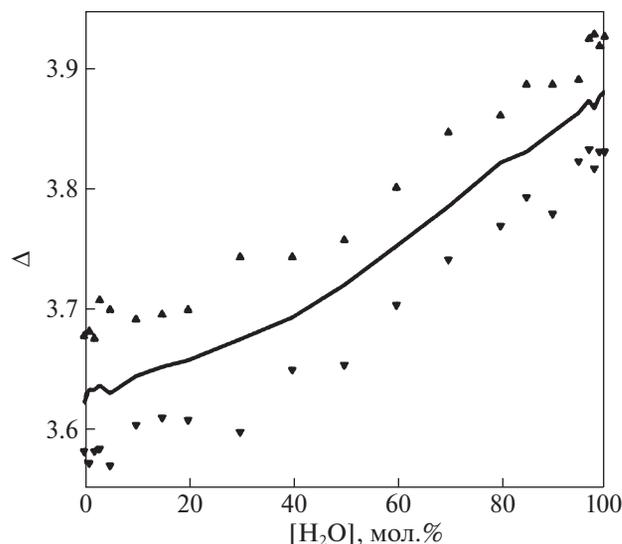


Рис. 6. Среднее значение и диапазон изменения количества водородных связей у одной молекулы.

возможность построить матрицу смежности для такой сетки. Сравнение свойств сетки, построенной на основе критерия водородной связи, и сетки, построенной на основе триангуляции Делоне, является предметом исследования.

На рис. 5 представлено среднее значение (сплошная линия) и диапазон изменения количества соседей у произвольной молекулы на сетке Делоне. При этом практически всегда две молекулы, связанные водородной связью, являлись соседями на сетке Делоне. В каждой структуре максимум один раз это свойство оказывалось невыполненным. Это соответствует очень редко встречающемуся расположению молекул, когда их центры оказывались достаточно далеко друг от друга, в то время как атом водорода одной из них и атом кислорода другой располагались так, что критерий водородной связи был выполнен.

Из рисунка видно, что количество соседей в чистом этиленгликоле равно примерно 14.8, при увеличении количества добавленной воды этот показатель растет и становится равным примерно 15.8. Таким образом, в окружении одной молекулы в среднем добавляется лишь один сосед. Что удивительно, поскольку молекула воды практически в три раза меньше молекулы этиленгликоля.

Если посмотреть на среднее значение количества водородных связей у одной молекулы (рис. 6), то рост составляет 0.25, с 3.63 в чистом этиленгликоле до 3.88 в чистой воде.

После рассмотрения соседей у одной молекулы в структуре без уточнения, какая это молекула: воды или этиленгликоля, интересно посмотреть эти характеристики отдельно для каждого вида молекул. На рис. 7 приведены графики среднего

количества соседей у молекулы этиленгликоля на сетке Делоне (сплошная линия), имеющих с ней водородную связь — (линия из точек), пунктирная линия — это соседи на сетке Делоне, не имеющие с выделенной молекулой этиленгликоля водородной связи.

Обращает на себя внимание среднее количество соседей у молекулы ЭГ на сетке Делоне, которое возрастает на 5.6 единицы при увеличении количества молекул воды в растворе. Похожие зависимости имеют место и для среднего количества соседей у молекулы воды, которое возрастает с величины в 12.2 при концентрации воды в 1%, до 15.8 в чистой воде, что почти в 2 раза меньше, чем для молекулы этиленгликоля. Среднее количество водородных связей у молекулы этиленгликоля увеличивается примерно в полтора раза больше, чем для молекулы воды.

50 структур, по которым мы вычисляли все характеристики окружения молекул, выбирались из траектории с интервалом в 60 пс. Таким образом, общее время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Общее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы, говорит о подвижности молекул в растворе. На рис. 8 приведены графики среднего количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек), являлись ее соседями на сетке Делоне, но не имели с ней водородных связей (пунктирная линия).

Общее увеличение количества различных молекул, имевших водородную связь с данной молекулой при изменении мольной концентрации воды, увеличилось примерно в 6 раз. При этом об-

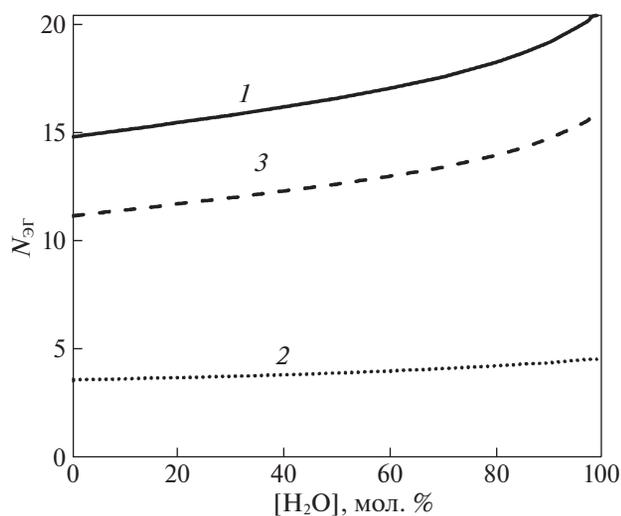


Рис. 7. Среднее количество соседей у молекулы этиленгликоля на сетке Делоне – 1; соседи, имеющие с ней водородную связь – 2; соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи – 3.

щее число молекул, которые на сетке Делоне были в числе соседей данной молекулы, в течение 3 нс увеличилось в 10 раз. Отметим также, что все три графика имеют излом в точке, где мольная концентрация воды в растворе составляет $\sim 30\%$.

Рассмотрим аналогичные показатели для молекулы этиленгликоля: рис. 9.

Такой же излом, как на предыдущем рисунке, также наблюдается и на этом рисунке. Общее количество различных молекул, которые были соседями молекулы этиленгликоля, увеличилось более, чем в 10 раз.

Аналогичные графики для молекулы воды очень похожи на приведенные на рис. 8 зависимости, с той лишь разницей, что при минимальной концентрации в 1% воды количество соседей у молекулы воды на сетке Делоне равно 73.8, а количество молекул, образывавших с ней водородную связь равно 34.2. Для молекул этиленгликоля соответствующие значения равны 55.8 и 26.2.

Изломы на концентрационных зависимостях, представленные на рис. 8 и 9, а также, аналогичный и для молекулы воды, происходит при одной и той же концентрации, отвечающей соотношению компонентов 2ЭГ : H_2O . Это подтверждается и рис. 3. Вероятно, это точка перехода от сетки ЭГ с вкрапленными в нее молекулами воды к смешанной сетке Н-связей, определившей, так называемую “метастабильную” область [4, 12].

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водородной связи, интересным является такой показате-

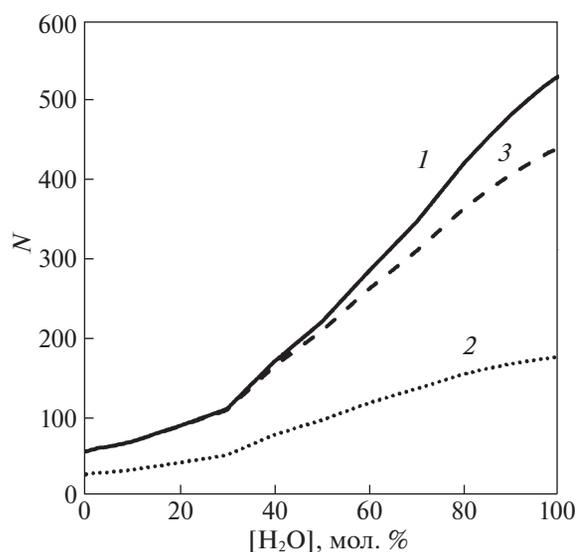


Рис. 8. Среднее количество различных молекул в течение 3 нс моделирования, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (1); имели с ней водородную связь – (2); являлись ее соседями на сетке Делоне, но не имели с ней водородных связей (3).

тель, как частота появления этой связи среди рассмотренных нами 50 структур вдоль траектории. На рис. 10 изображено среднее значение этого показателя в виде сплошной линии. Маленькие треугольники, как и прежде, отображают максимальное значение частоты появления водородной связи.

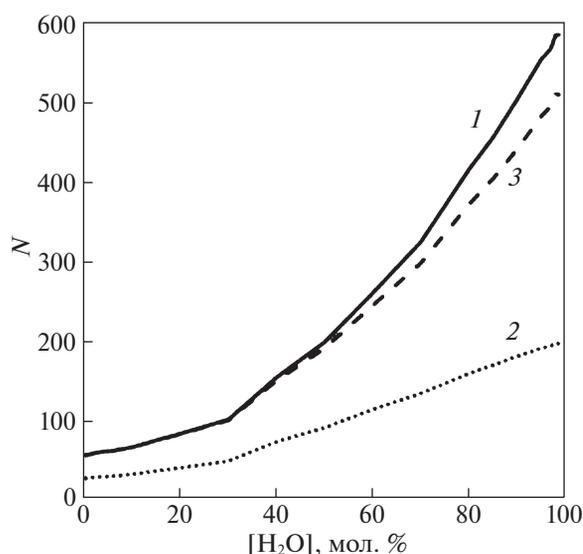


Рис. 9. Среднее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы этиленгликоля на сетке Делоне (1); имели с ней водородную связь – (2); соседи на сетке Делоне, не имевшие с выделенной молекулой этиленгликоля водородной связи – 3.

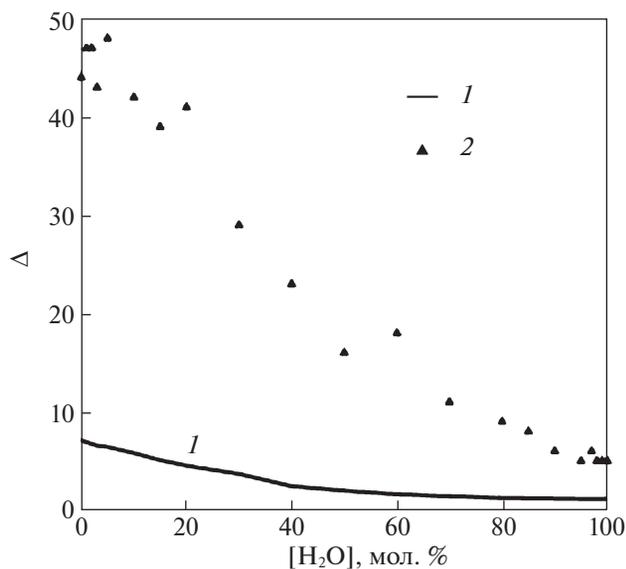


Рис. 10. Среднее значение частоты появления водородной связи среди рассмотренных 50 структур — 1, максимальное значение показателя — 2.

Видно, что в чистом этиленгликоле и в растворе, содержащем меньше 30% воды, имеются водородные связи, которые встречаются практически во всех структурах. При этом, рассмотренные структуры охватывают временной диапазон в 3 нс. Такие долгоживущие водородные связи если и разрываются, то не более, чем на 60 пс, а затем восстанавливаются снова. Однако, таких водородных связей немного, поскольку среднее значение частоты не превосходит 8. Аналогичный показатель рассмотрен и для соседних на сетке Делоне молекул (рис. 11).

Если рассмотреть на этом рисунке максимальное значение частоты соседства, то видно, что вплоть до 40% содержания воды в растворе есть пары молекул, которые оказывались соседними во всех рассмотренных структурах.

В работе [28] мы оценивали времена жизни водородной связи чистых веществ воды и этиленгликоля на примере V-структур, рассчитанных методом молекулярной динамики при близкой температуре в 293 К. Однако, эти траектории были гораздо менее продолжительными во времени, чем те, которые мы рассматриваем в настоящей статье. А именно, траектории для воды были длительностью менее 500 пс, а для этиленгликоля — менее 1.2 нс. Соответствующие максимальные времена жизни составляли для воды 75 пс, а для этиленгликоля — 1168 пс. Анализ траекторий, полученный в настоящей статье с помощью триангуляции Делоне, позволяет утверждать, что молекулы, которые оказались связанными водородной связью, после того как эта связь нарушается,

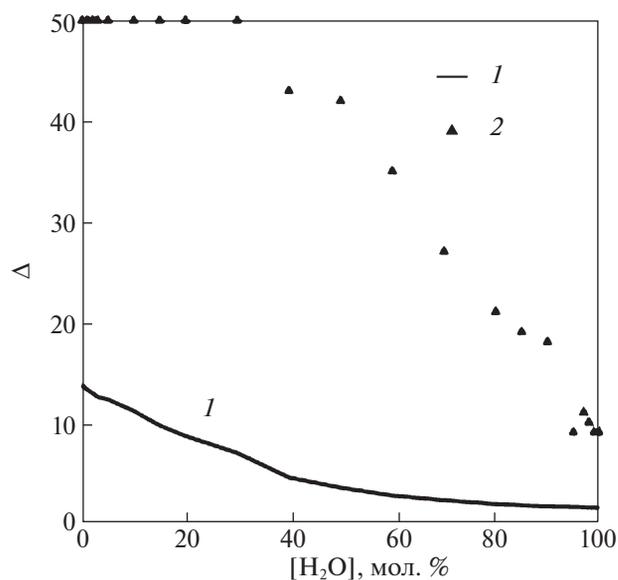


Рис. 11. Среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур — 1, максимальное значение показателя — 2.

еще очень долгое время находятся рядом, по соседству и могут вновь и не один раз образовать водородную связь.

ВЫВОДЫ

1. Методами молекулярной динамики, теории графов и симплексов Делоне исследована система H_2O –ЭГ при 300 К.

2. Методами теории графов показано, что во всем концентрационном интервале этой системы все молекулы связаны в смешанную пространственную сетку водородных связей.

3. Получены следующие характеристики сеток: а) среднее значение количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, б) среднее количество Н-связей в структуре, связывающих различные пары молекул, в) среднее значение количества молекул ЭГ, имеющих внутримолекулярную водородную связь, г) среднее значение относительной частоты появления молекул ЭГ с внутримолекулярной Н-связью. Максимальные и минимальные значения указанных величин.

4. На концентрационных зависимостях описанных свойств выделяется область 30–70 мол. % ЭГ, связанная с максимальным количеством смешанных Н-связей ЭГ– H_2O и ограниченная концентрационными зависимостями Н-связей H_2O – H_2O и ЭГ–ЭГ (см. рис. 3). В литературе [12] эта область называется метастабильной и дает сильное переохлаждение жидкой фазы, объясняемое

устойчивостью смешанной сетки, образованной водородными связями ЭГ–H₂O.

5. Симплексы Делоне характеризуют межмолекулярное пространство в системе H₂O–ЭГ и позволяют выделить ближайшее окружение молекулы. Получены следующие характеристики: а) среднее значение количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне, б) среднее значение водородных связей у одной молекулы, в) среднее значение количества соседей у одной молекулы, не связанных с нею Н-связью и отдельно эти характеристики для молекулы ЭГ и молекулы H₂O. Максимальные и минимальные значения этих величин.

6. Интересно, что концентрационные зависимости этих величин на сетке Делоне повторяют особенности, полученные теорией графов. Выделяется та же концентрационная область – область, где превалирует Н-связь ЭГ–H₂O (рис. 3).

Основные расчеты были проведены на суперкомпьютерах в МСЦ РАН и ИПМ имени М.В. Келдыша РАН.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00215.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fortes A.D., Suard E. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 234501.
2. Klein R.A. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 13931.
3. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
4. Cordray D.R., Kaplan L., Woyciesjes P.M., Kozak T. // Fluid Phase Equilibria 1996. V. 117. P. 146.
5. Kaiser A., Ritter M., Nazmutdinov R., Probst M. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 10515.
6. Родникова М.Н., Соловей А.Б., Солонина И.А. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 2. С. 297.
7. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей Л.: Химия, 1970.
8. Ross H.K. // Ind. Eng. Chem. 1954. V. 46. P. 601.
9. Spangler J.A., Davies E.C.H. // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1943. V. 15. P. 96.
10. Conrad F.H., Hiil E.F., Ballman E.A. // Ind. Eng. Chem. 1930. V. 32. P. 542.
11. Boese R., Weiss H. // Acta Crystallogr. 1998. V. 54. № 6. P. 24.
12. Matsugami M., Takamuku T., Otomo T., Yamaguchi T. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 12372.
13. Takamuku T., Tsutsumi Y., Matsugami M., Yamaguchi T. // J. Phys. Chem. B. V. 112. P. 13300.
14. Родникова М.Н., Самигуллин Ф.М., Солонина И.А., Сироткин Д.А. // Журн. структур. химии 2014. Т. 55. № 2. С. 276.
15. Лобышев В.И., Калинин Л.П. Изотопные эффекты D₂O в биологических системах. М.: Наука, 1978.
16. Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M. // Fluid Phase Equilibria 2013. V. 344. P. 125.
17. Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M. // Fluid Phase Equilibria 2013. V. 354. P. 133.
18. Kaiser A., Ritter M., Nazmutdinov R., Probst M. // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 19515.
19. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1968.
20. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: СО РАН, 2000.
21. Фишер И.З. Статистическая теория жидкости. М.: Физ. мат. лит., 1961.
22. Hirata F., Rosski P. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 6867.
23. Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н. // Расплавы. 1987. Т. 1. С. 71.
24. Маленков Г.Г., Франк-Каменецкий М.М., Грицов А.Г. // Журн. структур. химии. 1997. Т. 28. С. 81.
25. Tarjan R.E. // SIAM J. Comput. 1972. V. 1. № 2. P. 146.
26. Белащенко Д.К., Родникова М.Н., Балабаев Н.К., Солонина И.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1171.
27. Белащенко Д.К., Родникова М.Н., Балабаев Н.К., Солонина И.А. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 1. С. 72.
28. Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K. // J. Mol. Liquids. 2019. V. 283. P. 374.
29. Jorgensen W.L. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
30. Sun T., Teja A.S. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 198.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.223:669.765'885

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА
ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Rb–Bi

© 2021 г. А. Ш. Агажанов^{а,*}, Р. Н. Абдуллаев^а, Д. А. Самошкин^а, С. В. Станкус^а

^а Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе,
Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: scousekz@gmail.com

Поступила в редакцию 02.08.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 23.10.2020 г.

Методом лазерной вспышки исследованы теплопроводность и температуропроводность жидких сплавов системы рубидий–висмут с содержанием Bi 27.0, 50.0 и 66.7 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 К. Получены аппроксимационные уравнения изученных свойств. Анализ температурных и концентрационных зависимостей тепло- и температуропроводности свидетельствуют о наличии в расплавах Rb–Bi ионных комплексов, распадающихся с ростом температуры

Ключевые слова: система Rb–Bi, теплопроводность, температуропроводность, расплав, ионные комплексы, метод лазерной вспышки

DOI: 10.31857/S0044453721070037

Жидкие сплавы “щелочной металл–висмут” относятся к системам, в которых помимо металлического характера межатомного взаимодействия в той или иной степени проявляется тенденция к образованию ионной связи [1, 2]. Концентрационные зависимости некоторых термодинамических свойств таких жидких систем (молярный объем, коэффициент теплового расширения, энтропия смешения, свободная энергия Гиббса и пр.) демонстрируют сильные отклонения от законов идеального раствора в интервале 25–40 ат. % Bi [3–5]. В этой же области наблюдаются острые пики или широкие максимумы на концентрационной зависимости электросопротивления [6, 7]. Согласно современным представлениям эти эффекты обусловлены наличием ассоциированных ионных комплексов в расплавах [1, 2]. Концентрация таких комплексов достигает максимума при определенных стехиометрических составах. Для материаловедения и развития теоретических представлений об ионных структурах в подобных жидких системах требуется достоверная экспериментальная информация по теплофизическим и, в том числе, транспортным свойствам этих сплавов.

В настоящей работе приведены результаты измерений теплопроводности (λ) и температуропроводности (a) жидких сплавов системы Rb–Bi с содержанием висмута $X_{Bi} = 27.0, 50.0$ и 66.7 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до $T_{max} = 1173$ К. По полученным данным построены

концентрационные зависимости тепло- и температуропроводности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения теплопроводности жидких сплавов Rb–Bi проводились методом лазерной вспышки с использованием герметичных ампул из нержавеющей стали марки 12X18H10T, в которых толщина зондируемого слоя расплавов составляла 2.4–2.6 мм. Описание методики измерений λ жидких образцов и расчетной модели подробно изложены в предыдущих наших работах [8, 9]. Исходными компонентами для сплавов являлись рубидий и висмут с чистотой 99.94 и 99.98 мас. % соответственно. Операции по приготовлению сплавов, включая взвешивание компонентов Rb и Bi на электронных весах, заполнение и герметизация ампул электродуговой сваркой, проводились в атмосфере высокочистого аргона (99.992 об. %) внутри перчаточного бокса. Фактическое содержание Bi в исследуемых сплавах определялось весовым методом и составляло $26.98 \pm 0.04, 49.99 \pm 0.02$ и 66.69 ± 0.07 ат. %.

Эксперименты выполнялись на автоматизированной установке LFA 427 фирмы NETZSCH. Перед началом измерений ампулу с образцом выдерживали в течение часа при максимальной температуре опыта T_{max} . Проведенные оценки с использованием данных о коэффициентах взаимной диффузии в расплавах рубидий–висмут [10]

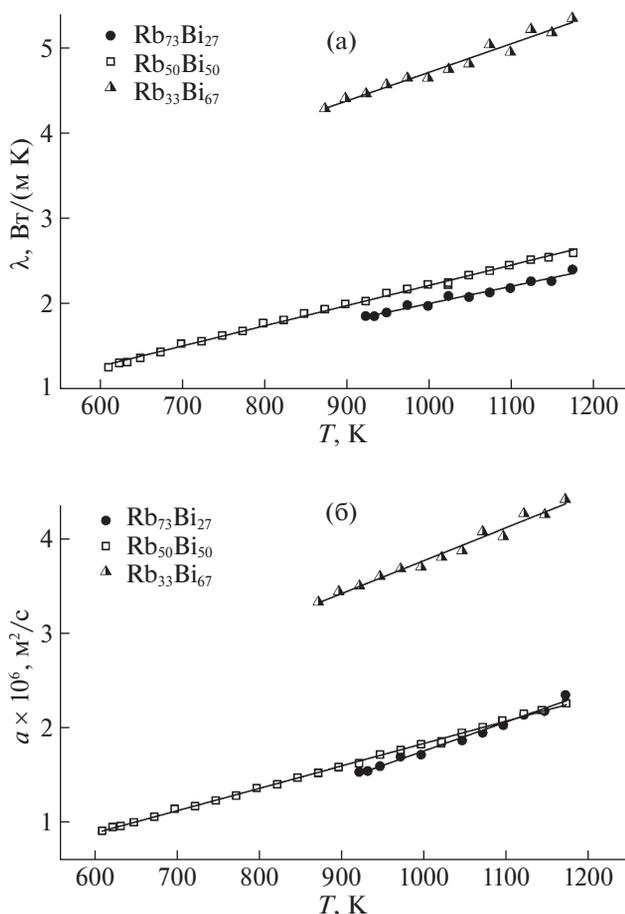


Рис. 1. Результаты по тепло- (а) и температуропроводности (б) жидких сплавов системы Rb–Bi. Черная сплошная линия – уравнение (1).

показали, что этого времени достаточно для получения практически однородного по составу образца. Быстрой гомогенизации расплавов способствует интенсивное химическое взаимодействие между жидким висмутом и рубидием, ведущее как к значительному увеличению коэффициента взаимной диффузии [10], так и к эффекту “химического сжатия” [3]. Измерения проводились в режиме охлаждения от T_{\max} до твердого состояния в атмосфере аргона. Согласно фазовой диаграмме системы Rb–Bi [11] и экспериментальным исследованиям термических свойств этой системы [4] составы $X_{\text{Bi}} = 27.0, 50.0$ и 66.7 ат. % являются интерметаллическими соединениями, и потому после первой гомогенизации сплавов при последующих экспериментах образцы являлись однородными по составу. Давление аргона внутри ампулы при T_{\max} не превышало 4 бара. Воспроизводимость результатов в различных термических циклах подтвердила химическую инертность стали 12X18H10T к жидким сплавам Rb–Bi.

При обработке первичных данных решалось двумерное уравнение теплопроводности для реальной геометрии измерительной ампулы [8] с привлечением численных данных по теплофизическим свойствам материала ампулы, а также плотности (ρ) и теплоемкости (C_p) сплавов. Теплопроводность расплава являлась варьируемым параметром и определялась сопоставлением расчетной и экспериментальной термограмм разогрева поверхности ампулы с учетом всех ее тепловых потерь в окружающую среду. Данные по ρ и C_p сплавов Rb–Bi получены методом просвечивания образца узким пучком гамма-излучения [4] и массивного калориметра смешения [12] с неопределенностями 0.4 и 0.4–0.7% соответственно. Изменение толщины слоя расплава учитывалось по тепловому расширению материала ампулы. Масса и размеры ампул контролировались до и после экспериментов. Температуропроводность сплавов Rb–Bi рассчитывалась по результатам измерения λ и литературным данным по ρ и C_p по формуле $a = \lambda/(\rho C_p)$. Погрешности определения λ и a жидких сплавов составляли 4–6% (в зависимости от температуры) и, в основном, определялась неопределенностью свойств материала ампулы и теплоемкости исследуемого расплава [8, 9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений теплопроводности λ и температуропроводности a жидких сплавов Rb–Bi представлены на рис. 1, из которого видно, что величины λ , a растут линейно с температурой и имеют крайне низкие значения, характерные для жидких солей типа фторидной соли F–Li–Na–K [13], причем наименее теплопроводным расплавом, исследованным в настоящей работе, является состав $X_{\text{Bi}} = 27.0$ ат. %.

Аппроксимация полученных данных λ и a проводилась методом наименьших квадратов в интервале от температуры ликвидуса до $T_{\max} = 1173$ К в виде полинома первой степени:

$$f(T) = f(T_L) + (\partial f/\partial T)(T - T_L), \quad (1)$$

где $f = \lambda, a$; T_L – температура ликвидуса. Коэффициенты аппроксимации приведены в табл. 1. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек от сглаженных значений не превышали 1.0–1.6%.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости тепло- и температуропроводности расплавов системы Rb–Bi при 1000 К. Данные по чистым металлам взяты из [14, 15]. Как видно из рис. 2а, в интервале концентраций $X_{\text{Bi}} = 27–67$ ат. % теплопроводность сплавов остается намного ниже аддитивных значений (примерно в 10–11 раз), а минимум λ находится в области 27–50 ат. % Bi. Концентрационная зависимость температуропроводности

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимации для теплопроводности и температуропроводности сплавов Rb–Bi для уравнения (1)

X_{Bi} , ат. %	T_L , К	$\lambda(T_L)$, Вт/(м К)	$\partial\lambda/\partial T$, Вт/(м К ²)	$a(T_L) \times 10^6$, м ² /с	$(\partial a/\partial T) \times 10^6$, м ² /(с К)
27	922	1.847	0.0020	1.509	0.0031
50	610	1.294	0.0024	0.908	0.0023
67	873	4.281	0.0034	3.313	0.0035

проводности имеет аналогичный вид (рис. 2б), при 27 и 50 ат. % Bi значение a , примерно, в 30 раз меньше, чем у жидкого рубидия.

Как было сказано ранее, поведение физических свойств расплавов рубидий–висмут, как и жидких сплавов висмута с другими щелочными металлами (ЩМ), указывает на образование в них химического ближнего упорядочивания. Разница электроотрицательности между ЩМ и Bi оказывается достаточной для частичного смещения валентных электронов ЩМ к атомам Bi. Это приводит к образованию ионных комплексов и, следовательно, к уменьшению числа электронов проводимости. Согласно исследованиям [2, 7, 16], поведение концентрационных зависимостей избыточной функции стабильности [5, 16] и электросопротивления ρ_{el} указывают на существование

так называемых “октетных соединений” $\text{Rb}_3^+\text{Bi}^{3-}$ в расплавах рубидий–висмут. Максимальное содержание другого типа соединений ионов рубидия и висмута (полианионные комплексы), согласно выводам [7, 16], достигается в районе 40–50 ат. % Bi. Структура этих полианионных соединений до настоящего времени остается неясной. Авторы [2, 7] предполагают, что эти комплексы являются цепями Bi различной длины; средняя длина цепи зависит от состава жидкого сплава. Анионы висмута в цепях связаны между собой ковалентными связями, а с катионами щелочных металлов – частичными ионными связями. Эти представления о структуре полианионных соединений косвенно подтверждаются результатами нейтронографического исследования расплавов Rb–Bi [17].

Как видно из рис. 2а, данные настоящей работы по коэффициентам переноса тепла качественно коррелируют с результатами исследований термодинамических [4, 5, 16] и электрофизических свойств [7] жидких сплавов Rb–Bi, а также косвенно согласуются с современными представлениями об их структуре. Действительно, именно в интервале составов 25–50 ат. % Bi, где наблюдается максимальное содержание ионных комплексов в расплавах и минимальное количество электронов проводимости, коэффициент теплопроводности жидких сплавов данной системы сравним со значениями λ для жидких солей.

Другая особенность жидкой системы Rb–Bi состоит в отрицательных значениях температурной производной удельного сопротивления расплавов с содержанием висмута от ~15 до ~50 ат. % [7]. Авторы [7] объясняют данное явление постепенной диссоциацией ассоциированных комплексов с повышением температуры, что восстанавливает металлическое поведение жидких сплавов. Рост кривых $\lambda(T)$ и $a(T)$, установленный в настоящей работе (рис. 1), косвенно подтверждает данные выводы, поскольку также может указывать на разрушение данных ионных структур и увеличение числа свободных электронов в расплавах.

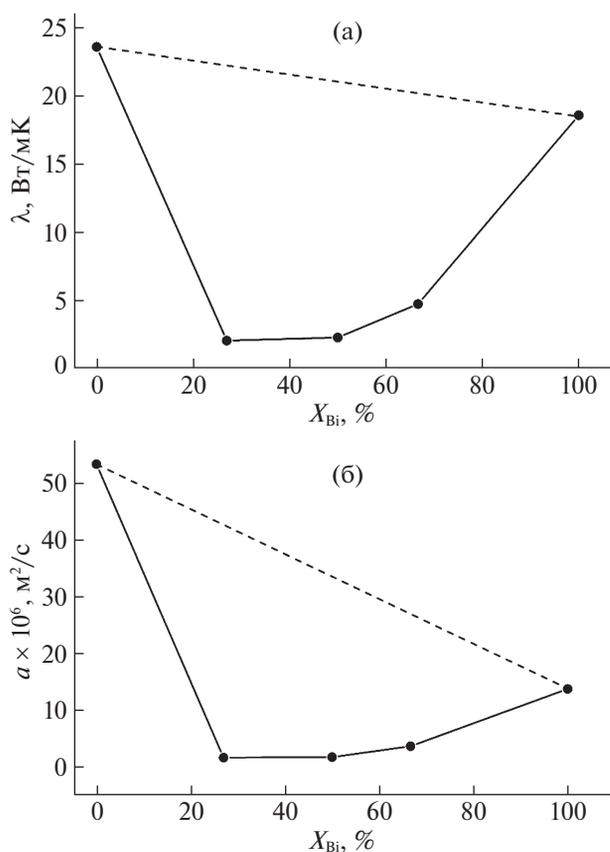


Рис. 2. Концентрационные зависимости тепло- (а) и температуропроводности (б) жидких сплавов системы Rb–Bi при 1000 К. Пунктирная линия – расчет по закону идеального раствора.

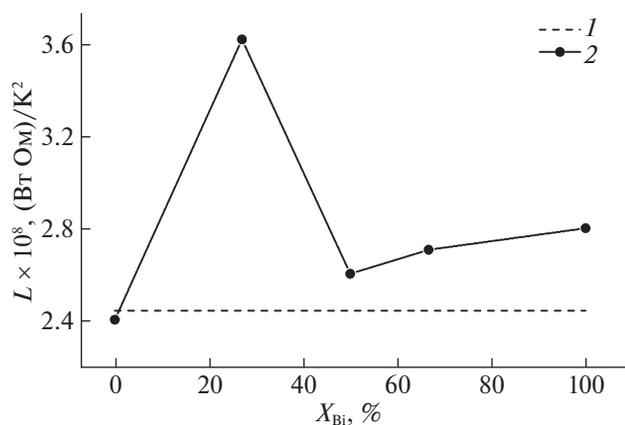


Рис. 3. Концентрационная зависимость числа Лоренца для жидких сплавов системы Rb–Bi при 923 К; 1 – теоретическое число Лоренца L_0 , 2 – наши расчеты.

С использованием полученных результатов измерений теплопроводности жидких сплавов Rb–Bi и литературных данных [7] по ρ_{el} этой системы рассчитано число Лоренца ($L = \lambda \rho_{el} / T$) при 923 К и построена концентрационная зависимость (рис. 3). На графике пунктирной линией обозначено теоретическое число Лоренца для электронного газа $L_0 = 2.445 \times 10^{-8}$ Вт Ом/К². Как видно из рис. 3, величина L при 27 ат. % Bi существенно отклоняется от практически линейной зависимости $L(X_{Bi})$, построенной по данным для других составов и превышает теоретическое значение L_0 почти в 1.5 раза. Это свидетельствует о максимальной локализации электронов проводимости при концентрации висмута в области 25 ат. %, т.е. в ассоциатах состава Rb₃Bi.

Таким образом, получены новые экспериментальные данные по коэффициентам тепло- и температуропроводности жидких сплавов системы рубидий-висмут с содержанием Bi 27.0, 50.0 и 66.7 ат. % в интервале температур от линии ликвидуса до 1173 К с погрешностью 4–6%. Построены концентрационные зависимости коэффициентов переноса тепла и числа Лоренца, анализ которых косвенно подтверждает существующие представления о наличии в расплавах Rb–Bi ионных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10023-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Абдусялимова М.Н., Черногоренко В.Б. Висмутиды. Киев: Наукова думка, 1977. 138 с.

2. van der Lugt W. // Physica Scripta. 1991. V. 1991. № 39. P. 372. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/1991/T39/059>
3. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1719. *Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 10. P. 1946. <https://doi.org/10.1134/S0036024417100181>
4. Stankus S.V., Abdullaev R.N., Khairulin R.A. // High Temp-High Press. 2018. V. 47. № 5. P. 403.
5. Petric A., Pelton A.D., Saboungi M.-L. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 11. P. 2754. <https://doi.org/10.1149/1.2095424>
6. Meijer J.A., van der Lugt W. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. № 48. P. 9779. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/48/024>
7. Xu R., Kinderman R., van der Lugt W. // Ibid. 1991. V. 3. № 1. P. 127. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/1/010>
8. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. // Fusion Eng. Des. 2020. V. 152, № 111456. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111456>
9. Станкус С.В., Савченко И.В. // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16. № 4. С. 625. *Stankus S.V., Savchenko I.V.* // Thermophysics and Aeromechanics. 2009. V. 16. № 4. P. 585. <https://doi.org/10.1134%2FS0869864309040076>
10. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. // J. Eng. Thermophys. 2018. V. 27. № 3. P. 303. <https://doi.org/10.1134/S1810232818030050>
11. Pelton A.D., Petric A. // J. Phase Equilibria. 1993. V. 14. № 3. P. 368. <https://doi.org/10.1007/BF02668237>
12. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 4. С. 150. *Stankus S.V., Savchenko I.V., Yatsuk O.S.* // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. № 4. P. 608. <https://doi.org/10.1134/S0020441217030265>
13. An X., Cheng J., Yin H. et al. // Int. J. Heat Mass Transf. 2015. V. 90. P. 872. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.07.042>
14. Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В. // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24. № 6. С. 955. *Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V.* // Thermophysics and Aeromechanics. 2017. V. 24. № 6. P. 927. <https://doi.org/10.1134/S0869864317060117>
15. Савченко И.В., Станкус С.В., Агажанов А.Ш. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 314. *Savchenko I.V., Stankus S.V., Agazhanov A.Sh.* // High Temp. 2013. V. 51. № 2. P. 281. <https://doi.org/10.1134/S0018151X13010148>
16. Liu M., Li C., Du Z. et al. // Thermochimica acta. 2013. V. 551. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.012>
17. Hochgesand K., Winter R. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 17. P. 7551. <https://doi.org/10.1063/1.481328>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:669.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ
СИСТЕМЫ Ni–Pr

© 2021 г. В. Г. Кудин^а, Л. А. Романова^б, М. А. Шевченко^с, В. С. Судавцова^{б,*}

^а Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

^б Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина

^с The University of Queensland, Brisbane, Australia

*e-mail: sud.materials@ukr.net

Поступила в редакцию 26.06.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 13.11.2020 г.

Методом изопериболической калориметрии исследованы энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr ($0 < x_{Ni} < 0.6$) при 1600 ± 1 К. Энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr характеризуются значительными экзотермическими величинами. Минимум энтальпий смешения расплавов изученной системы составляет -35.3 ± 0.9 кДж/моль при $x_{Ni} = 0.6$. Используя модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР), оценены активности компонентов и мольные доли наиболее стабильных ассоциатов в расплавах системы Ni–Pr. При этом использованы как полученные нами термодинамические данные, так и литературные (энтальпии образования соединений Pr_mNi_n , диаграмма состояния системы Ni–Pr). Для расчетов выбрано пять ассоциатов. Показано, что активности компонентов в расплавах этой системы проявляют большие отрицательные отклонения от закона Рауля и в них преобладает ассоциат $PrNi_2$.

Ключевые слова: никель, празеодим, калориметрия, термодинамика, диаграмма состояния, идеальные ассоциированные растворы

DOI: 10.31857/S0044453721070153

Сплавы никеля являются основой большинства жаропрочных и конструкционных материалов, применяемых в авиационной промышленности, турбиностроении и других важных отраслях народного хозяйства. Изделия из них нуждаются в высоком качестве сплавов, которые формируются преимущественно на стадии выплавки. При производстве и сварке никелевых сплавов важно использовать оптимальные, научно обоснованные технологии, основанные на их физико-химических свойствах. Сплавы двойных систем Ni–Ln (Ln–лантаноид) перспективны как материалы с широким комплексом уникальных механических и физико-химических свойств (особенно как накопители водорода), а также являются основой ряда аморфных материалов. Для разработки наиболее рациональных методов получения и применения этих сплавов и лигатур, в частности систем Ni–Ln, необходима точная информация об их диаграммах состояния и тесно связанных с ними термодинамических характеристиках. Это также важно для углубления представлений о фазах тройных систем [1].

В [2–19] описана диаграмма состояния системы Ni–Pr. В одной из последних работ по этой те-

ме [2] методом дифференциального термического анализа (ДТА) были исследованы пять отожженных сплавов. Из данных [2–6], а также из энтальпий образования интерметаллидов системы Ni–Pr с помощью программного обеспечения WinPhad получен оптимальный набор термодинамических параметров. В работе [3] диаграмма состояния системы Ni–Pr со стороны Pr была пересмотрена с использованием результатов ДТА, дифференциальной сканирующей калориметрии и сканирующей электронной микроскопии.

Также оценена диаграмма состояния системы Ni–Pr [19], основанная преимущественно на данных ДТА и РФА [4, 5]. Рассчитанная диаграмма представлена в [20]; она основана на экспериментальных данных [4–6]. В [21] сопоставлены диаграммы состояния системы Ni–Pr, полученные в [2, 20].

Установлено, что диаграммы состояния системы Ni–Pr, полученные в [2, 20], в основном, согласуются, кроме области ликвидуса вблизи интерметаллидов Pr_7Ni_3 и Pr_3Ni . На рис. 1а, б приведена оптимизированная диаграмма состояния системы Ni–Pr [22], в полном и ограниченном интервале составов. Значения температур и со-

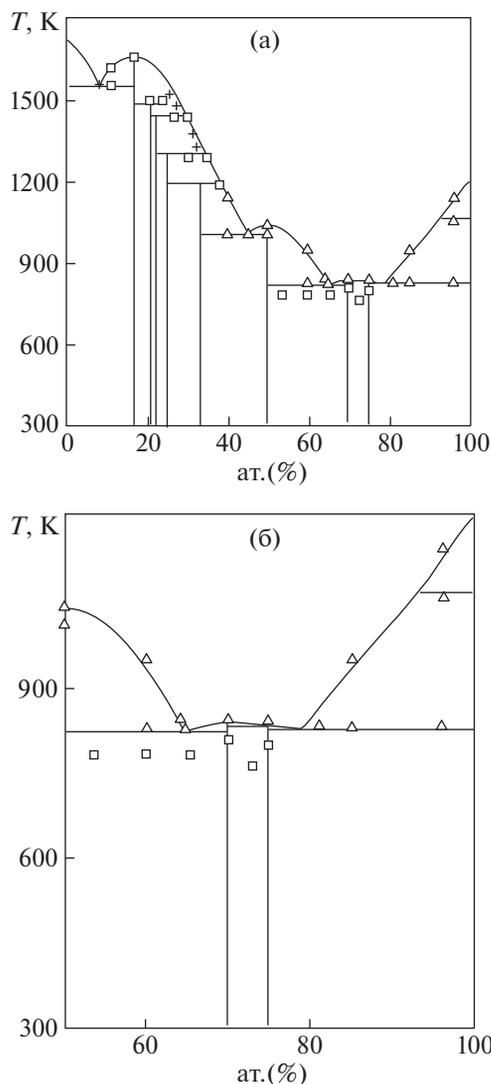


Рис. 1. Обработанная нами диаграмма состояния системы Ni–Pr [22] (а, б).

составы фаз в неинвариантных реакциях нами взяты из табл. 4 работы [22] и нанесены на рис. 1а, б. Оптимизированная [22] диаграмма состояния системы Ni–Pr коррелирует с известной из литературы.

Энтальпии образования интерметаллида PrNi_2 определены методом ДТА при изучении кинетики реакции их образования [23] и PrNi , PrNi_2 , PrNi_5 разными вариантами калориметрических исследований [24–28]. Только в работе [29] методом калориметрии проведены исследования термодинамических свойств расплавов никеля с некоторыми лантаноидами, в том числе и с празеодимом. Полученные первые парциальные и минимальные интегральные энтальпии смешения расплавов никеля с некоторыми лантаноидами приведены в [29]. Данные представлены также в виде коэффициентов ортогональных полиномов. Так, минимальное значение энталь-

пии образования расплавов системы Ni–Pr равно -30.7 ± 1.6 кДж/моль при $x_{\text{Pr}} = 0.42$, а первые парциальные энтальпии для Ni и Pr соответственно равны -83 ± 7 и -161 ± 6 кДж/моль при 1750 К.

Новое термодинамическое моделирование диаграммы состояния системы Ni–Pr с использованием метода CALPHAD выполнено в [22] на основе экспериментальных данных о фазовых равновесиях [3, 5, 6], энтальпиях образования интерметаллидов и расплавов [24–27, 29]. Рассчитанная в [22] диаграмма состояния системы Ni–Pr согласуется с данными [3, 5, 6] (рис. 1б), а энтальпии образования интерметаллидов с аналогичными данными [24–27]. Однако отсутствует корреляция с расположением минимума энтальпий смешения этих расплавов с данными [29]. В [22] минимум энтальпии смешения расплавов приходится на состав $x_{\text{Pr}} = 0.6$, а в [29] – на $x_{\text{Pr}} = 0.42$. Но из термодинамических свойств расплавов многих систем Ni–Ln известно, что минимум энтальпий смешения сдвинут в сторону Ni, так как наиболее тугоплавким соединением в этих системах является фаза LnNi_5 и фазы близкие к ней по составу. Так как ассоциатов такого сложного состава в расплавах образуется мало, то минимум энтальпий смешения расплавов многих систем Ni–Ln находится при x_{Ln} от 0.38 до 0.42, а не при 0.6, как в [22]. Кроме того, в [22] не учтены значения энтальпий образования интерметаллида PrNi_2 , определенные методом калориметрии в работе [28]. Поэтому на зависимости энтальпий образования никелидов Pr в интервале составов от $x_{\text{Pr}} = 0.18$ до $x_{\text{Pr}} = 0.6$ в [22] получился размытый минимум, который не совпадает с данными [28].

В ряде исследований были синтезированы соединения: $\text{Ln}_5\text{Co}_{19}$ и $\text{Ln}_5\text{Ni}_{19}$, где Ln представляют собой: La, Ce, Pr, Nd, Sm, например [30–35], но только для некоторых они представлены на диаграммах состояния двойных систем Co(Ni)–Ln. Из этих работ ясно, что их $T_{\text{обр}} \sim$ на 40–60 К выше, чем для соответствующих фаз со стехиометрией 2/7 – Ln_2Ni_7 . Принимая во внимание этот факт, мы представили на диаграмме состояния системы Ni–Pr фазу $\text{Pr}_5\text{Ni}_{19}$, которая до этого отсутствовала на ней (рис. 1а). Надеемся, что вскоре температура ее образования будет определена более точно.

В [2] рассчитаны с помощью программного обеспечения WinPhad энтальпии и энтропии образования расплавов и интерметаллидов системы Ni–Pr. Методом CALPHAD были критически оценены свойства сплавов систем Co–Pr, Er–Ni и Ni–Pr [20]. Термодинамические свойства фаз этих систем (жидких, ОЦК, ГЦК, ГПУ и ДГПУ) аппроксимированы уравнением Редлиха–Кистера, а интерметаллические соединения рассматривались, как стехиометрические. В результате получены самосогласованные термодинамические

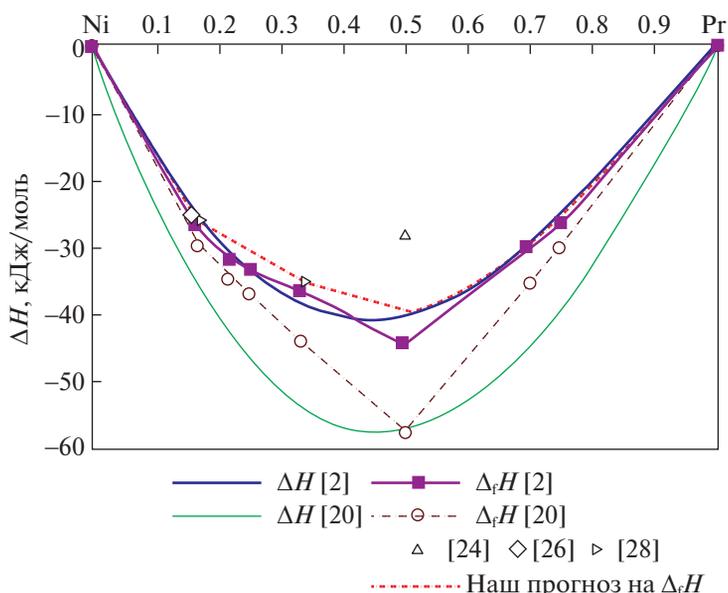


Рис. 2. Энтальпии образования интерметаллидов и расплавов системы Ni–Pr, согласно работ [2, 20, 23, 26, 27] и наш прогноз $\Delta_f H$.

параметры систем Co–Pr, Er–Ni и Ni–Pr. По вычисленным в [20] полиномам, мы рассчитали значения энтальпий образования интерметаллидов и расплавов системы Ni–Pr (рис. 2). Вычисленные в работах [2, 20] энтальпии и энтропии образования интерметаллидов системы Ni–Pr представлены в табл. 1. Все результаты работы [2] менее экзотермичны, чем [20]. Это характерно и для энтальпий смешения расплавов этой системы, рассчитанных в этих работах. Поэтому, безусловно, требуется их экспериментальная проверка.

Исследование кинетики реакции образования соединений редкоземельных металлов (Pr, Gd, Dy или Er) с переходными металлами (Fe, Co или Ni) выполнено методом ДТА в [22]. Все полученные соединения AB_2 имели структуру типа MgCu₂, то есть являются фазами Лавеса. Из полученных кинетических характеристик реакций были рассчитаны энтальпии образования соединений AB_2 . Так, энтальпия образования $PrNi_2$ равна -8.1 кДж/моль. Данные для $PrNi_2$ [23] намного менее экзотермичны, чем [28], Поэтому их не следует учитывать, так как они определены косвенным методом и имеют большую экспериментальную ошибку.

Сравнение энтальпий образования интерметаллидов $PrNi_5$, $PrNi_2$ и $PrNi$, рассчитанных в работах [2, 20], с определенными методом калориметрии [23–28] на рис. 2 показало, что более близкими к экспериментальным являются результаты, рассчитанные в [2].

В связи с этим, цель настоящей работы – определение энтальпий смешения расплавов системы Ni–Pr методом калориметрии, расчет активно-

стей компонентов в расплавах по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР), прогноз термодинамических свойств при 1600 и 1750 К расплавов двойных систем Mn(Fe, Co, Ni, Cu) – Pr, а также сопоставление энтальпий образования соединений $LnNi_5$ и минимальных значений расплавов систем Ni–Ln (лантаноид).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили в изопериболическом калориметре в атмосфере очищенного гелия под давлением выше атмосферного (1.5 атм) при температуре 1600 ± 1 К. Техника проведения эксперимента и обработки результатов были описаны ранее [36]. Чистота использованных металлов составляла 99.85% (Pr), 99.99% (Ni) и 99.96% (Mo и W). Вольфрам использовали как калибровочный материал в середине и конце опыта, а молибден для изготов-

Таблица 1. Энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль К)) образования интерметаллидов системы Ni–Pr по данным [2, 20]

Соединение	$-\Delta_f H$		$-\Delta_f S$	
	[2]	[20]	[2]	[20]
Pr Ni ₅	27.3	29.9	3.6	15.4
Pr ₂ Ni ₇	32.1	34.8	4.4	18.5
Pr Ni ₃	33.4	37.1	4.4	20.0
PrNi ₂	36.7	44.0	4.5	24.9
PrNi	44.6	57.7	10.5	38.3
Pr ₇ Ni ₃	29.9	35.4	6.6	21.5
Pr ₃ Ni	26.6	29.9	6.9	18.0

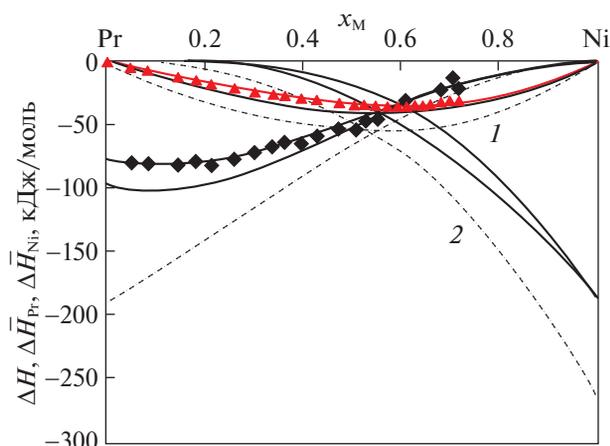


Рис. 3. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr, полученные нами точки – экспериментальные данные; линии – данные аппроксимированные полиномами при 1600 ± 1 К, а также ΔH , рассчитанные в [2] – (1) и [20] (2).

ления тиглей-контейнеров, которые не растворялись в расплавах с высоким содержанием празеодима. Также для проведения опытов использовали корундовые тигли, футерованные Y_2O_3 . Перед опытом образцы Pr механически очищались от оксидной пленки и содержались в петролейном эфире. В ходе опытов автоматически в цифровом виде регистрировалось изменение температуры (ΔT) жидкого металла-растворителя при введении в него навесок твердого компонента с начальной температурой 298 К. Масса металла-растворителя (Pr) в тигле составляла 1.2–1.4 г, а масса образцов Pr и Ni изменялась от 0.01 до 0.05 г, а W 0.06–0.07 г. Потери массы сплавов в опытах составляли менее 0.3 мас. %.

Таблица 2. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr при округленных концентрациях (1600 ± 1 К) в кДж/моль

x_{Ni}	$-\Delta H \pm 2\sigma$	$-\Delta \bar{H}_{Pr} \pm 2\sigma$	$-\Delta \bar{H}_{Ni} \pm 2\sigma$
0	0		78 ± 4.6
0.1	8.1 ± 0.6	0.1 ± 0.1	82 ± 4.6
0.2	16.2 ± 0.9	0.4 ± 0.5	79 ± 3.8
0.3	23.7 ± 1.4	3.0 ± 1.2	72 ± 3.3
0.4	29.8 ± 2.1	9.0 ± 2.6	61 ± 3
0.5	33.9 ± 2.8	20 ± 2.8	48 ± 2.8
0.6	35.3 ± 2.8	36 ± 3.4	34 ± 1.1
0.7	33.3 ± 1.9	62 ± 3.6	21 ± 0.5
0.8	27.2 ± 1.2	94 ± 3.7	10.4 ± 0.2
0.9	16.3 ± 0.7	137 ± 5.6	2.8 ± 0.1
1.0	0	193 ± 6.7	0

Обозначения: σ – средне квадратичная ошибка аппроксимации экспериментальных данных.

Регистрируемый в ходе опыта тепловой эффект возникает как сумма двух вкладов – эффекта нагрева образца от 298 К до температуры опыта T (ΔH_{298}^T) для 1 моль образца, [37]) и собственно эффекта смешения ($\Delta \bar{H}_i$):

$$\pm k \int_0^{t_\infty} \Delta T(t) dt = \Delta H_{298}^T + \Delta \bar{H}_i, \quad (1)$$

где k – мольный коэффициент теплообмена установившейся, t_∞ – время возвращения температуры расплава к равновесной температуре опыта (T). Коэффициент теплообмена определяли по стандартной методике, используя энтальпии нагревания празеодима, никеля либо вольфрама, а затем рассчитывали его в зависимости от массы расплава [36].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термохимические свойства расплавов системы Ni–Pr, установленные нами, приведены на рис. 3, а также в табл. 2 при округленных концентрациях, рассчитанных по полиномам, аппроксимирующим экспериментальные данные. Минимум энтальпии смешения расплавов изученной системы составляет -35.3 ± 0.9 кДж/моль при $x_{Ni} = 0.6$.

В [2] получены следующие полиномы для энтальпий и энтропий смешения расплавов расплавов системы Ni–Pr:

$$\Delta_{mix} H^{liq} = x_{Pr}(1 - x_{Pr})(-160.016 - 45.013(1 - 2x_{Pr}) + 19.998(1 - 2x_{Pr})^2), \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_{mix} S^{ex,liq} = x_{Pr}(1 - x_{Pr})(-32.973 - 16.587(1 - 2x_{Pr})), \text{ Дж/(моль К)}.$$

Из этих полиномов мы рассчитали значения энтальпий смешения расплавов и представили их на рис. 3. На рис. 3 приведены также парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr, оцененные методом CALPHAD в [20].

Установленные энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr характеризуются значительными экзотермическими величинами и коррелируют с рассчитанными [2]. Аналогичные данные [20] являются наиболее экзотермичными и их нельзя считать достоверными.

Используя модель идеальных ассоциированных растворов (ИАР), мы также оценили активности компонентов и мольные доли наиболее стабильных ассоциатов в расплавах системы Ni–Pr (рис. 4). При этом были использованы как полученные нами термохимические данные, так и литературные (энтальпии образования соеди-

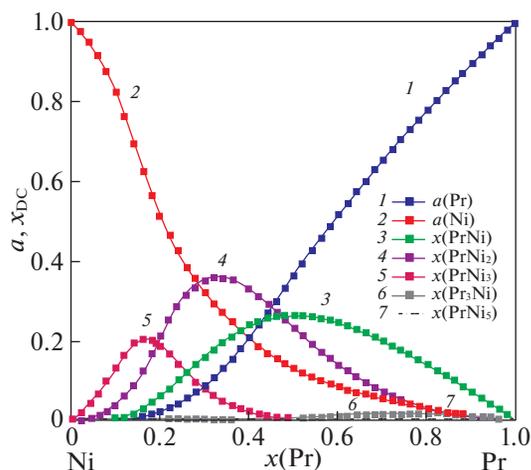


Рис. 4. Активности компонентов и мольные доли ассоциатов в жидких или переохлажденных жидких сплавах системы Ni–Pr при 1600 ± 1 К, рассчитанные по модели ИАР.

нений Pr_mNi_n , диаграмма состояния системы Ni–Pr). Для расчетов выбрано пять ассоциатов.

Активности компонентов в расплавах этой системы проявляют большие отрицательные отклонения от закона Рауля (рис. 4). Как и следовало ожидать, в них преобладает ассоциат $PrNi_2$, а не $PrNi_5$, который высоко координированный и вероятность его образования невелика.

Для подтверждения достоверности установленных нами термодинамических параметров жидких сплавов системы Ni–Pr и выявления влияния природы 3d-металла на энергию межкомпонентного взаимодействия в них, мы сопоставили их с аналогичными данными, имеющимися в литературе для двойных систем Mn(Fe, Co, Ni, Cu)–Pr [28, 38–40] (табл. 3).

Представив ΔH_{\min} в зависимости от порядкового номера 3d-металла, нам удалось аппроксимировать их различными линиями тренда для низких (1523, 1600 К) и более высоких температур (1750–1800 К), рис. 5а.

Как видно из рис. 5а, зависимости для расплавов двойных систем Mn(Fe, Co, Ni)–Pr при раз-

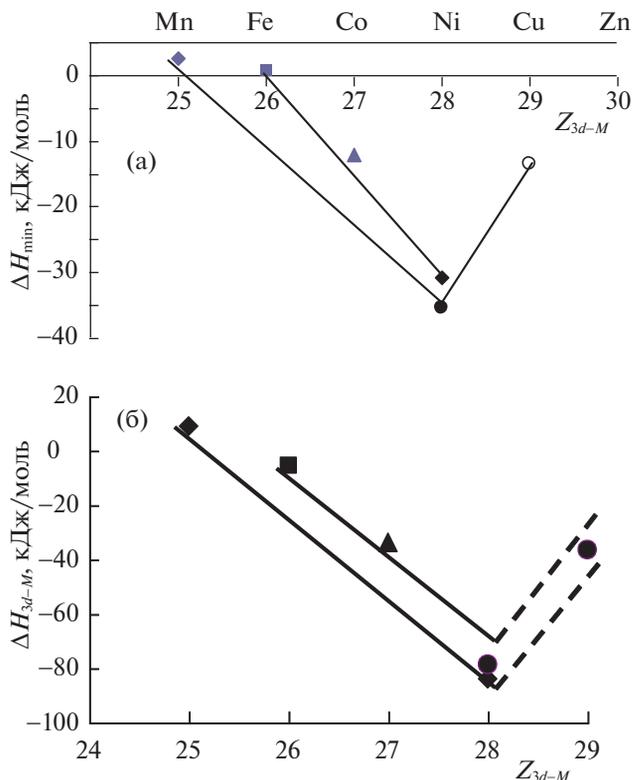


Рис. 5. Зависимости ΔH_{\min} (а) и $-\Delta \bar{H}_{d-M}$ (б) в расплавах двойных систем Mn(Fe, Co, Ni)–Pr от порядкового номера 3d-металла (точки— наши экспериментальные данные и данные [29, 38–40]; сплошные и штриховые линии тренда построены нами).

личных температурах почти параллельны, что позволяет прогнозировать ΔH_{\min} рассмотренных систем для других температур, при которых не были проведены исследования. Причем с учетом T опытов, наши данные согласуются с [29]. Представив же первые парциальные энтальпии смешения для 3d-металлов в расплавах двойных систем Mn(Fe, Co, Ni)–Pr (кДж/моль) по нашим и данным [28, 38–40] в зависимости от порядкового номера 3d-металла, (рис. 5б) видно, что значение для первой парциальной мольной $\Delta \bar{H}_{Ni}$ [28] практически совпадает с полученным нами, хотя оно

Таблица 3. Первые парциальные для компонентов и минимальные интегральные энтальпии смешения расплавов двойных систем Mn(Fe, Co, Ni, Cu)–Pr (кДж/моль) по данным [29, 38–40]

Система	Ат. № (Z) 3d-М	\bar{H}^∞	\bar{H}^∞	$-\Delta H_{\min}$	T, К	Источник
Mn–Pr	25	–16.4	–9	–2.6	1600	[29]
Fe–Pr	26	3.6	5.4	–0.7	1829	[38]
Co–Pr	27	40.2	33.8	12.0	1800	[39]
Ni–Pr	28	160.7	84	30.7	1750	[29]
Ni–Pr	28	192.8	78.7	35.3	1600	Наши
Cu–Pr	29	80	36.5	13.4	1523	[40]

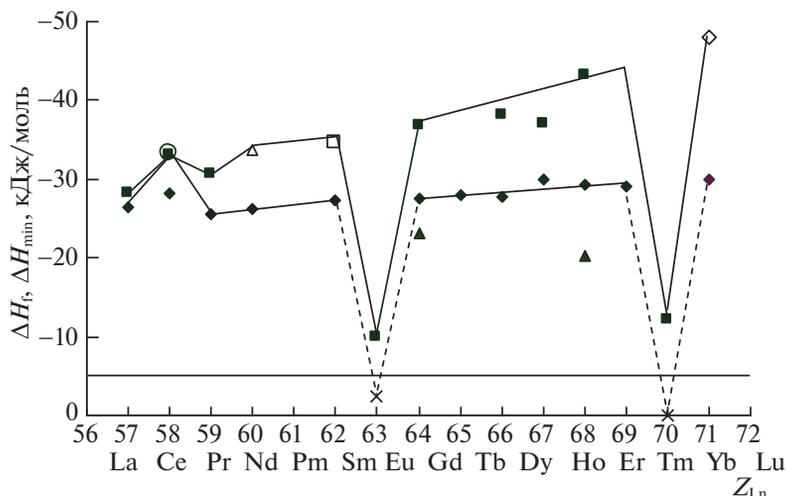


Рис. 6. Зависимости ΔH_{\min} расплавов и энтальпий образования соединений LnNi_5 систем Ni–Ln от порядкового номера Ln. Точки: ■, △, □, ◇ – экспериментальные для ΔH_{\min} (наши, [29, 42–44]) и экспериментальные для $\Delta_f H$: ○ – [24], ◆ – [27], ▲ – [41]; сплошные и штриховые линии тренда – наш прогноз.

определено при более высокой температуре (1750 К). Это можно объяснить экспериментальными сложностями, связанными с работой с химически активными РЗМ при высоких температурах. Из полученной нами зависимости (рис. 5б) значение $\Delta \bar{H}_{\text{Ni}}$ при 1750 К должно быть близким к -60 кДж/моль.

Из этих зависимостей также ясно, что энергия межкомпонентного взаимодействия в жидких сплавах рассмотренных систем возрастает в ряду; $\text{Mn–Pr} < \text{Fe–Pr} < \text{Cu–Pr} \sim \text{Co–Pr} < \text{Ni–Pr}$. Это можно объяснить электронным строением $3d$ -металлов. Известно, что Mn имеет стабильную, наполовину заполненную $3d$ -орбиталь, поэтому взаимодействовать с Pr он может с дополнительной затратой энергии, причем довольно большой. Наоборот, атом Ni имеет почти заполненную $3d$ -орбиталь, поэтому он при образовании сплавов с Pr будет стремиться застроить ее и перейти в стабильное состояние за счет перетягивания внешних электронов последнего. Это согласуется с тем, что сильная энергия межкомпонентного взаимодействия чаще всего наблюдается в расплавах, содержащих Ni и большинство РЗМ (за исключением систем Ni–Eu, Ni–Yb, в которых она существенно меньше [36]). Так как для расплавов некоторых систем Ni–РЗМ определены энтальпии смешения нами и другими авторами [29, 42–44] мы построили зависимости ΔH_{\min} от порядкового номера РЗМ при 1750 К на рис. 6.

Наблюдаемая монотонная зависимость имеет отклонения для систем, содержащих Ce, Eu, Yb. Это связано с тем, что Ce может проявлять валентность четыре, а Eu и Yb – два.

Наиболее тугоплавкими интерметаллидами систем Ni–Ln являются LnNi_5 , и для большин-

ства из них известна экспериментальная информация и теоретические оценки их энтальпий образования. В связи с этим было целесообразно сопоставить их в зависимости от порядкового номера Ln используя данные [23, 25, 41] (рис. 6). Ясно, что большинство точек укладываются на прямую линию, за исключением энтальпий образования соединений двойных систем Ni–Gd(Er) [41] и для двойных систем Ce(Eu, Yb)–Ni. Последнее можно объяснить электронным строением Ce, Eu, Yb и Ni, а заниженные по абсолютным значениям энтальпии образования соединений двойных систем Ni–Gd(Er) [41] – экспериментальными неточностями. Так как энтальпии образования Eu(Yb)Ni_5 были рассчитаны нами по модели ИАР [36], мы для их проверки сопоставили построенные последние две зависимости от порядкового номера Ln на одном рис. 6. Выявлено, что обе зависимости практически симбатны, без учета энтальпий образования соединений Eu(Yb)Ni_5 . Чтобы сделать их симбатными, энтальпии образования соединений Eu(Yb)Ni_5 должны быть менее экзотермичными, чем рассчитанные нами по модели ИАР [36]. Это вполне возможно, так как информация о свойствах фаз и диаграммах состояния двойных систем Eu(Yb)–Ni практически отсутствует. Как видно из рис. 6, энтальпии образования соединений Eu(Yb)Ni_5 должны быть близки к -2 и -12 кДж/моль соответственно.

Следует отметить, что энтальпии образования LnNi_5 немного менее экзотермичны, чем ΔH_{\min} расплавов систем Ln–Ni. Это несколько не коррелирует с аналогичными данными для других систем, например, Al–Ln и требует объяснения на базе новых теоретических и экспериментальных данных.

Таким образом, установлено, что энтальпии смешения расплавов системы Ni–Pr являются значительными экзотермическими величинами во всем интервале концентраций и согласуются с литературными с учетом температур исследования (1600 и 1750 К). Рассчитанные по модели ИАР активности компонентов, в расплавах этой системы проявляют большие отрицательные отклонения от закона Рауля. Как и следовало ожидать, в них преобладает ассоциат PrNi₂.

Сопоставление зависимостей ΔH_{\min} расплавов и энтальпий образования соединений LnNi₅ систем Ni–Ln от порядкового номера Ln выявило, что обе зависимости практически симбатны. Причем большинство точек укладываются на прямые линии тренда, кроме данных для двойных систем Eu(Yb)–Ni.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogl P., in: Gschneidner K.A. Jr., Eyring L.R. (Eds.) // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 7. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1987. P. 1.
2. Huang M., Lograsso T.A. // J. of Alloys and Compounds. 2005. V. 395. P. 75.
3. Huang M., Wu D., Dennis K.W., Anderegg J.W. et al. // Phase Equilib. 2005. V. 26. P. 209.
4. Vogel R., Fülling W. // Metallforschung. 1947. № 2. P. 97.
5. Pan Y.Y., Cheng C.S. // Chinese National Symposium on Phase Diagrams, Kunming, September, 1984 (in Chinese).
6. Qi G., Li Z., Itagaki K., Yazawa A. // Mater. Trans. JIM. 1989. V. 30. P. 583.
7. Gschneidner K.A. // Rare Earth Alloys A Critical Review of the Alloy Systems of the Rare Earth, Scandium, and Yttrium Metals. Van Nostrand Princeton, N.J. 1961.
8. Buschow K.H.J., Van der Goot A.S. // Less-Comm J. Met. 1970. V. 22. P. 419.
9. Wernick J.H., Geller S. // Acta Cryst. 1959. V. 12. P. 662.
10. Dwigh A.E. // Trans. Am. Soc. Metals. 1961. V. 53. P. 479.
11. Paccard D., Pauthenet R. // C.R. Acad. Sci. Ser. A. B. 1967. V. 264B. P. 1056.
12. Wernick J.H., Geller S. // Trans. Metall. Soc. AIME. 1960. V. 218. P. 866.
13. Dwight A.E., Conner R.A. Jr., Downey J.W. // United States Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information. AD Report. 1965. P. 35.
14. Abrahams S.C., Bernstein J.L., Sherwood R.C. et al. // Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 1069.
15. Walline R.E., Wallace W.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 1587.
16. Lemaire R., Paccard D. // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. 1967. V. 90. P. 311.

17. Kissell F., Tsuchida T., Wallace W.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 4651.
18. Olcese G.L. Less-Comm J. // Met. 1973. V. 33. P. 71.
19. Pan Y.Y., Nash P. Bull. Alloy Phase Diag. // 1989. V. 10. P. 253.
20. Du Z., Wang D., Zhang W. J. Alloys Compd. // 1999. V. 284. P. 206.
21. Okamoto H. // J. Phase Equilibri. 2005. V. 26. № 6. P. 650.
22. Rahou Z., Mahdouk K., Moustain D. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 620. P. 204.
23. Deodhar S.S., Ficalora P.J. Metall. Trans. A: Phys. Metall. Mater. Sci. 1975. V. 6. P. 1909.
24. Pasturel A., Colinet C., Allibert C. et al. // Physica Status Solidi B: Basic Res. 1984. V.125. P. 101.
25. Colinet C., Pasturel A., Buschow K.H.I. // Met. Trans. 17A. 1986. P. 777.
26. Guo Qi, Kleppa O.L. //Met. Mater. Trans. 25B. 1994. P. 73.
27. Guo Qi, Kleppa O.L. // J. Alloys Compd. 1998. V. 270. P. 212.
28. Delsante S., Stifanese R., Borzone G. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 65. P. 73.
29. Nikolaenko I.V. // J. Alloys Compd. 225. 1995. 474–479.
30. Khan Y., Feldmann D. // J. Less-Com. Met. 1973. V. 33. P. 305.
31. Yamamoto T., Inui H., Yamaguchi M. et al. // Acta Mater. 1997. V. 45. P. 5213.
32. Lemort L. et al. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. S823.
33. Iwase K., Sakaki K., Matsuda J. et al. Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 4548.
<https://doi.org/10.1021/ic200253w>
34. Mardani M., Fartushna I., Khvan A. et al. // J. Alloys Compd. V. 781. 2019. P. 524.
35. Fartushna I., Mardani M., Bajenova I. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 845. P. 15635.
36. Березуцкий В.В., Шевченко М.А., Иванов М.И., Судавацова В.С. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1297.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414090064>
37. Dinsdale A.T. // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 319.
38. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N., Kotova N. // Intern. J. of Materials Research. 2013. V. 104 (9). P. 849.
39. Судавацова В.С., Шевченко М.А., Кудин В. Г. и др. Порошковая металлургия. 2017. № 1–2. С. 110.
40. Николаенко И.В., Турчанин М.А. О закономерностях энергетики смешения меди с РЗМ. Расплавы. 1988. Т. 2. № 6. С. 75.
41. Schott J., Sommer F. // J. Less-Common Metals. 1986. V. 119. P. 307.
42. Судавацова В.С., Шевченко М.О., Иванов М.И. и др. // Порошкова металургія. 2019. № 9/10. С. 107.
43. Березуцкий В.В., Иванов М.И. // Там же. 2009. № 7/8. С. 111.
44. Ivanov M., Berezutski V., Usenko N., Kotova N. // Int. J. Mater. Res. 2017. V. 108. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.3139/146.111445>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.01

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaKPO_4 – CaNaPO_4

© 2021 г. Н. К. Орлов^{a,b,*}, А. К. Киселева^a, П. А. Милькин^a, П. В. Евдокимов^{a,c,d},
В. И. Путляев^{a,c}, Yaxiong Liu^e

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, 119991, Россия

^b Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Unter den Eichen 44-46, Berlin, 12203, Germany

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

^d Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, 119071, Россия

^e Institute of Advanced Manufacturing Technology, Xi'an, Shanxi, 710049, P.R. China

*e-mail: nicolasorlov174@gmail.com

Поступила в редакцию 03.09.2020 г.

После доработки 12.10.2020 г.

Принята к публикации 13.10.2020 г.

Изучена высокотемпературная область фазовой диаграммы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 – CaKPO_4 . Определены составы фазовых полей при температуре 1200°C. Показано, что область трикальциевого состава при данной температуре состоит из двух однофазных областей – высокотемпературного α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и низкотемпературного β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Определены верхние температуры существования некоторых фазовых полей сечения фазового треугольника при 1200°C.

Ключевые слова: смешанные фосфаты кальция, натрия и калия, фазовые превращения, тройные фазовые диаграммы

DOI: 10.31857/S0044453721070190

Исследование материалов для костного имплантирования ведется уже долгое время и направлено, в своей основной массе, на увеличение уровня резорбируемости в среде организма. На данный момент предложено несколько решений этой задачи, наиболее перспективные из которых – уменьшение объема имплантата, а если точнее – количество материала в имплантате (изготовление имплантата в виде каркаса с объемом пустого пространства до 70%) [1–3], и изменение состава материала [4–6]. В последнем методе речь идет об отходе от используемых в настоящий момент различных форм апатита общей формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ (где чаще всего $\text{X} = \text{OH}^-$, но также встречаются F^- , CO_3^{2-}) и трикальциевого фосфата (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [7–11] к соединениям с менее стабильной решеткой. Таковыми являются, например, соединения замещенного ТКФ $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$, в котором часть ионов кальция замещена щелочными металлами ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+). Такие материалы показывают лучший уровень резорбции, а варьирование соотношения $\text{Ca}/\text{K}/\text{Na}$ предоставляет свободу выбора фазового состава и регулирования уровня резорбции [12].

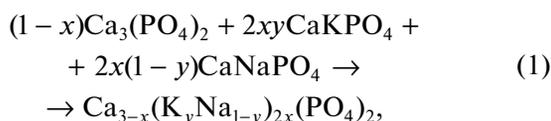
Однако, при использовании любого из вышеперечисленных подходов – создании каркаса или изменении химического состава материала – происходит падение прочностных свойств. Одной из причин такого поведения являются фазовые переходы, которые начинают происходить в процессе нагревания/охлаждения в материале при изменении при внедрении в решетку посторонних ионов. Знание фазовых отношений и границ существования твердых фаз необходимо при спекании в том числе для выбора оптимального температурного режима.

Упрощая, можно сказать, что соединения $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , $x = 0-1$) представляют собой смесь трех основных компонентов: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ), CaNaPO_4 (натриевый ренанит) и CaKPO_4 (калиевый ренанит). Соответственно, для успешного спекания необходимо знание фазовых отношений в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 – CaKPO_4 . В литературе представлены сведения для части этой системы [13–16], но некоторые из указанных данных нуждаются в перепроверке, в то время как некоторые данные полностью отсутствуют.

Целью данной работы было выяснение фазовых отношений в высокотемпературной области системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—CaNaPO}_4\text{—CaKPO}_4$.

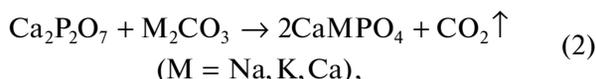
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Смешанные тройные фосфаты были синтезированы в соответствии со следующим уравнением твердофазной реакции:

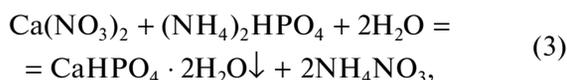


где $y = 0.1\text{—}0.9$ (через 0.1).

Получение двойных фосфатов кальция и щелочных металлов осуществляли твердофазным методом по уравнению реакции:



$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ был синтезирован разложением при 800°C брушита — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осажденного из 0.6 М растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (оба — “ч.д.а.”) по реакции



кроме того для синтеза двойных фосфатов использованы Na_2CO_3 (“ч.д.а.”), K_2CO_3 (“ч.д.а.”).

Смеси были размолоты в планетарной мельнице в течение 10 мин в среде ацетона, а затем подвергнуты обжигу в интервале температур $800\text{—}1200^\circ\text{C}$ продолжительностью до 36 часов. Полученные после отжига порошки дезагрегировали помолом в планетарной мельнице Pulverisette (Fritsch, Германия).

Исследования фазового состава образцов проводили с помощью X-ray diffraction (XRD) на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съемку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга–Брентано на отражение) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения (длина волны $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$). Для коррекции спектра в качестве внутреннего стандарта использовали порошок кремния (ASTM). Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью программы WinXPow (STOE, Germany) при использовании базы данных ICDD PDF-2.

Дифференциально-термический (ДТА) и термogravиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исследуемой области фазовой диаграммы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—CaNaPO}_4\text{—CaKPO}_4$ была выбрана область от 1200 до 1400°C . Это связано с особенностями спекания кальций-фосфатных материалов. Как показывают исследования [11, 15] оптимальная температура спекания замещенных фосфатов кальция лежит не ниже 1200°C ввиду недостаточной диффузии ионов при температуре ниже. В то же время ограничение в 1400°C обусловлено температурами плавления компонентов — при данной температуре. Исследование границ фазовых полей проводилось для температур 1200°C .

Точки на фазовой диаграмме выбирались линиями из вершины, в которой расположен ТКФ к стороне $\text{CaNaPO}_4\text{—CaKPO}_4$. Таким образом удалось в лучшей степени изучить область, близкую к ТКФ, так как именно она, а если точнее, ее левая верхняя часть является, на наш взгляд наиболее перспективной с точки зрения производства костных имплантатов. Близость к большему содержанию кальция позволяет сохранить скорость резорбции на адекватном уровне (при больших значениях содержания К и Na скорость растворения становится слишком высокой [15]), а удаленность от стороны $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—CaKPO}_4$ позволяет избежать чрезмерной цитотоксичности. Соответственно, были выбраны направления ТКФ— $\text{CaK}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{PO}_4$, ТКФ— $\text{CaK}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{PO}_4$ и ТКФ— $\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{PO}_4$ (рис. 1).

Исследования фазового состава проводились методом закалки образцов на металлических пластинах с интересующей температуры. Таким образом удавалось предотвратить протекание достаточно быстро проходящих фазовых превращений — при обычной закалке на воздухе рентгенофазовый анализ показывал присутствие низкотемпературных фаз. Скорость закалки составляла порядка 50 K/мин в случае закалки на воздухе и порядка 1000 K/мин в случае закалки порошков между металлическими пластинами. Результаты фазового анализа представлены на рис. 2. Видно, что во всех приведенных составах присутствует фаза $\beta\text{-ТКФ}$. По мере добавления щелочных металлов появляются фазы “А” и “Х”, что говорит о дестабилизации решетки трикальциевого фосфата и начале процессов его распада.

Полученные результаты были также представлены в более наглядном виде — сечения трехкомпонентной фазовой диаграммы при 1200°C . Для большей наглядности и проверки полученных результатов к сечению были дополнительно добавлены диаграммы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—CaKPO}_4$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{—CaNaPO}_4$. Получившаяся область показана на рис. 3.

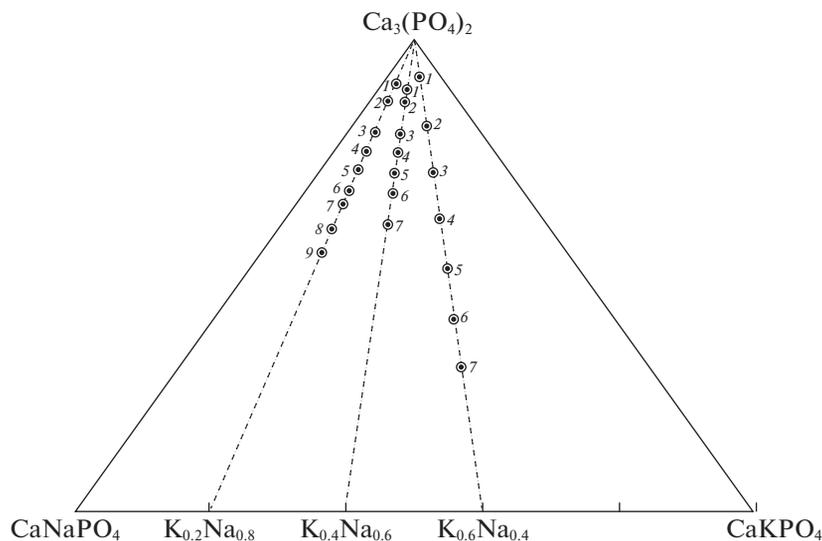


Рис. 1. Фазовый треугольник $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 – CaKPO_4 со схематично нанесенными точками (1–9), соответствующих исследованным составам (табл. 1).

Стоит отметить, что при анализе рентгенограмм полученных образцов не было обнаружено фазы α -ТКФ, тем не менее, она указана на рис. 3, что связано с тем, что данная фаза существует при 1200°C в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaKPO_4 , что означает, что она должна также уходить внутрь фазового треугольника $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaKPO_4 – CaNaPO_4 . Очевидно, область ее существования достаточно узкая, что не позволило установить ее наличие экспериментально при выбранном шаге составов. То же касается и двухфазной области “А” + α -ТКФ и трехфазной области “А” + α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Исследование верхних границ найденных фазовых областей проводилось методом ДТА. Вид кривых ДТА представлен на рис. 4.

Различие в температурах начала тепловых эффектов обусловлено явлением переохлаждения, в

связи с чем температура эффекта определялась по кривой нагрева. Полученные температуры не позволяют построить поверхности границ существования указанных фазовых полей, однако они дают представление о примерных температурных интервалах, возможных для спекания материалов из этой системы (рис. 5). Кроме того, исходя из слабой интенсивности, а также визуальных наблюдений образцов после исследования ДТА, полученные эффекты соответствуют переходам твердое–твердое, что говорит об отсутствии плавления ниже температуры 1400°C .

Таким образом, исследованы фазовые отношения в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaKPO_4 – CaNaPO_4 при температуре 1200°C . Область трикальциевого фосфата состоит из двух полей твердых растворов на основе α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, разделен-

Таблица 1. Фазы найденные в процессе исследований

<i>N</i>	Линия ТКФ– $\text{CaK}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{PO}_4$	Линия ТКФ– $\text{CaK}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{PO}_4$	Линия ТКФ– $\text{CaK}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{PO}_4$
1	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
2	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “А”	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “Х”
3	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “А”	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “А”	“Х” + “А”
4	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “А”	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “А” + “Х”	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “А” + “Х”
5	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “А”	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “А” + “Х”	“Х” + α -Rh*
6	“А”	β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + “А” + “Х”	“Х” + α -Rh*
7	“А”	“А” + “Х”	α -Rh*
8	“А”	—	—
9	“А” + α -Rh*	—	—

Обозначения: Rh – условное обозначение фазы $\text{CaK}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{PO}_4$. Фазы “А” и “Х” соответствуют твердым растворам на основе $\text{Ca}_3\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$ (структура нагельшмидтита) и $\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ (структура типа апатита).

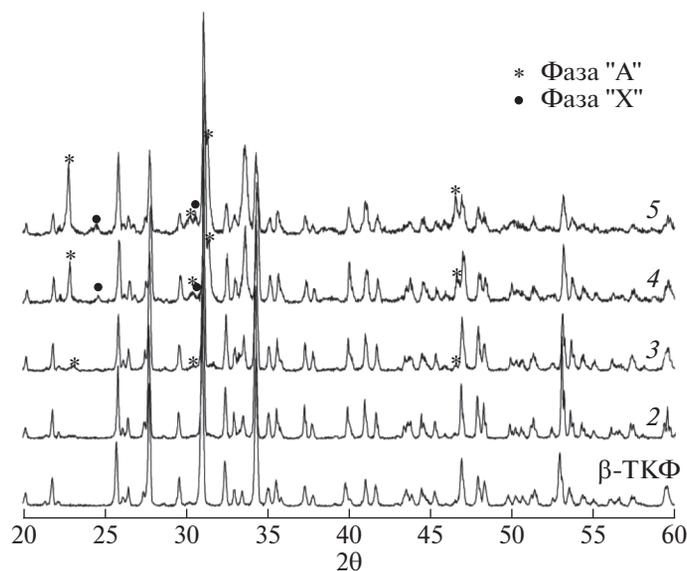


Рис. 2. Фазовый состав образцов (2–5) по линии ТКФ–CaK_{0.4}Na_{0.6}PO₄. Найденные в процессе исследований фазы указаны в табл. 1.

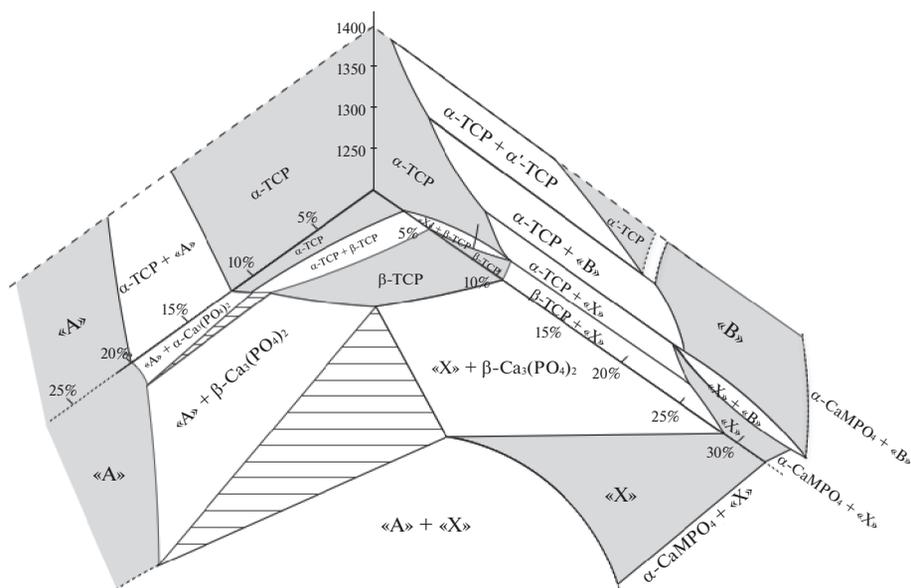


Рис. 3. Часть трехкомпонентной фазовой диаграммы Ca₃(PO₄)₂–CaKPO₄–CaNaPO₄.

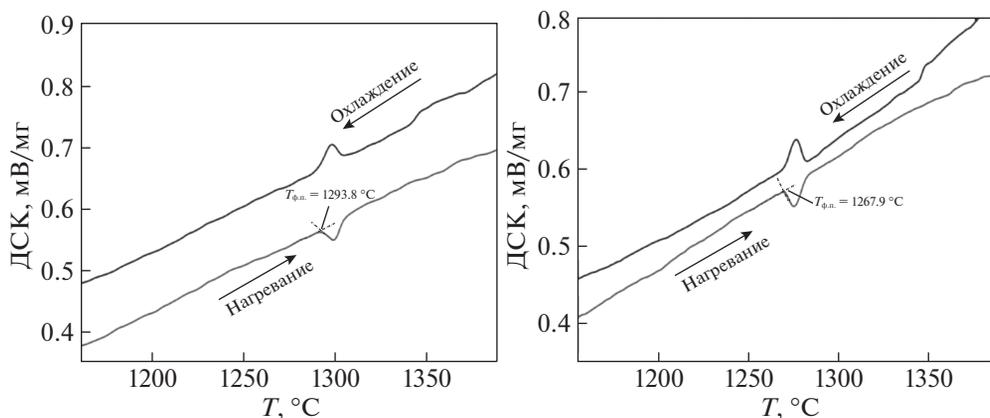


Рис. 4. Кривые ДТА образцов из внутренней части фазовой диаграммы Ca₃(PO₄)₂–CaKPO₄–CaNaPO₄.

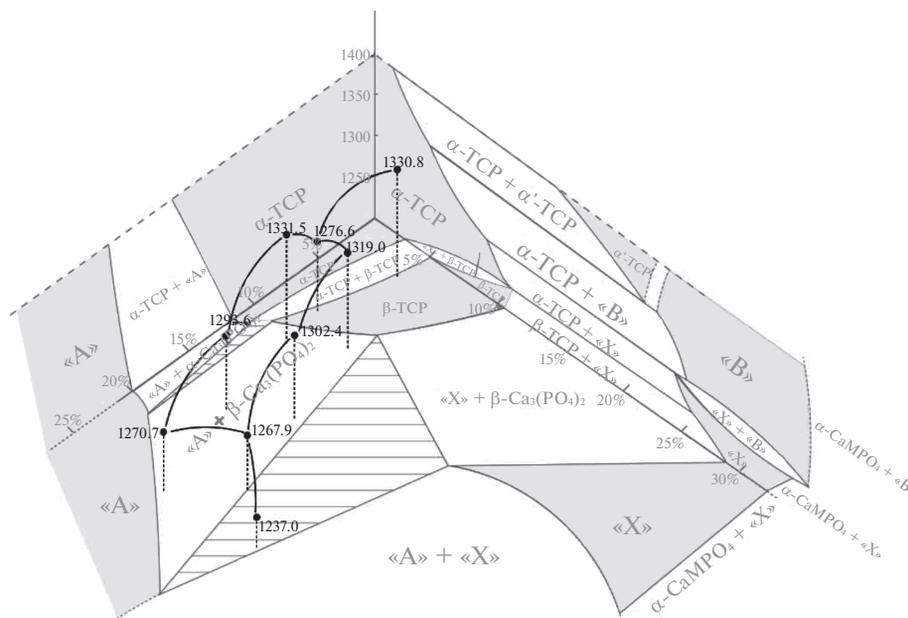


Рис. 5. Верхние температуры существования фазовых полей сечения при 1200°C.

ные двухфазной областью. Помимо этого, при указанной температуре становятся стабильными три структуры на основе α -CaMPO₄ (структура ренанита), «А» (структура нагельшмидита) и «Х» (апатитоподобная структура). Выяснено, что в высокотемпературной области присутствуют две трехфазные области, содержащие фазы «А» + α -Ca₃(PO₄)₂ + β -Ca₃(PO₄)₂ и «А» + β -Ca₃(PO₄)₂ + «Х». Указанные поля становятся нестабильными при температурах ниже 1350°C и претерпевают переход в другие конденсированные фазы. Образование жидкой фазы при превышении указанных температур не наблюдалось.

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проектов № 19-38-90199 и № 19-38-60063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ievlev V.M., Putlyayev V.I., Safronova T.V., Evdokimov P.V. // Inorg. Mater. 2015. T. 51. С. 1297. <https://doi.org/10.1134/S0020168515130038>
- Hing K.A. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005. V. 2. P. 184. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02020.x>
- Zocca A., Colombo P., Gomes C.M., Günster J. // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 1983. <https://doi.org/10.1111/jace.13700>
- Berger G., Gildenhaar R., Ploska U. // Biomaterials. 1995. V. 16. P. 1241. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(95\)98131-W](https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)98131-W)
- Bredig M.A. // J. Phys. Chem. V. 46 (1942) P. 747. <https://doi.org/10.1021/j150421a009>
- Ando J. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1958. V. 31 P. 201.
- Jarcho M. // Clin. Orthop. Relat. Res. 1981 P. 259. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7018783> (accessed March 25, 2019).
- Jarcho M., Bolen C.H., Thomas M.B. et al. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P.2027. <https://doi.org/10.1007/PL00020328>
- Dorozhkin S.V., Epple M. // Angew. Chemie-International Ed. 2002. V. 41. P. 3130.
- Kanazawa T. Inorganic phosphate materials. New-York: Elsevier, 1989.
- Champion E. // Acta Biomater. 2013. V. 9 P. 5855. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.11.029>
- Orlov N.K., Putlyayev V.I., Evdokimov P.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. <https://doi.org/10.1134/S0020168518050096>
- Znamierowska T. // Zesz. Nauk. Politech. Sl. 1982. V. 709. P. 33.
- Znamierowska T. // Zesz. Nauk. Politech. Sl. 1982. V. 709. P. 45.
- Orlov N.K., Evdokimov P.V., Milkin P.A. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 5410. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.044>.
- Evdokimov P.V., Putlyayev V.I., Ivanov V.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1219. <https://doi.org/10.1134/S0036023614110084>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:547.29:539.3

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В СМЕСЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ ИНДИКАТОРАМИ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Жорин^{a,*}, М.Р. Киселев^{b,**}

^a Российская академия наук, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова, 119991 Москва, Россия

^b Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119991 Москва, Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

**e-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 08.09.2020 г.

После доработки 01.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Исследованы смеси сверх высокомолекулярного полиэтилена высокой плотности (ПЭСВМ, $T_{пл} = 141^\circ\text{C}$, энтальпия плавления 180 Дж г^{-1}) с 90 мас. % низкомолекулярного компонента (медный комплекс фталоцианина, антрацен, янтарная кислота, спиропиран) в присутствии кислотно-основных индикаторов (антрахинон, фенолфталеин, феноловый красный, бромкрезоловый пурпурный, конго красный, метилоранж, тимоловый синий) и органических кислот (янтарная, фумаровая, аспарагиновая) меламина и циануровой кислоты после пластического деформирования под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Анализ образцов проведен методом ДСК. Определены энтальпии плавления полимера в деформированных смесях (от 135 до 763 Дж г^{-1}). Установлено, что в ряду смесей с органическими кислотами энтальпия плавления ПЭСВМ возрастала по мере увеличения силы кислоты; в смесях со щелочными индикаторами энтальпия плавления полимера не превышала 210 Дж г^{-1} , а в смесях с кислотными индикаторами варьировалась в пределах $664\text{--}763 \text{ Дж г}^{-1}$. На термограммах деформированных смесей при температурах ниже $T_{пл}$ полимера выявлены эндотермические пики плавления мелких кристаллитов и экзотермические пики холодной кристаллизации. Показано, что энтальпии кристаллизации полимера из расплава в деформированных смесях мало отличались от энтальпии кристаллизации исходного ПЭСВМ.

Ключевые слова: высокое давление, пластические деформации, полиэтилен высокой плотности, энтальпия плавления, смеси полимер–низкомолекулярные органические вещества

DOI: 10.31857/S0044453721070311

При пластическом деформировании под высоким давлением, проводимом на аппаратах высокого давления типа наковален, в твердых телах с различным типом химической связи деформации могут достигать тысяч раз без нарушения макросплошности. При пластическом деформировании в образцах формируется большое количество структурных дефектов [1]. При обработке в таких условиях традиционные полиолефины (полиэтилен, полипропилен) деструктурируют; при этом снижение молекулярной массы в большей степени зависит от величины деформации (угла поворота наковален), чем от давления деформирования [1]. По данным ИК-спектроскопии, полиэтилен в результате деформирования переходит из орторомбической структуры в триклинную [2].

При нагревании деформированных образцов полиэтилена (ПЭ) до 100°C кристаллическая структура полимера полностью восстанавливается. В работе [3] методом ДСК было установлено, что на термограмме ПЭ, деформированного под давлением 1 ГПа, при $T = 66^\circ\text{C}$ присутствует экзотермический пик с энтальпией 4.9 Дж г^{-1} , который связывали с рекристаллизацией мелких кристаллитов. В работе [4] методом ЭПР и методом измерений спада свободной индукции исследовали молекулярную подвижность в деформированном ПЭ и установили, что в аморфной фазе полимера образуются упорядоченные области малого размера, плотность которых оказалась выше плотности исходной аморфной фазы.

Таким образом, в полиолефинах в процессе пластического деформирования реализуется подвижность на сегментальном уровне. Это обстоятельство, по-видимому, во многом определяет перестройку надмолекулярной структуры, как в аморфной фазе, так и в кристаллической.

В бикомпонентных смесях пластическому деформированию подвергаются оба компонента. При такой обработке отдельные частицы вытягиваются в плоскости течения – формируется слоистая структура, в которой тонкие слои одного компонента перемежаются слоями другого [5]. В случае бикомпонентных смесей количество структурных дефектов в каждом из компонентов существенно больше, чем при деформировании индивидуальных веществ [6]. По мере увеличения степени деформации в гетерогенных смесях формируются разветвленные межфазные поверхности; при этом в каждом из компонентов увеличивается число атомов и молекул, находящихся на поверхности, по сравнению с внутренними, причем известно, что поведение поверхностных и внутренних атомов и молекул сильно различается.

На межфазных поверхностях, образованных при деформировании, формируются двойные электрические слои – на разнородных поверхностях возникают заряды противоположного знака, т.е. создаются условия для электростатического взаимодействия. Атомы и молекулы, находящиеся на поверхности, а также ближайшие к поверхности атомно-молекулярные слои оказываются в зоне действия градиентов сильных электрических полей, приводящих к поляризации электронной структуры атомов и молекул.

Известно, что возбужденные состояния атомов и молекул обладают большими дипольными моментами, т.е. находятся в поляризованном состоянии. Таким образом, при деформировании только за счет формирования межфазных поверхностей атомы и молекулы переходят в поляризованное – предвозбужденное – состояние. Такие изменения могут оказать существенное влияние, как на протекание химических процессов, так и на процессы структурообразования во время деформирования. После завершения деформирования и снятия давления на разнородных соприкасающихся поверхностях сохраняются двойные электрические слои. При этом часть атомов и молекул может оставаться в поляризованном состоянии и после завершения обработки под давлением. Это обстоятельство может оказать влияние на термоинициируемые процессы в деформированных смесях при их нагревании. Таким образом, восстановление полимерной структуры в деформированных смесях при нагревании будет протекать в образце, значительная часть материала которого может находиться в поле действия электрических полей. Более того, часть фрагментов

макромолекул может образовать с молекулами второго компонента гомогенные смеси в пограничных областях (слоях).

В работе [7] исследовали процесс плавления полиэтилена в деформированных смесях с оксидом V_2O_3 , который в обычных условиях является сильным восстановителем, и с V_2O_5 , который в соединениях является сильным окислителем. Энтальпия плавления полиэтилена в смеси с V_2O_3 достигала 1400 Дж г^{-1} , а в смеси с V_2O_5 составила лишь 100 Дж г^{-1} . В этой связи представляло интерес исследовать процесс структурообразования в полиэтилене в деформированных смесях с различными органическими соединениями, молекулы которых имеют разветвленную электронную структуру, способную поляризоваться в зависимости от окружения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был выбран сверхвысокомолекулярный порошкообразный полиэтилен высокой плотности (ПЭСВМ) с размером частиц $10\text{--}30 \text{ мкм}$, а также следующие органические соединения: медный комплекс фталоцианина, антрацен, янтарная кислота, спиропиран; некоторые кислотнo-основные индикаторы: антрахинон, фенолфталеин, феноловый красный, бромкрезоловый пурпурный, конго красный, метилоранж, тимоловый синий; органические кислоты: янтарная, фумаровая, аспарагиновая; мела-мин, циануровая кислота. Использовали реактивы марки “х.ч.”; температуры плавления низкомолекулярных компонентов были выше температуры плавления ПЭСВМ. Так, температура плавления янтарной кислоты была 183°C , антрацена – 218°C , а у других органических соединений температуры плавления были выше 250°C . Смеси с низкомолекулярными компонентами, содержавшие 10 мас. \% ПЭСВМ, готовили в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален. Диаметр рабочих поверхностей наковален составлял 20 мм ; для исследования выбирали вещество из кольцевой зоны $15\text{--}20 \text{ мм}$. ДСК-исследование проводили на микрокалориметре Q100 TA INSTRUMENTS. Массу образцов для анализа варьировали в пределах $2\text{--}7 \text{ мг}$; скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 20 К/мин . Кристаллизацию полимера исследовали при охлаждении смесей, нагретых до 190°C .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На термограмме нагревания исходного ПЭСВМ присутствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 141°C и энтальпией

180 Дж г⁻¹, а на термограмме охлаждения – экзопик кристаллизации с максимумом при 114°C и энтальпией 170 Дж г⁻¹. Деформирование образцов ПЭСВМ под давлением 1 ГПа не приводило к каким-либо существенным изменениям на термограммах.

На термограммах нагревания смесей с медным комплексом фталоцианина, антраценом, янтарной кислотой, спиропираном, присутствовали только эндопики плавления ПЭСВМ, положение максимумов которых совпадали с $T_{пл}$ исходного полимера. В табл. 1 приведены энтальпии плавления полимера в различных образцах. В смесях с медным комплексом фталоцианина, антраценом и янтарной кислотой энтальпии плавления различались мало и были меньше, чем в исходном ПЭСВМ. В то же время энтальпия плавления полимера в смеси со спиропираном достигала 520 Дж г⁻¹.

В работе [8] установлено, что спиропиран в результате деформирования под высоким давлением приобретает синюю окраску, как при УФ-облучении растворов. Изменение окраски свидетельствует о переходе органической молекулы в возбужденное состояние. При нагревании деформированных образцов до 80–90°C окраска исчезает, образцы приобретают первоначальный цвет и могут быть окрашены в растворах при УФ-облучении. В деформированных смесях спиропиран – ПЭ присутствовал как синий цвет, так и красный, характерный для кислотной формы спиропирана, образующейся в растворах кислот. Этот результат свидетельствует о том, что в смеси спиропиран – ПЭ при деформировании под давлением образуется также и кислотная форма спиропирана, а это в свою очередь означает, что при пластическом деформировании под давлением 1 ГПа ПЭ способен протонировать молекулы спиропирана. Полученный результат ДСК-исследования свидетельствует о том, что изменившееся в результате пластического деформирования межмолекулярное взаимодействие в смеси за счет возникновения поляризованного состояния в молекулах спиропирана привело к изменению энтальпии процесса структурообразования – плавления полимера.

Кристаллизация полимеров из расплава протекает при температурах ниже $T_{пл}$, т.е. в переохлажденных расплавах. При кристаллизации ПЭ в блоке переохлаждение составляет 25 К, а при кристаллизации капле раствора диаметром 2–9 мкм переохлаждение достигает 55 К. Переохлаждение во многом зависит от наличия в расплаве центров кристаллизации. Кристаллизация исследуемого ПЭСВМ протекает при 114°C, что на 30 К ниже $T_{пл}$. Температура кристаллизация ПЭСВМ в деформированных смесях, нагретых до 190°C, практически не зависела от низкомолекулярного

Таблица 1. Параметры процесса плавления и энтальпия плавления и кристаллизации ПЭСВМ в смесях с различными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент (90 мас. %)	Плавление		Кристаллизация	
	$T_{пл}$, °C	ΔH , Дж/г	$T_{кр}$, °C	ΔH , Дж/г
ПЭСВМ (исходн.)	141	180	114	170
Фталоцианин	142	135	115	130
Антрацен	141	145	111	130
Янтарная к-та	142	150	115	180
Спиропиран	144	520	112	164

компонента и составляла 111–115°C (табл. 1). Таким образом, переохлаждение в деформированных смесях составляло 27–39 К и мало отличалось от переохлаждения при кристаллизации исходного полимера. Энтальпии кристаллизации ПЭСВМ в деформированных смесях с янтарной кислотой и спиропираном мало отличались от энтальпии кристаллизации исходного полимера, а в смесях с фталоцианином и антраценом были на 23% меньше, чем в исходном полимере.

Тот факт, что кристаллизация ПЭСВМ в смеси со спиропираном протекает при тех же параметрах, что и в исходном полимере, свидетельствует о том, что изменения, вызванные совместным воздействием высокого давления и сдвиговых деформаций, приведших к трехкратному увеличению энтальпии плавления полимера, метастабильны и исчезают при нагревании смесей.

Кислотно-основные индикаторы в растворах реагируют на изменения свойств окружающей среды, изменяя свою окраску. Кислотные индикаторы принимают протоны, а основные индикаторы – протоны отдают. Таким образом, изменение окраски индикатора в зависимости от окружающей среды сопровождается поляризацией молекул индикатора. В дальнейшем проводили ДСК-исследования деформированных смесей ПЭСВМ с различными кислотно-основными индикаторами.

На термограммах нагревания деформированных смесей ПЭСВМ с индикаторами, перечисленными в табл. 2, присутствовали эндопики плавления, а в диапазоне 20–100°C – эндо- и экзотермические пики (рис. 1). Энтальпии эндопиков плавления были либо равны энтальпии плавления исходного полимера, либо были больше, достигая 763 Дж г⁻¹ в смеси с конго красным (табл. 2). Процесс плавления ПЭСВМ в большинстве деформированных смесей описывался одиночными эндопиками, температуры максимумов которых мало отличались от $T_{пл}$ полимера. В то же время в смеси с метилоранжем плавлению

Таблица 2. Значения рН кислотно-основных индикаторов, температуры и энтальпии тепловых процессов в диапазоне 20–100°C, плавления ПЭСВМ, и кристаллизации ПЭСВМ в смесях с различными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент	рН	Диапазон 20–100°C		Плавление		Кристаллизация	
		$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
ПЭСВМ (исходн.)				141	180	114	170
Антрахинон*	11.6–13.6	91	10	136	210	113	190
Фенолфталеин	8.2–10	88	245	142	200	110	140
Феноловый красный	6.8–8.4	82	50	142	210	114	180
Бромкрезоловый	5.2–6.8	70	45	142	180	112	125
Пурпурный		115	85				
Конго красный	3.0–5.2	70	90	142	763	115	170
Метилоранж	3.1–4.4	64	97	127; 143	705	115	206
Тимоловый синий	1.2–2.8	66	34	141	664	114	144

* эндо-процесс, в остальных случаях – экзо.

полимера соответствовала суперпозиция двух перекрывающихся эндопиков с максимумами при 127 и 143°C (рис. 1). Снижение $T_{\text{пл}}$ обычно связывают с уменьшением размера частиц материала.

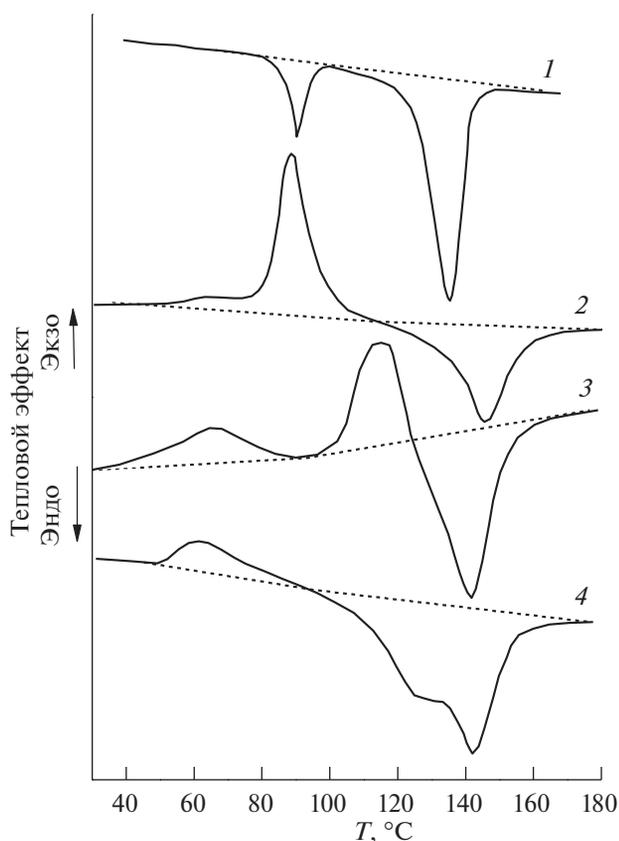


Рис. 1. Термограммы деформированных смесей с антрахиноном (1), фенолфталеином (2), бромкрезоловым пурпурным (3) и метилоранжем (4).

Органические соединения, выбранные для исследования, в обычных условиях различаются по величине рН (табл. 1). В смеси с бромкрезоловым пурпурным, меняющим свою окраску в среде, близкой к нейтральной, энтальпия плавления ПЭСВМ совпадает с энтальпией плавления исходного полимера. При увеличении рН до 11.6–13.6 (усиление щелочных свойств среды) энтальпия плавления полимера в смеси меняется мало, возрастая до 210–220 Дж г⁻¹. При уменьшении рН (переход к кислым средам) в смеси с конго красным (рН 3.0–5.2) происходит скачкообразное увеличение энтальпии плавления до 763 Дж г⁻¹. Дальнейшее уменьшение рН до 1.2–2.8 приводит к небольшому снижению энтальпии плавления до 664 Дж г⁻¹.

Таким образом, энтальпия плавления ПЭСВМ зависит от способности органического компонента реагировать на окружающую среду – основные индикаторы не оказывают существенного влияния на энтальпию плавления полимера, приводя лишь к 18%-ному ее увеличению по сравнению с энтальпией плавления исходного полимера. При переходе от индикаторов нейтральной среды к кислотным индикаторам (рН 3.0–5.2) энтальпия увеличивается в 4.5 раза, а дальнейшее уменьшение рН до 1.2–2.8 приводит к снижению энтальпии плавления на 13%.

Энтальпия плавления характеризует энергию, необходимую для разрушения межмолекулярных связей в кристалле при переходе твердое тело – расплав. В исходном ПЭ межмолекулярные связи определяются энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия. Увеличение энтальпии в смесях с кислотными индикаторами указывает на усиление межмолекулярного взаимодействия. Это, возможно, связано с электростатическим взаимо-

действием на межфазных границах при формировании двойных электрических слоев.

На термограммах деформированных смесей наряду с эндопиком плавления в низкотемпературном диапазоне (20–100°C) присутствовали эндо- и экзопики разной интенсивности (рис. 1). Так, в смеси с антрахиноном при 90°C присутствовал эндопик плавления мелких кристаллитов с энтальпией 10 Дж г⁻¹. Снижение $T_{пл}$ в веществах свидетельствует об уменьшении размера частиц.

Мультимодальное плавление полимеров – несколько эндопиков на термограммах нагревания в диапазоне от 20°C до $T_{пл}$ – описано в литературе и связано с несколькими причинами. Так, при нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [9, 10]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [11] и в статистических [12, 13]. Мультимодальное плавление регистрировали также в индивидуальных полимерах. Так, плавление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности и низкой кристалличности описывалось несколькими эндопиками [12]. Бимодальное плавление проявилось в образцах поли-3-гидроксипропаната, высаженного из хлороформа [14]. Бимодальность плавления в большей степени выражена в образце с большей молекулярной массой, а эндопик при более низкой температуре связывали с формированием мелких кристаллитов.

На термограммах других смесей при температурах ниже $T_{пл}$ ПЭСВМ присутствовали экзопики с энтальпиями от 34 до 245 Дж г⁻¹. Температуры максимумов таких экзопиков в смесях, которые относились к нейтральной или слабокислой среде, лежали при 70–72°C, а в смесях, которые относились к кислой среде, – при 64–66°C.

Знак теплового эффекта низкотемпературные пики характеризует процесс кристаллизации. Холодная кристаллизация – не уникальное явление, присущее только материалам, прошедшим специальную обработку. Так, на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78°C полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, плавится при 24°C, а при 136°C кристаллизуется. В работе [15] было установлено, что на термограмме ДСК отожженного поли(L-лактида) присутствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 175°C. На термограмме закаленного образца регистрировали скачок теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, экзопик кристаллизации при 130°C и эндопик плавления при 175°C. На термограмме ДСК полилактида при $T = 60°C$ зарегистрирован переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, при $T = 150–155°C$ полимер плавится, а в

Таблица 3. Константы диссоциации органических кислот (pK_a) и энтальпии плавления ПЭСВМ в смесях с кислотами после деформирования под давлением 1 ГПа

Кислота	pK_a	ΔH , Дж/г
Янтарная	4.80	150
Фумаровая	3.03	270
Аспарагиновая	1.88	330

диапазоне 85–140°C протекает холодная кристаллизация [16]. Холодная кристаллизация протекала и в полипропилене, подвергнутом пластическому деформированию под высоким давлением [17].

В отличие от термограмм большинства деформированных смесей на термограмме смеси с бромкрезоловым пурпурным присутствуют два экзопика с максимумами при 70 и 115°C и энтальпиями 45 и 85 Дж г⁻¹ соответственно. Таким образом, процесс холодной кристаллизации в этой смеси протекает в две стадии. Суммарная энтальпия низкотемпературных экзопиков, относящихся к холодной кристаллизации, составила 130 Дж г⁻¹, а энтальпия кристаллизации ПЭСВМ из расплава в этой смеси составила 125 Дж г⁻¹.

Наряду с исследованием смесей ПЭСВМ с кислотными индикаторами представляло интерес исследовать смеси с некоторыми органическими кислотами после деформирования под высоким давлением. В качестве компонентов смесей использовали янтарную, фумаровую и аспарагиновую кислоты. На термограммах смесей с этими кислотами присутствовали одиночные эндопики плавления, энтальпии которых возрастали по мере увеличения силы кислоты (табл. 3). Энтальпии кристаллизации полимера в смесях из расплава составили 180, 200 и 170 Дж г⁻¹ соответственно, т.е. мало отличались от энтальпии кристаллизации исходного ПЭСВМ.

Меламин и циануровая кислота являются структурными аналогами. Но меламин содержит в своем строении NH₂-группы и проявляет свойства основания, а циануровая кислота проявляет слабые кислотные свойства за счет ОН-групп. В паре меламин – циануровая кислота энтальпия плавления ПЭСВМ в смесях с этими компонентами составила 170 и 380 Дж г⁻¹ соответственно. Константа диссоциации для циануровой кислоты составляет 6.3×10^{-7} , а для янтарной кислоты – 7.4×10^{-5} . Но при этом энтальпия плавления ПЭСВМ в смеси с циануровой кислотой в 2.5 раза больше, чем в смеси с янтарной.

Для выяснения вопроса о временной устойчивости установленных эффектов смеси полимера со спиропираном и конго красным анализирова-

ли через две недели хранения при комнатных условиях. Термограммы таких смесей практически совпадали с полученными сразу после обработки под давлением.

Различия энтальпий для разных образцов одной и той же смеси варьировались в пределах 15–20%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При пластическом деформировании в гетерогенных смесях формируются разветвленные межфазные границы. На разнородных соприкасающихся поверхностях возникают двойные электрические слои – поверхности заряжаются разнородными зарядами. В результате деформирования снижаются размеры гетерогенных областей и возрастает количество поверхностных атомов и молекул по сравнению с внутренними. Поверхностные атомы и молекулы, а также атомы и молекулы в прилегающих к поверхности атомно-молекулярных слоях оказываются в зоне действия градиентов электрических полей – это приводит к поляризации электронной структуры атомов и молекул в поверхностных и приповерхностных слоях. Следствием такой поляризации будет изменение дипольных моментов атомов и молекул. Таким образом, формирование надмолекулярной структуры ПЭСВМ, как во время деформирования, так и при нагревании смесей будет проходить в поляризованной среде.

Энтальпии плавления в деформированных смесях варьировались в широких пределах: от 135 до 763 Дж г⁻¹. Фталоцианин и антрацен состоят из плоских, симметричных, трудно поляризуемых молекул, и в смесях с этими веществами энтальпии плавления ПЭСВМ составили 135 и 145 Дж г⁻¹ соответственно. В ряду смесей с органическими кислотами энтальпия плавления полимера возрастала с увеличением силы кислоты и в смеси с аспарагиновой кислотой составила 330 Дж г⁻¹. Сила кислоты характеризует способность молекул отдавать протон, т.е. поляризоваться. Чем сильнее увеличивается дипольный момент молекулы кислоты, тем сильнее изменится поляризация в соседних молекулярных фрагментах полимерных цепей. Кислотные индикаторы в растворах принимают протоны от молекул кислоты, переходят в поляризованное состояние и меняют свою окраску. В смесях с кислотными индикаторами энтальпия плавления ПЭСВМ варьируется от 664 до 763 Дж г⁻¹. Столь высокие значения энтальпии могут быть связаны с сильной поляризацией молекул индикаторов. Это позволяет предположить, что ПЭСВМ, как и в случае смеси со спиропираном, протонирует молекулы кислотных индикаторов. Энтальпии кристаллизации ПЭСВМ из расплава в деформированных смесях мало отличались от энтальпии плавления исход-

ного полимера. Это свидетельствует о том, что изменения в деформированных смесях, приводящие к высоким значениям энтальпии плавления ПЭСВМ, метастабильны и отжигаются при нагревании смесей до 180°C.

В работе [18] было установлено, что при пластическом деформировании под высоким давлением гетерогенные смеси органических соединений гомогенизируются на молекулярном уровне. В работе [19] было установлено, что при обработке под давлением в смесях алюминия и меди формируются твердые растворы. Гомогенизация смесей порошков полиэтилена и полипропилена на сегментальном уровне установлена в [20, 21]. В работе [22] показано, что полимеризация малеимида при обработке под давлением существенно зависит от присутствия в смеси полипропилена. Это свидетельствует об интенсивном межфазном взаимодействии в деформируемых смесях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
2. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В. и др. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
3. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Там же. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
4. Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И. и др. // Там же. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311.
5. Жорин В.А., Ливищ Л.Д., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 110.
6. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144.
7. Zhorin V. A., Kiselev M. R., Kotenev V. A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 5. P. 819.
8. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Киселев М.Р. и др. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 6. С. 977.
9. Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6.
10. Кучменова Л.Х. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена: дис. ... канд. техн. наук. Нальчик: ФГБУ Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 2014.
11. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. <https://doi.org/10.1002/app.40151>
12. Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.
13. Qiu J., Xu J., Niu Y., Wang Z. // J. Polymer Sci.: part B: Polymer Physics. <https://doi.org/10.1002/polb>
14. Бычук М.А. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксипропиридата и поли-ξ-капролактона: дис. ... канд. техн. наук. М.: ФБГУ Московский государственный университет дизайна и технологии, 2016.

15. *Седуш Н.Г.* Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ФГБУ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 2015.
16. *Гужова А.А.* Электретные композиционные материалы на основе полилактида: дис. ... канд. техн. наук. Казань: ФГБУ Казанский национальный исследовательский университет, 2016.
17. *Жорин В.А., Киселев М.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 403.
18. *Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.В., Ениколопан Н.С.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 3. С. 647.
19. *Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л. и др.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39.
20. *Жорин В.А., Киссин Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопан Н.С.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 118.
21. *Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопан Н.С.* // Там же. 1979. Т. 244. № 5. С. 1153.
22. *Жорин В.А., Крючков А.Н., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. 1985. Т. 37Б. № 3. С. 212.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОЙ СИСТЕМЫ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД МЕТОДОМ
ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

© 2021 г. И. А. Солонина^а, Т. В. Лаптинская^б, М. Н. Родникова^{а,*}, Е. В. Широкова^а^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия^б Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 07.08.2020 г.

После доработки 14.09.2020 г.

Принята к публикации 16.09.2020 г.

Жидкая система этиленгликоль–диметилсульфоксид исследована различными физико-химическими методами. Не все полученные результаты получили объяснение, в частности, вопрос о микрорасслаивании в определенном концентрационном и температурном интервале. Поэтому, в настоящей работе эта система исследована методом динамического рассеяния света. Получены спектры рассеянного света, автокорреляционные функции интенсивности, рассчитаны времена релаксации, коэффициенты самодиффузии и гидродинамические радиусы образующихся ассоциатов. Полученные результаты объяснены сольвофобными эффектами и микрорасслаиванием, подтверждающимся обнаруженным нами ранее жидкофазным расслаиванием в определенном температурном и концентрационном интервале.

Ключевые слова: жидкая система, микрорасслаивание, метод динамического рассеяния света, сольвофобный эффект

DOI: 10.31857/S0044453721070244

Водные растворы этиленгликоля (ЭГ) и диметилсульфоксида (ДМСО) широко применяются как криоагенты, в частности, в криобиологии для длительной консервации органов и клеток [1]. Показано, что в системе H₂O–ЭГ основную роль в переохлаждении жидкой фазы и длительного существования в переохлажденном состоянии играет устойчивость смешанной сетки водородных связей в этой системе [2]. В системе H₂O–ДМСО состав и строение молекулы ДМСО позволяют предположить наличие гидрофобных эффектов в этой системе, что было доказано изучением объемных свойств [3] и методом статического рассеяния света [4].

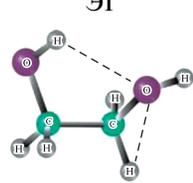
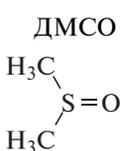
Представляло интерес исследовать систему ЭГ–ДМСО с целью выявить влияние молекул ДМСО на пространственную сетку H-связей ЭГ, отчасти похожую на пространственную сетку воды [5].

В табл. 1 приводим физико-химические свойства компонентов системы ЭГ–ДМСО.

Отметим малый коэффициент самодиффузии молекул ЭГ, большую вязкость и малую изотермическую сжимаемость жидкого ЭГ. Молекулу

ДМСО отличает значительная электронодонорная способность.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых веществ [6]

Характеристика	ЭГ	ДМСО
		
<i>M</i>	62	78
<i>μ</i> , D	2.88	3.96
<i>DN</i> _{SbCl5}	18.5	29.8
<i>T</i> _{пл} , K	260	297
<i>T</i> _{кип} , K	470	462
$\rho^{(25^\circ\text{C})} \times 10^3$, кг/м ³	1.113	1.0955
$\eta^{(25^\circ\text{C})} \times 10^{-3}$, Па с	16.16	2
<i>D</i> × 10 ⁵ , см ² /с	0.083	0.72
<i>n</i> _D ²⁰	1.4310	1.4787
$\beta_T \times 10^{-11}$, Па ⁻¹	37.4	–

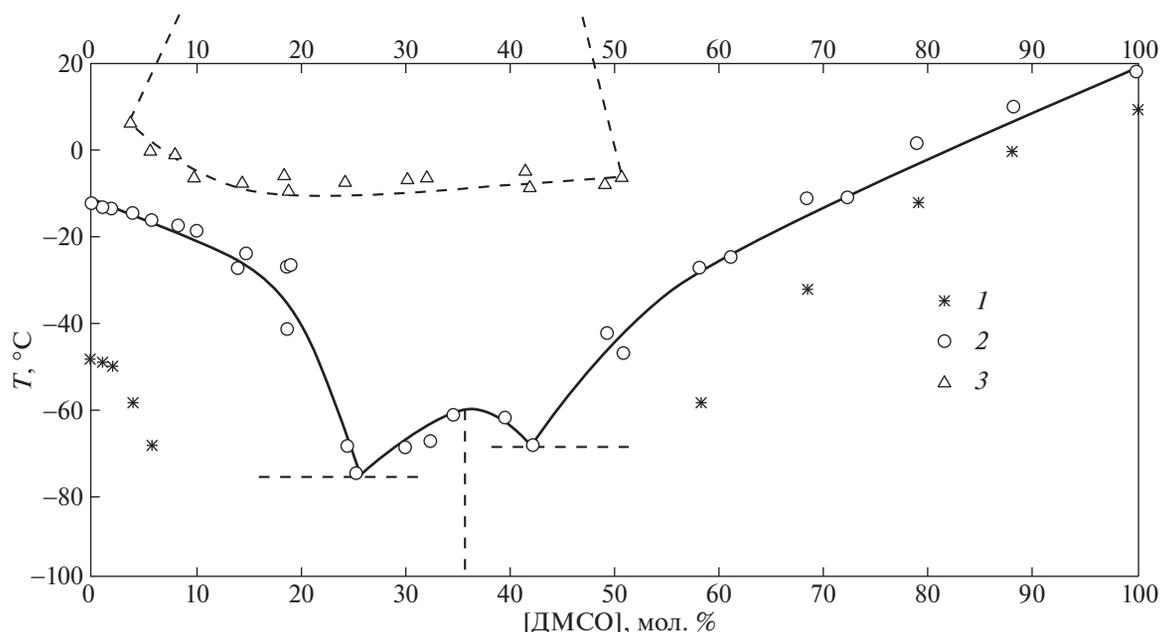


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы ЭГ–ДМСО [7]; * – температура кристаллизации при охлаждении образцов (кривая охлаждения); ° – температура плавления образцов (линия ликвидуса); Δ – температура расслаивания при медленном нагревании образцов после быстрого охлаждения до температуры стеклования (148 К).

Фрагмент фазовой диаграммы системы ЭГ–ДМСО, полученной нами методом дифференциальной сканирующей калориметрии [7], приводим на рис. 1.

На фазовой диаграмме показано сильное переохлаждение жидкой фазы, стеклование при ~148 К и образование соединения ДМСО·2ЭГ при ~213 К. При медленном нагревании после быстрого охлаждения жидкой фазы до температуры стеклования зарегистрировано жидкофазное расслаивание в интервале температур от 281 до 268 К и концентраций 5 мол. % ДМСО – 50 мол. % ДМСО (рис. 1). Похожее жидкофазное расслаивание (нагревание после сильного охлаждения) было найдено и в ряде других этиленгликолевых неэлектролитных системах [8].

Энтальпии смешения ЭГ и ДМСО, измеренные при 308 К, отрицательны во всей области концентраций [9].

Концентрационные зависимости плотности этиленгликолевых растворов ДМСО показывают слабый максимум при 2 мол. % ДМСО, исчезающий при повышении температуры [10, 11]. Кажущийся объем ДМСО, рассчитанный нами по данным работы [10], имеет очень слабый минимум при той же концентрации ДМСО.

Область малых концентраций ДМСО в этиленгликолевых растворах была исследована нами методом спин-эхо на протонах в интервале температур 303–343 К. Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии и молекул

ЭГ и ДМСО имеет плавный ход на повышение и не обнаруживает сольвофобных эффектов [12].

Измерения статического рассеяния света в интервале концентраций 0–17 мол. % ДМСО при двух температурах 293 и 323 К также ясно не показали наличия сольвофобных эффектов в системе ЭГ–ДМСО [13].

Мы связываем сольвофобные эффекты (сольвофобную сольватацию и сольвофобное взаимодействие) с лабильностью и упругостью пространственной сетки водородных связей в жидких системах [14]. Температурную зависимость объемных свойств и теплоемкости [10, 11, 15] и слабое выражение сольвофобных эффектов в этиленгликолевых растворах ДМСО мы объясняем малой лабильностью пространственной сетки Н-связей в ЭГ, большой вязкостью ЭГ, сильно зависящей от температуры, и малым коэффициентом самодиффузии, т.е. малой подвижностью молекул ЭГ, малой способностью образовать полость для сольвофобной сольватации ДМСО в ЭГ.

Для исследования распределения частиц ДМСО в растворе ЭГ на больших масштабах длины, для изучения ассоциаций в жидкой фазе системы ЭГ–ДМСО, их регистрации и рассмотрения на молекулярном и наноуровне, для определения размеров образующихся частиц, их подвижности и кинетики их образования был выбран метод рассеяния света, две его модификации – статическое или упругое, и, в основном, динамическое или квазиупругое, рассеяние света.

В основе этих методов лежит анализ интенсивности флуктуаций концентраций рассеянного света.

В методе статического светорассеяния измеряется средняя интенсивность рассеянного света, которая определяется средней величиной флуктуаций концентраций. Этим методом мы определили концентрации, которым соответствуют наибольшие интенсивности рассеянного света, т.е. концентрации при которых образуются ассоциаты.

Динамическое светорассеяние позволяет определить время жизни флуктуаций [16]. В основе этого метода лежит анализ флуктуаций интенсивности света, рассеянного частицами, находящимися в состоянии Броуновского движения. Возникающие при этом временные флуктуации интенсивности рассеянного света анализируются автокоррелятором, который строит корреляционную функцию сигнала. В эксперименте измеряют корреляционную функцию интенсивности рассеянного света, из которой вычисляют времена релаксации движений и коэффициент диффузии образующихся частиц. Метод применим для частиц размером от 0.6 нм, т.е. от 6 Å [16]. Заметим, что диаметр молекулы ДМСО составляет 5.7 Å [17].

Возможности применения метода динамического рассеяния света к смесям жидкостей, растворам электролитов и неэлектролитов, в частности, к водным растворам ДМСО, подробно описаны в работах М. Sedlak [18–20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по светорассеянию проведены на гониометре-корреляторе AVL-CGS-6010, Ланген, Германия. Прибор оснащен He-Ne-лазером с длиной волны 632.8 нм. Мощностью 23 мВт. Коррелятор имеет 250 каналов. Минимальное время задержки 250 нс, максимальное – 4 с. Интенсивность сигнала рассеивания измеряется счетчиком фотонов как среднее число фотоимпульсов за 1 с. В данной работе мы полагаем 1 фотон в секунду = 1 Гц. Время накопления корреляционной функции в первый день наблюдения 5–10 мин, в дальнейшие дни 30–40 мин. Угол рассеяния был выбран 30 или 40° (меньше обычного 90°). Рассеивающий объем, образованный пересечением трека лазерного пучка и линиями апертуры приемника, равен 150 мкм и находится в центре цилиндрической кюветы диаметром 10 мм с исследованным раствором. Термостатирование образца осуществлялось с помощью термостата Lauda. Температура выдерживалась с точностью ± 0.1 К.

В экспериментах измеряется автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света (КФ)

$$g_2(t) = \frac{\langle I(t_n)I(t_n + \tau) \rangle}{\langle I(t_n) \rangle \langle I(t_n + \tau) \rangle}, \quad (1)$$

где t_n – момент фотоотсчета (произвольный момент времени), τ – время задержки между перемножаемыми сигналами.

Подробное описание эксперимента и расчетов времен релаксации (t_{oi}) и коэффициента трансляционной диффузии (D) описано в работах [21, 22]. Укажем только, что для определения времен релаксации из автокорреляционной функции интенсивности использовался алгоритм CONTIN [23], а коэффициент диффузии связан с временем релаксации $D = (1/t_{oi})q^{-2}$, где $q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ – волновой вектор рассеяния для данного угла θ , n – коэффициент преломления раствора, λ_0 – длина волны облучающего света лазера.

Из коэффициентов трансляционной диффузии по формуле Стокса–Эйнштейна рассчитывался гидродинамический радиус (R_h) твердой частицы, диффундирующей с той же скоростью, что и рассматриваемый рассеивающий объект.

Когда в растворе присутствуют частицы разных размеров, то автокорреляционная функция представляет собой сумму экспоненциальных спадов, соответствующих каждому из видов ассоциатов, с соответствующими временами релаксации.

Мы исследовали систему ЭГ–ДМСО в интервале концентраций 0–50 мол. % при двух температурах 302 и 322 К. Из-за большой вязкости растворов съемки проводили через разные времена после приготовления образцов, учитывая их гигроскопичность.

Прежде всего, статическим методом рассеяния света мы рассмотрели концентрационную зависимость средних значений интенсивности рассеянного света при угле рассеяния 40°. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из таблицы видны максимумы интенсивностей, увеличивающиеся на десятый день съемок и с повышением температуры.

Область 2–3 мол. % ДМСО коррелирует с минимумом молярного парциального объема ДМСО [10] и максимумом теплоемкости [15] в исследованной системе. Мы склонны объяснить максимум рассеяния света в этой области концентраций сольвофобным эффектом ДМСО в этиленгликолевом растворе. Температурные зависимости эффектов в этой области концентраций, вероятно, связаны с достаточно высокой вязкостью раствора и ее сильной зависимостью от температуры.

Таблица 2. Интенсивности рассеянного света (I , кГц (40°)) в системе ЭГ–ДМСО при температуре 302 и 322 К

ДМСО мол. %	302 К (1 день)	302 К (10 день)	322 К (1 день)	322 К (10 день)
0.39	1.63	2.09	1.93	2.10
0.79	1.73	2.92	1.88	2.52
0.83	1.59	2.47	2.00	2.18
1.11	1.66	2.04	2.56	2.37
1.61	1.62	2.57	2.41	2.51
2.17	2.16	2.42	1.88	2.38
2.20	1.64	1.81	2.67	1.98
2.44	1.62	56.26	2.98	3.75
2.45	1.97	5.83	2.24	3.06
2.56	1.60	1.72	1.85	1.89
2.72	1.59	2.20	1.81	2.49
3.01	1.62	2.47	2.33	2.62
3.07	1.64	2.41	2.15	2.21
3.61	1.61	2.77	2.62	3.15
4.79	1.60	2.08	1.80	2.40
5.63	1.68	7.35	11.11	9.82
6.87	1.53	10.73	6.12	8.36
7.18	1.58	1.72	1.77	1.89
7.93	1.68	2.27	1.86	2.39
8.11	1.59	2.15	1.81	2.32
12.75	1.71	3.54	1.88	2.42
14.93	1.64	2.83	1.87	2.45
18.49	1.59	5.28	1.83	2.50
25.45	1.61	2.82	1.85	2.57
32.25	1.58	2.74	1.88	2.46
43.34	1.57	–	1.84	–

Объяснить изменения интенсивностей в районах 5–6 мол. % ДМСО и 18 мол. % ДМСО довольно сложно. Напомним только, что при температурах 281 К–268 К и концентрациях ~5–50 мол. % ДМСО на фазовой диаграмме системы ЭГ–ДМСО зафиксировано жидкофазное расслаивание рис. 1 [7], а раствор чувствует фазовый переход задолго до перехода и по температуре и по концентрации [24, 25].

В динамическом рассеянии света временные флуктуации интенсивности рассеянного света автоматически анализируются автокоррелятором, строящим корреляционную функцию сигнала. На рис. 2 мы приводим временное затухание автокорреляционных функций для растворов ряда концентраций в системе ЭГ–ДМСО (выборка из 35-и исследованных концентраций, сводка полученных результатов во всем концентрационном интервале дана в Приложении 1).

Из рис. 2 видно, что затухание автокорреляционных функций описывается, в основном, двумя

экспонентами. Поэтому, рассчитанное из них распределение гидродинамических радиусов, приведенное на рис. 3, в основном бимодально.

Заметим, что алгоритм CONTIN дает возможность рассчитать вклады в интенсивность рассеяния от частиц каждого наблюдаемого размера (так называемое “распределение взвешенного по интенсивности размера”). Гидродинамические радиусы рассеивающих свет частиц рассчитываются в максимумах распределений взвешенных по интенсивности размеров.

Основные результаты работы приведены в табл. 3.

Программа позволяет разложить измеренную функцию не только по экспонентам. Динамическое светорассеяние отражает не только диффузионные, но и другие движения в жидкости. В наших экспериментах мы наблюдали функции, характерные для микрорасслаивания с вязкоупругими взаимодействиями, при концентрациях 5.63 и 6.87. Для остальных образцов с наблюда-

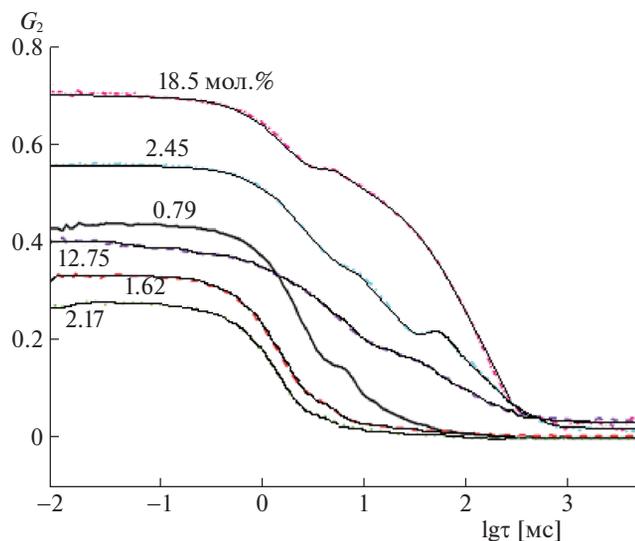


Рис. 2. Корреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света (затухание во времени) для некоторых концентраций системы ЭГ–ДМСО, G_2 – нормированная КФ; τ – время задержки между перемножаемыми сигналами.

емыми корреляционными функциями последние достаточно точно раскладывались по экспонентам, что свидетельствует о наличии частиц, движущихся диффузионно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрение интенсивностей рассеянного света, полученных при температурах 302 и 322 К, показывает увеличение интенсивности на 10-й день и с увеличением температуры для трех концентраций: ~2.5, 5.5–6.6, 18.49 мол. % ДМСО. Эти концентрации выпадают из общей картины зависимостей (табл. 2). Мы объясняем это соль-

вофобным эффектом ДМСО в растворе ЭГ [14]. Упрочнение сетки водородных связей ЭГ вследствие сольвофобной сольватации ДМСО, проявляющейся при ~ 2.5 мол. % ДМСО, и как следствие этого сольвофобное взаимодействие на сетке ЭГ молекул ДМСО, ведущее к образованию ассоциатов ДМСО, т.е. к микрорасслаиванию в системе, проявляющееся наиболее резко при ~6 мол. % ДМСО и идущее к настоящему расслаиванию в жидкой фазе при медленном нагревании образца после быстрого охлаждения до температуры стеклования, что показано на фазовой диаграмме системы ЭГ–ДМСО (рис. 1). Система с пространственной сеткой водородных связей чувствует жидкофазное расслаивание и по концентрации и по температуре задолго до критических условий жидкофазного расслаивания [24–26]. Наличие сетки определяет и размеры области расслаивания. Оно происходит благодаря большой упругости пространственной сетки Н-связей [14, 25, 26] и заканчивается с разрушением сетки молекулами ДМСО. Именно поэтому мы не получаем ассоциаты ДМСО при концентрациях выше 18.49 мол. % ДМСО (Приложение 1). Наибольшие радиусы ассоциатов и наименьшие коэффициенты их диффузии при концентрации 5.63 мол. % ДМСО через 72 ч после приготовления растворов (табл. 3). При концентрации 6.87 мол. % даже через 76 дней было замечено расслаивание. Большой разброс точек, показанный в приложении, обусловлен предкритическим состоянием системы, особенно в области концентраций 5–20 мол. % ДМСО.

Полученные в работе результаты очень важны как с научной, так и с прикладной точки зрения. Исследование этой системы следует продолжить и подтвердить полученные результаты другими методами.

Таблица 3. Основные результаты работы при 302 К (пять выделенных концентраций)

τ_1 , ч	[ДМСО], мол. %	γ , град	R , нм	τ , мс	$k \times 10^{12}$ [м ² /с]
144	0.79	30	4.0	4.53	3.80574
			49 (24%)	54.7	0.31517
72	2.45	30	1.0 (40%)	1.23	14.01626
			185	213	0.08094
72	5.63	40	294 (широкая л.)	294	0.0333
144	12.75	40	1.9 (85%)	1.23	7.96
			100	65	0.151
72	18.49	40	0.57 (10%)	0.36	27.19444
			10.6 (10%)	7.13	1.37307
			162	102	0.09598

Обозначения: τ_1 – время после приготовления раствора, γ – угол рассеяния, R – радиусы, τ – время релаксации (одно, два или три), k – коэффициент диффузии.

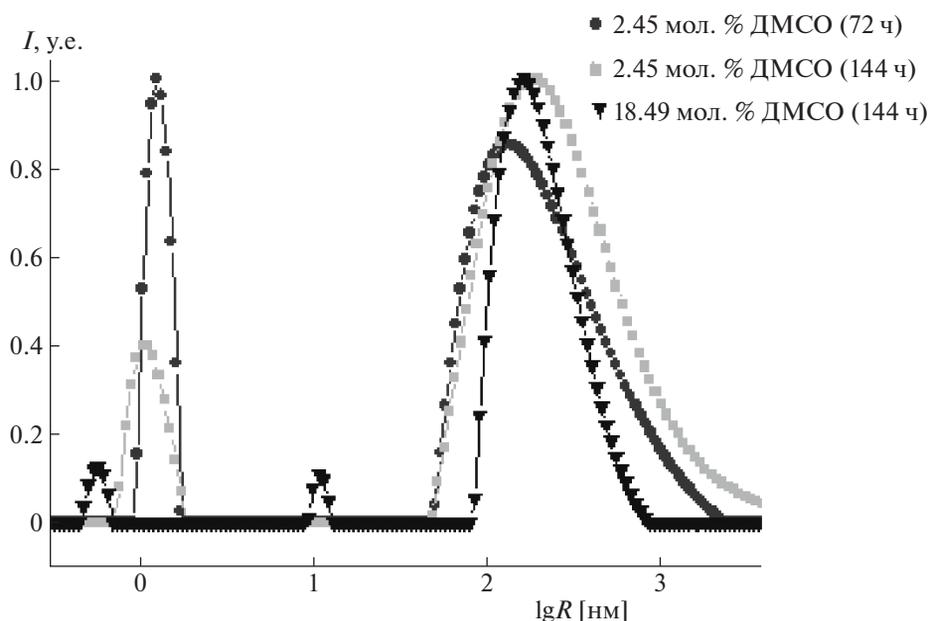


Рис. 3. Распределение радиусов частиц для концентраций 2.45 мол. % и 18.49 мол. % ДМСО, рассчитанных из корреляционных функций, которые наблюдались через 72 и 144 ч; R – радиус в нм, I – интенсивность, нормированная на максимум.

Авторы благодарят д.х.н. Л.О. Кононова за полезные советы и обсуждение данной работы.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фунда-

ментальных научных исследований при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00215.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Краткая сводка результатов по концентрациям (угол рассеяния 40°)

[ДМСО], мол. %	ЭКФ (есть или нет)				
	1 день	2-й день	3-й день	10-й день	позже
0.39	нет	низкая ЭКФ	низкая ЭКФ	ЭКФ после нагрева и охлаждения	на 69-й день – нет
0.79	нет	очень низкая		повысилась до 0.2	
0.83	нет	намек на ЭКФ	повысилась до 0.2	расслоение	
1.11	нет	пики в средней интенсивности	пики в средней интенсивности	пики в средней интенсивности	
1.61	пики в средней интенсивности			ЭКФ нелинейная	
2.08	нет	нет	нет	после не измерялось	
2.17	пики в средней интенсивности	низкая ЭКФ		ЭКФ 0.2, нелинейная	
2.20	пики в средней интенсивности	нет	нет	нет	
2.44	T 303 К нет T 323 К – низкая	T 323 К – ЭКФ 0.2	T 303 К – ЭКФ 0.8 (максимальная)	T 323 К – ЭКФ 0.2	ЭКФ сохранялась и через 7мес

[ДМСО], мол. %	ЭКФ (есть или нет)				
	1 день	2-й день	3-й день	10-й день	позже
2.45	низкая ЭКФ	ЭКФ 0.2	ЭКФ > 0.2, годится для вычислений	Максимальная высота ККФ	ЭКФ сохранялась и через 4 мес
2.56	нет	нет	нет	нет	
2.72	нет	низкая	низкая	низкая	
3.01	пики в средней интенсивности	низкая	низкая	низкая	
3.07	нет	низкая	низкая	низкая	
3.61	нет	нет	низкая	ЭКФ 0.6 (появи- лась на 8-й день)	ЭКФ сохранялась через 37 дней; есть расслоение
4.79	низкая	низкая		низкая	
5.63	T 303 К – нет T 323 К – ЭКФ 0.8 нелинейная (потoki)	T 323 К – ЭКФ 0.6 нелинейная (потoki)	ЭКФ. Записана зависимость от угла	ЭКФ 0.8	ЭКФ сохранялась через 7 мес
6.87	T 303 К – нет T 323 К – ЭКФ 0.6 нелинейная (потoki)	T 323 К – ЭКФ 0.8	T 303К – ЭКФ 0.8	максимальная ЭКФ	ЭКФ сохранялась через 76 дней; есть расслоение
7.18	нет	нет	нет	6-й день: нет	
7.93	нет	низкая	низкая	низкая	
8.11	нет, пики в сред- ней интенсивно- сти	низкая	низкая	низкая	
9.54	нет	нет	после не измеря- лось		
10.95	нет	нет	после не измеря- лось		
11.07	нет	нет	после не измеря- лось		
12.56	нет	нет	после не измеря- лось		
12.75	нет	нет	слабая	ЭКФ 0.4, но пики в средней интен- сивности	
14.93	нет	низкая	низкая	нерегулярная интенсивность	
15.97	нет	нет	после не измеря- лось		
18.49	нет	слабая	ЭКФ 0.4	ЭКФ 0.4	ЭКФ сохранялась 4 мес.
20.07	нет	нет	после не измеря- лось		
25.45	нет	низкая	низкая	низкая, но чуть подросла	
26.17	нет	нет	после не измеря- лось		

[ДМСО], мол. %	ЭКФ (есть или нет)				
	1 день	2-й день	3-й день	10-й день	позже
29.68	нет	нет	после не измерялось	такая же	
32.25	нет	низкая	низкая, но чуть подросла	низкая	
43.74	нет	нет	после не измерялось		

Обозначения: ЭКФ – экспоненциальная корреляционная функция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cordeiro R.M., Stirling S., Fahy G.M., Magalhaes J.P.* // *Cryobiology*. 2015. V. 71. P. 405.
2. *Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 2021. том 95. № 7. <https://doi.org/10.31857/S0044453721070025>.
3. *Егоров Г.И., Макаров Д.М.* // Там же. 2009. Т. 83. № 5. С. 805.
4. *Родникова М.Н., Захарова Ю.А., Солонина И.А., Сироткин Д.А.* // Там же. 2012. Т. 86. № 5. С. 993.
5. *Родникова М.Н.* // Там же. 1993. Т. 62. № 2. С. 275.
6. *Кононова Е.Г., Родникова М.Н., Солонина И.А., Сироткин Д.А.* // Там же. 2018. Т. 92. № 7. С. 1071.
7. *Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р. и др.* // Там же. 2018. Т. 92. № 5. С. 751.
8. *Родникова М.Н., Каюмова Д.Б., Доброхотова Ж.В., и др.* // Там же. 2007. Т. 81. № 11. С. 2107.
9. *Comelli F., Ottani S., Francesconi R., Castellari C.* // *J. Chem. Eng. Data* 2003. V. 48. P. 995.
10. *Егоров Г.И., Макаров Д.М.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 10. P. 1982.
11. *Westht P.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 3222.
12. *Rodnikova M.N., Idiyatullin Z.Sh., Barthel J. et al.* // *J. Mol. Liquids* 2017. V. 248. P. 898.
13. *Солонина И.А., Родникова М.Н., Захарова Ю.А. и др.* // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. г. Самара. 2013. Т. 2. С. 289. ISSN: 978-5-7964-1644-0.
14. *Rodnikova M.N.* // *J. Mol. Liquids*. 2007. V. 136. P. 211.
15. *Тюрин А.В., Солонина И.А., Родникова М.Н., Сироткин Д.А.* // Журн. физ. химии. 2021. В печати.
16. *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications* / Ed. by W. Brown. Clarendon Press. Oxford (England). New York.: Oxford University Press., 1993. P. 752.
17. *Carl L. Yaws* “Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons” 2nd Edition // Gulf Professional Publishing 2014. P. 694.
18. *Sedlak M.* // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 4329.
19. *Sedlak M.* // *Ibid.* 2006. V. 110. P. 4339.
20. *Sedlak M.* // *Ibid.* 2006. V. 110. P. 13976.
21. *Orlova A.V., Laptinskaya T.V., Malysheva N.N., Kononov L.O.* // *J. Solution Chem.* 2020. V. 49. № 5. P. 629.
22. *Лагодзинская Г.В., Лаптинская Т.В., Казаков А.И.* // Изв. АН. Серия химическая 2018. № 12. С. 2212.
23. *Provencher S.W.* // *Comput. Phys. Commun.* 1982. V. 27. P. 213
24. *Родникова М.Н., Ланишина Л.В., Чабан И.А.* // Докл. АН СССР 1990. Т. 315. С. 148
25. *Чабан И.А., Родникова М.Н., Чайков Л.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2183.
26. *Rodnikova M.N.* // *Acta Chim. Slov.* 2009. V. 56. P. 215.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.124.7 + 541.126

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ПЕРЕХОДА ГОРЕНИЯ МЕТАНА ВО ВЗРЫВ МАЛЫМИ ПРИМЕСЯМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

© 2021 г. В. В. Азатян^{a,*}, В. М. Прокопенко^b, С. К. Абрамов^b^a Российская академия наук, ФИЦ “Институт химической физики им. Н.Н. Семенова”, Москва, Россия^b Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова, Московская область, Черноголовка, Россия

*e-mail: vylenazatyan@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.08.2020 г.

После доработки 15.08.2020 г.

Принята к публикации 28.08.2020 г.

На примере горения смесей метана с воздухом показано, что с помощью малых присадок инертных газов можно управлять критическими условиями перехода горения в режим взрыва. Установлено, что резонансная передача энергии в реакции тримолекулярного обрыва реакционных цепей способствует предотвращению перехода горения во взрыв.

Ключевые слова: горение метана, переход во взрыв, критические условия, влияние инертных газов

DOI: 10.31857/S0044453721070062

Благодаря выявлению определяющей роли цепной природы реакций горения газов при атмосферном и повышенных давлениях, стало возможным управление всеми режимами горения химическими методами [1–3]. В настоящей работе приводятся результаты предотвращения перехода горения метана во взрыв присадками инертных газов.

Известно, что при одновременном выполнении условий превышения скорости тепловыделения реакции (q_+) над скоростью теплоотвода (q_-) и более сильного ускорения тепловыделения от повышения температуры по сравнению с ускорением теплоотвода процесс переходит в режим воспламенения [4, 5]. Этим условиям соответствуют соотношения:

$$q_+ > q_-, \quad (1)$$

$$\frac{\partial q_+}{\partial T} > \frac{\partial q_-}{\partial T}. \quad (2)$$

Величина q_+ равна произведению скорости реакции W и теплового эффекта реакции \bar{Q} :

$$q_+ = W\bar{Q} \quad (3)$$

Воспламенением называется режим прогрессивного ускорения реакции с выделением тепла и света [4–6]. Условие (2) выполняется при температурах выше критического значения, достигаемого благодаря более сильной температурной зависимости q_+ по сравнению с q_- . С учетом соотношений (1) и (2) была создана теория теплового

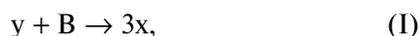
воспламенения [4], учитывающая реакции только валентно-насыщенных соединений. Позже [2, 3, 7], однако, было показано, что эта теория к горению газов не относится, поскольку скорости газозфазных реакций валентно-насыщенных соединений вследствие больших энергий активации чрезвычайно медленные и даже не сопровождаются значительным саморазогревом.

Нередко воспламенение называют взрывом. Между тем, взрывной режим горения реализуется лишь в том случае, если горение протекает настолько быстро, что нагретый газ не успевает расширяться до размеров, заметно превышающих размеры зоны горения, и тепло практически не успевает передаваться в газ вне очага горения. В результате этого процесс протекает адиабатически, давление и температура скачкообразно возрастают. Реализуется фактически ударная адиабата. Граница скачка давления и температуры продвигается в реакционной среде со скоростью, соответствующей скорости звука в нагретом участке среды и, значит, со сверхзвуковой скоростью по отношению к не нагретой среде. Такое протекание процесса соответствует определению взрыва при горении, согласно которому, произведение характеристического времени тепловыделения (t_p) на скорость звука (v) в реакторе значительно меньше, чем линейный размер (l) очага горения [8]:

$$vt_p < l. \quad (4)$$

Если начальные давления не очень низкие, то образуется ударная волна, сопровождающаяся звуковым эффектом. Таким образом, взрыв от воспламенения отличается намного большей интенсивностью, скачкообразным ростом градиентов плотности и температуры горючей смеси, возникновением движения границ нагретого газа со сверхзвуковой скоростью. Пример такого режима горения – взрыв метана, цепной характер горения которого следует из невозможности молекулярного пути в силу большой энергии активации элементарной реакции CH_4 с O_2 (225 кДж/моль [9]). Проявления цепной природы горения метана: влияние ингибиторов на условия воспламенения и на кинетику [9], а также наличие атомов Н и радикалов ОН в пламени в сверхравновесных концентрациях [10].

Ниже приводятся результаты исследования влияния инертных газов на переход горения метана во взрыв. Разветвленно-цепному процессу соответствует следующая обобщенная схема:



где x и y – свободные атомы и радикалы, носители цепей (НЦ), A и B – исходные молекулы, P – конечный продукт.

Скорость расходования исходного реагента, т.е. скорость цепной реакции, равна:

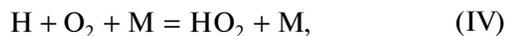
$$W = -\frac{d[B]}{dt} = \omega_0 + k_1[B]n, \quad (5)$$

где ω_0 – скорость реакции (0), n – концентрации атомов и радикалов – носителей цепей (НЦ), k_1 – эффективная константа скорости лимитирующей стадии процесса, обычно стадии разветвления, $[B]$ – концентрация реагента B , участвовавшего в лимитирующей стадии.

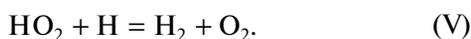
НЦ вступают также в реакции образования малоактивных продуктов, не участвующих в цепном горении. В их реакция свободные валентности уничтожаются, цепь обрывается:



Подобно горению водорода, реакциями обрыва цепей являются адсорбция НЦ и реакция



если радикал HO_2 затем адсорбируется или вступает, например, в реакцию



Один из режимов цепного горения – цепно-тепловой взрыв, протекающий при одновременной реализации цепной лавины и прогрессирующего саморазогрева [9, 11]. В этом режиме одновременно реализуются условия (1) и (2), а также

условие лавинного размножения активных частиц – свободных атомов и радикалов:

$$f > g. \quad (6)$$

В условиях, при которых систему кинетических уравнений НЦ можно методом частичных квазистационарных концентраций привести к уравнению, относящемуся к одной активной частице, скорости реакции горения соответствует следующее уравнение [9]:

$$\frac{W}{[B]} = k_1 n_0 \exp \int_{t_0}^t [f_0 \exp(-E_1/RT) - g] dt. \quad (7)$$

В этом уравнении n_0 – концентрация НЦ в момент t_0 горения, когда уже можно пренебречь очень медленной реакцией между молекулами CH_4 и O_2 ; E_1 – энергия активации разветвления,

$f_0 = 2k_1^0[B]$, где k_1^0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости k_1 . Величина g – суммарная скорость обрыва цепей в реакции (IV) и в реакции замены Н на CH_3 :



В выражении (7) квадратная скобка под знаком интеграла представляет собой разность скоростей разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации НЦ:

$$2k_1^0[O_2] \exp(-E_1/RT) - k_4[M][O_2] - k_6[C_{CH_4}] = \varphi. \quad (8)$$

Из выражений (7) и (8) следует, что в условиях $\varphi > 0$ при повышении температуры в силу фактора Больцмана реакция резко самоускоряется, и может выполняться условие (4) взрыва. Такой переход происходит, например, при горении водорода, синтез-газа, силана [9].

Из выражения (7) видно, что скоростям реакций цепного горения присуща температурная зависимость, намного более сильная, чем экспоненциальная функция в формуле Аррениуса. Такая зависимость благоприятствует переходу горения во взрыв, в котором вместе с прогрессирующим накоплением тепла и лавинообразным размножением НЦ, в соответствии с неравенствами (1), (2), (6), реализуется также условие (4). Если же величина φ больше нуля, но лишь ненамного, то зависимость скорости от температуры весьма слабая, условие (4) не выполняется, и горение протекает без взрыва.

Эффективная константа скорости разветвления цепей в горении метана значительно меньше, чем соответствующая величина в горении водорода. Это проявляется в более высокой температуре самовоспламенения метано-воздушных смесей и в более узких концентрационных пределах распространения пламени [12]. Поэтому следовало ожидать, что переход горения метана во взрыв также имеет очень узкий интервал пределов. Этот

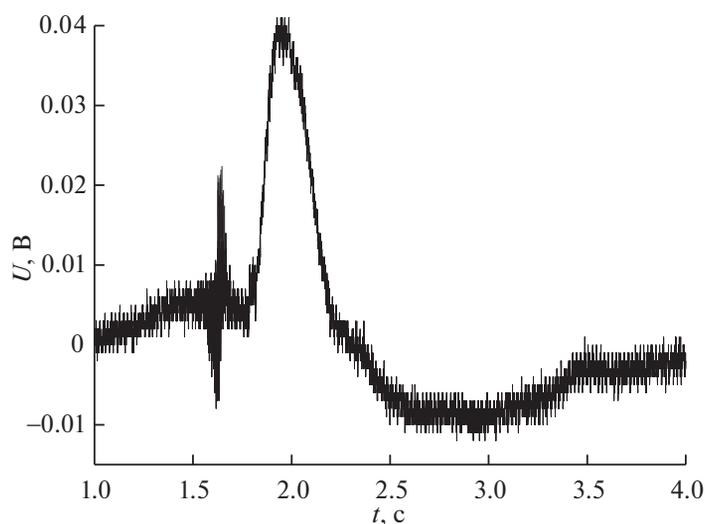


Рис. 1. Осциллограмма давления при горении смеси без добавок CO_2 .

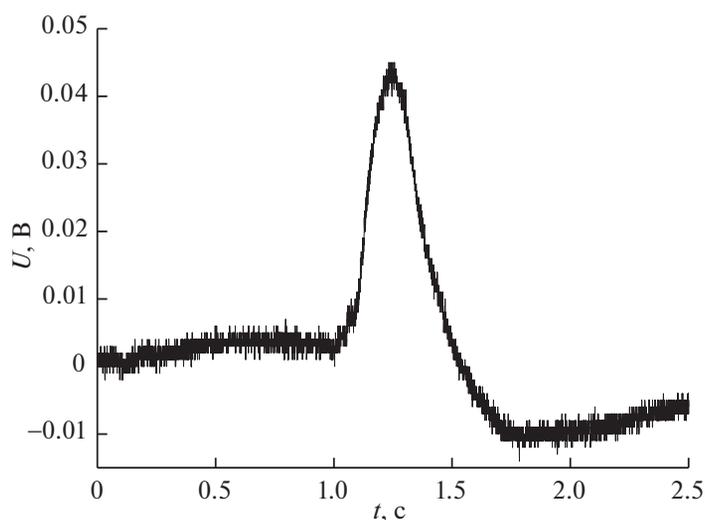


Рис. 2. Осциллограмма давления при горении смеси с добавкой 3% CO_2 .

вывод подтверждают наши измерения, показывающие, что переход во взрыв осуществляется лишь в смесях, содержащих метан в интервале 8–10%. Между тем, переход горения водородовоздушных смесей во взрыв осуществляется в интервале концентраций водорода 15–59% [9]. Измерения показали также, что взрыв метано-воздушной смеси менее интенсивный.

Введение в горючую смесь примеси инертного газа снижает мольные доли реагентов и, значит, их концентрации. Вследствие этого при положительных значениях φ ее величина и, значит, показатель степени в выражении скорости (7) уменьшаются. Из уравнения (7) видно также, что соответственно экспоненциально уменьшается скорость процесса. Если в результате этого нарушаются неравен-

ства (2) и (4), то переход во взрыв становится невозможным. Еще сильнее влияет то, что в молекулах CO_2 и HO_2 имеются связи с близкими частотами колебаний. Это облегчает резонансную передачу энергии от HO_2 на CO_2 при столкновении и увеличивает константу скорости k_4 реакции обрыва цепей (IV), уменьшает φ . На близости частот колебаний в HO_2 и CO_2 основано использование CO_2 -лазера при идентификации радикалов HO_2 в пламени и при исследовании реакций этих радикалов методом лазерного магнитного резонанса [13].

Реакции проводили в стальных реакторах объемами 3 и 4000 л, описанных ранее [9]. Смеси составляли предварительно по парциальным давле-

ниям компонентов. Горение инициировали искрой с энергией 3.2 Дж. Проводили синхронную скоростную регистрацию хемилюминесценции и давления. После каждого опыта реакторы тщательно откачивали.

На осциллограммах давления взрыв регистрировался в виде скачков и “шума”, не наблюдаемых при горении без взрыва. Из рис. 1 и 2 видно, что присадки CO_2 предотвращают переход горения во взрыв. При взрыве в реакторе объемом 4000 л звук, сопровождающий горение, значительно резче, чем при горении без взрыва. Аналогичные результаты получены в реакторе объемом 3л. Воздействие присадок CO_2 значительно сильнее влияния N_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азатян В.В., Бакулев В.И., Калканов В.А. и др. // Патент № 1835139, 1992.
2. Азатян В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
3. Азатян В.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
4. Семенов Н.Н. Избранные труды. М.: Наука, 2005. Т. 1. Книга 2. 603 с.
5. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
6. Франк-Камеицкий Д.А. Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
7. Азатян В.В. Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 1. С. 3.
8. Большая Российская Энциклопедия. 2006. Т. 5. Статья Взрыв. С. 242.
9. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черногловка: Изд-во ИПХФ РАН, 2017. 448 с.
10. Korobeinichev O.P., Shmakov A.G., Rybitskaya I.V. et al. Flame at Atmospheric Pressure, Kinetics and Catalysis, 2009. V. 50. № 2. P. 156.
11. Азатян В.В., Калканов В.А., Мержанов А.Г., Шавард А.А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 12. С. 1696.
12. Lewis B., von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.–L.: Acad. Press, 1987.
13. Азатян В.В., Гаганидзе К.Н., Колесников С.А., Трубников Г.Р. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 244.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ИОНОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ (La, Sr)(Ga, Ge, Mg)O_{3-y}, МОДИФИЦИРОВАННОЙ Вi₂O₃

© 2021 г. Г. М. Калева^{а,*}, Е. Д. Политова^а

^а Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 16.09.2020 г.

После доработки 16.09.2020 г.

Принята к публикации 06.10.2020 г.

Методом твердофазного синтеза получены керамические образцы новых составов (La_{0.8}Sr_{0.2}){[Ga_{0.8-x}(Ge_{0.5}Mg_{0.5})_x]Mg_{0.2}}O_{3-d} (x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8), модифицированные легкоплавкой добавкой оксида висмута, и изучены их фазообразование, структура, микроструктура и электропроводность. Установлены формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой в образцах с x = 0–0.6 и уменьшение объема элементарной ячейки в результате частичного замещения катионов. Выявлено, что керамика характеризуется высокой плотностью, однородной микроструктурой и плотной упаковкой зерен с проявлением эффекта подплавания границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания. Изучены температурные зависимости полной электропроводности синтезированных керамических образцов и подтверждены ее высокие значения в области температур вблизи 1000 К.

Ключевые слова: электролиты, ионопроводящая керамика, галлат лантана, структура перовскита, электропроводность

DOI: 10.31857/S004445372107013X

Среди различных типов альтернативных технологий производства энергии наибольший интерес с точки зрения практических применений представляют топливные элементы – электрохимические устройства преобразования химической энергии топлива в электричество. Топливные элементы разрабатываются для стационарных, транспортных и портативных источников питания. Существует много различных типов топливных элементов с рабочей температурой от комнатной до 1300 К, классифицирующихся по типу электролита как щелочные, твердо-полимерные, фосфорнокислотные, работающие на расплаве карбоната и твердооксидные [1].

Среди многообразия различных топливных элементов наиболее перспективны в плане эффективности и экологической безопасности высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) с твердооксидным керамическим электролитом, использующие любое газообразное топливо и пригодные для установок различного масштаба. ТОТЭ работают при температурах между 1000 и 1300 К и отличаются целым рядом преимуществ в сравнении со стандартными системами генерации мощности, такими как высокая плотность энергии, высокая эффективность (КПД составляет 40–50% по электричеству,

65–70% – по электричеству для комбинированного цикла ТОТЭ/газовая турбина и 80–90% с регенерацией тепла), низкая эмиссия химических веществ и твердых примесей в атмосферу, способность дополнительно генерировать тепло и электричество, энергоснабжение высокого качества (отсутствие скачков или электрических помех), минимальные потери, инфраструктурное распределение, модульный принцип и топливная гибкость [2].

Ключевыми материалами для ТОТЭ являются твердые электролиты. В системе ТОТЭ электролит играет главную роль в определении рабочей температуры и совместимости электродов. Необходимо, чтобы электролит твердооксидного топливного элемента имел высокую проводимость по кислороду (>0.1 См/см) в широком диапазоне парциального давления кислорода. Для того, чтобы материал был хорошим электролитом, он должен соответствовать множеству аспектов критериев качества. Помимо высокой ионной проводимости, он должен также быть плотным без открытой пористости, химически и структурно стабильным с высоким пределом прочности и стойкости.

В настоящее время известны четыре главных типа систем твердых электролитов: основанные

на стабилизированном диоксиде циркония, допированном оксиде церия CeO_2 , допированном галлате лантана LaGaO_3 и допированном оксиде висмута Bi_2O_3 . В последние десятилетия широко используется в качестве материала электролита стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (YSZ). Функционирование ТОТЭ в области высоких рабочих температур приводит к деградации свойств твердого электролита при длительном использовании и порождает целый ряд технологических проблем, связанных с механической нестабильностью, совместимостью электродов и соединительного материала, прочностью топливного элемента, сокращением времени функционирования. С понижением рабочей температуры ионная проводимость YSZ стремительно снижается.

Sr- и Mg-легированный галлат лантана LaGaO_3 , впервые синтезированный в [3], представляется альтернативным перспективным материалом в качестве нового твердого электролита для использования в области промежуточных температур (500–800°C) благодаря его термодинамической стабильности и высокой ионной проводимости в широком диапазоне парциальных давлений кислорода ($1-10^{-22}$ атм). Оксидная ионная проводимость $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-y}$ (LSGM) составляет ~ 0.10 См/см при 800°C (что сопоставимо с YSZ при 1000°C). Он имеет незначительную электронную проводимость при температуре ниже 800°C и стабильную производительность в течение длительного времени работы [4]. Эти превосходные электрические и химические свойства, по-видимому, делают его ведущим материалом нового поколения для использования в качестве твердого электролита в ТОТЭ, работающих при температурах вблизи или ниже 800°C [5–7]. Учитывая, что синтез однофазного материала LSGM представляет трудную задачу ввиду частого формирования в процессе твердофазного синтеза вторичных фаз, наличие которых существенно ухудшает электропроводящие свойства керамик, изучалась возможность повышения ионной проводимости керамик путем замещения катионов LSGM катионами переходных металлов [8–10]. Особенности структуры этих соединений обеспечивают их высокую кислородную проводимость в области средних температур, низкие энергии активации проводимости, устойчивость в восстановительных средах, а также возможность изоморфного замещения (допирования) различными элементами, позволяющего модифицировать их транспортные свойства.

Нами также ранее были исследованы особенности кристаллической структуры, электропроводящие и кислородопроводящие свойства керамик составов $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0,8}\text{Mg}_{0,2}]\text{O}_{3-y}$ с

$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}$ и Mn со структурой перовскита [11–13].

Продолжением наших работ по замещению катионов галлия в составе LSGM стало изучение возможностей получения новых составов на основе LSGM при замещении галлия не катионами переходных металлов, а катионами иной валентной группы, в частности катионами кремния и германия [14, 15]. Помимо гетеровалентного замещения катионов известным эффективным подходом к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов является введение добавок оксидов металлов [16, 17]. Кроме того, введение сверхстехиометрических легкоплавких добавок обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики.

Цель данной работы – получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых составов



($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), модифицированных легкоплавкой добавкой оксида висмута (5 мас.%), и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры и электропроводности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\{[\text{Ga}_{0,8-x}(\text{Ge}_{0,5}\text{Mg}_{0,5})_x]\text{Mg}_{0,2}\}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), допированные оксидом висмута, получали методом твердофазного синтеза многократным отжигом. Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1373 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Режимы отжига образцов LSGM до введения оксида висмута составляли: $T_1 = 973$ К (7 ч), $T_2 = 1073$ К (5 ч), $T_3 = 1273$ К (5 ч), $T_4 = 1373$ К (4.5 ч). В качестве исходных реактивов использовали оксиды лантана La_2O_3 (“ч.д.а.”), галлия Ga_2O_3 (“х.ч.”), германия GeO_2 (“ч.д.а.”), и карбонаты стронция SrCO_3 (“ч.д.а.”) и магнезия MgCO_3 (“ч.д.а.”). Оксид висмута Bi_2O_3 (“ос. ч.”), температура плавления которого составляет 1098 К, в количестве 5 мас. % добавляли в шихту после синтеза при температуре $T = 1373$ К. Спекание образцов осуществляли двухступенчатым отжигом. Температура первой ступени составляла 1373 К (1 ч), второй – 1673 К (2 ч).

Фазовый состав и структуру керамик изучали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М, Россия, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг $0.02^\circ-0.05$ град, выдержка 1–

10 с в интервале углов 5–80 град), электропроводность изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) в атмосфере воздуха в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. Электроды на образцы керамик толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили вжиганием пасты, содержащей серебро, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH). Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в образцах состава LSGGM при отжиге при температурах $T_1 = 973$ К (7 ч) и $T_2 = 1073$ К (7 ч) наблюдается формирование промежуточных фаз $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ и LaSrGaO_4 . В образцах с $x \geq 0.4$ помимо указанных выше фаз формируются фазы Sr_3GeO_5 и $\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, содержание которых увеличивается по мере роста x . При отжиге при температуре $T_3 = 1273$ К (5 ч) отмечено начало формирования фазы со структурой перовскита. В образцах с $x = 0.6$ и 0.8 на данном этапе синтеза перовскитная фаза не формируется.

Фаза LSGM со структурой перовскита формируется в процессе отжига при $T_4 = 1373$ К (4.5 ч) в образцах базового состава и образцах с $x = 0.1$. Помимо основной перовскитной фазы в образцах с $x = 0.1$ регистрируются посторонние фазы $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ и SrGeO_3 . В образцах с $x = 0.2$ содержание перовскитной фазы и указанных выше посторонних фаз сопоставимо, а в образцах с $x \geq 0.4$ преимущественными фазами становятся посторонние фазы $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ и SrGeO_3 , а количество перовскитной фазы последовательно монотонно снижается.

После отжига при температуре $T_4 = 1373$ К в шихту добавляли 5 мас. % оксида висмута. Указанное содержание оксида висмута, вводимого в шихту с целью оптимизации условий получения и улучшения электрофизических свойств керамических образцов, было определено в наших работах экспериментальным путем при изучении эффекта варьирования количества сверхстехиометрической добавки на качество керамики и ее свойства. Необходимо подчеркнуть, что именно небольшое количество легкоплавкой добавки (3–5 мас. %), как правило, обеспечивает сохранение стехиометрии состава и позволяет избежать формирования примесных фаз, с одной стороны, и интенсифицирует процесс жидкофазного спекания, с другой стороны, что существенно в свете оптимизации высокотемпературного производ-

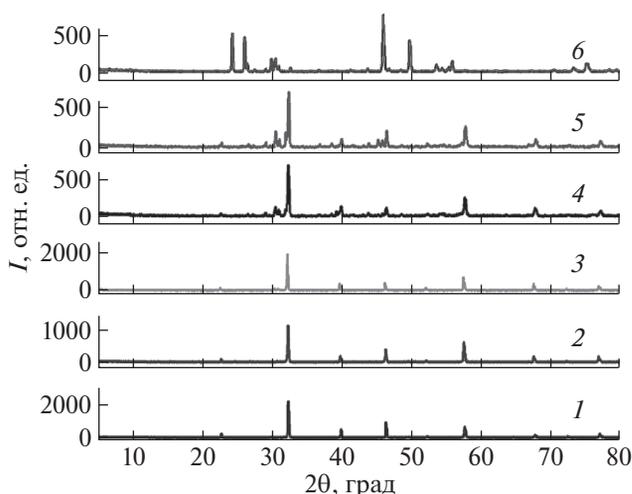


Рис. 1. Дифрактограммы образцов LSGGM с $x = 0$ (1), $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.4$ (4), $x = 0.6$ (5), $x = 0.8$ (6), модифицированных оксидом висмута.

ственного цикла функциональных керамических материалов, в частности, достигается значительное снижение температуры спекания. Так, однофазные модифицированные оксидом висмута образцы LSGGM получены при температуре спекания на 100 К ниже по сравнению с образцами LSGGM, синтезированными без легкоплавких добавок [15].

По данным рентгенофазового анализа, в результате спекания образцов LSGGM с $x = 0–0.6$, модифицированных оксидом висмута, при $T_5 = 1373$ К (1 ч) – 1673 К (2 ч) формируется основная фаза со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой (рис. 1). Согласно данному рентгенофазовому анализу, однофазные образцы получены при значениях $x = 0, 0.1$ и 0.2 . По мере роста значения x помимо основной перовскитной фазы в образцах регистрируется примесная фаза $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$. На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм керамики с замещением части катионов галлия катионами германия и магния, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с $h^2 + k^2 + l^2 = 10$ в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении объема псевдокубической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов.

На основании выполненного разложения дифракционных пиков из области углов $2\theta = 32–78$ град с использованием программы “Profitvz” [18] для каждого образца рассчитаны значения параметра a элементарной ячейки кристаллической структуры образцов системы, и установлено последовательное уменьшение параметра a по мере роста значения x , что наглядно демонстрирует

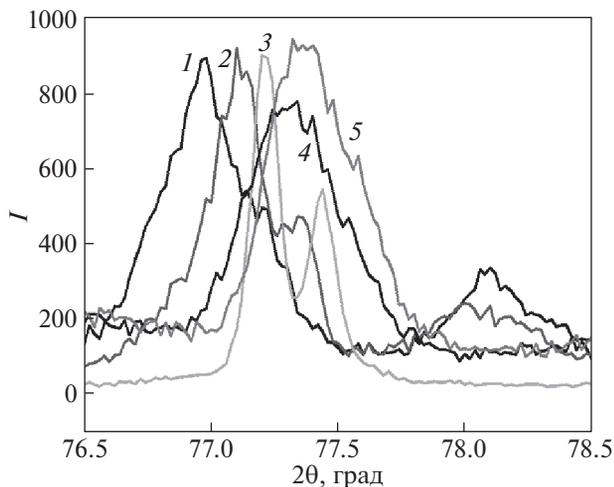


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм с пиками, соответствующими $h^2 + k^2 + l^2 = 10$, образцов LSGGM с $x = 0$ (1), $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.4$ (4), $x = 0.6$ (5), модифицированных оксидом висмута.

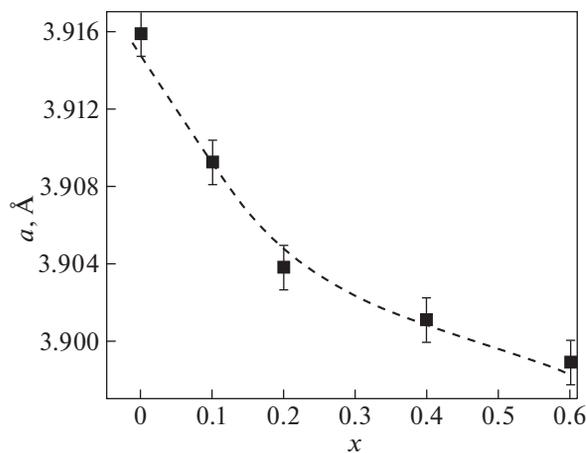


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра a элементарной ячейки образцов LSGGM, модифицированных оксидом висмута.

концентрационная зависимость параметра a элементарной ячейки образцов системы (рис. 3).

Представляется существенным отметить влияние легкоплавкой добавки висмута на плотность керамики. Образцы, синтезированные с использованием указанной добавки, характеризуются более высокими значениями плотности по сравнению с немодифицированными образцами. Экспериментальные значения плотности керамик с $x = 0-0.6$ составляют $\rho = 5.2-5.8 \text{ г/см}^3$, что соответствует 92–95% от рентгеновской плотности (рассчитанные значения рентгеновской плотности керамик с $x = 0-0.6$ составляют $\rho = 5.5-6.3 \text{ г/см}^3$). Максимальными значениями плотности характеризуются однофазные образцы с $x = 0.1$ и 0.2 . Таким образом, неоспоримым положительным эффектом при модифицировании керамик и LSGGM сверхстехиометрической добавкой оксида висмута является достижение более высоких значений плотности керамики, что существенно для ее практического применения.

Для исходных образцов LSGGM с $x = 0$, модифицированных сверхстехиометрической добавкой оксида висмута, характерна пористая микроструктура (рис. 4а), что соответствует низким значениям плотности. Германийсодержащие образцы со структурой перовскита ($sx = 0.1-0.6$) характеризуются плотной упаковкой зерен, что подтверждается высокими значениями плотности (рис. 4б). Следует отметить, что синтезированной керамике свойственна однородная микроструктура с проявлением эффекта подплавления границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания в присутствии легкоплавкой добавки. Кроме того, на микрофотографиях поверхности керамических об-

разцов прослеживается эффект разрастания зерен по мере увеличения содержания германия в образцах (рис. 4в, 4г). Согласно данным количественного микрорентгеноспектрального анализа отдельных кристаллитов керамики, катионы германия входят в решетку основной фазы перовскита.

Данные измерений полной электропроводности синтезированных керамических образцов с $x = 0-0.6$ на переменном токе указывают на типичное активационное поведение аррениусовского типа. Как известно, полная электропроводность является суммой ионной составляющей и электронной составляющей проводимости. Из обзора литературных данных следует, что базовый состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-y}$ характеризуется высоким значением ионной проводимости и незначительной электронной проводимостью.

В области высоких температур зависимости электропроводности, снятые на различных частотах, сливаются. В области низких температур электропроводность характеризуется слабой частотной дисперсией. Образцы LSGGM, модифицированные сверхстехиометрической добавкой оксида висмута, с $x = 0-0.4$ характеризуются высокими значениями электропроводности вблизи температуры 1000 К: $\lg \sigma (1000 \text{ К}) = -2.6 \dots -1.6 [\text{См/см}]$ при частоте измерения 10 кГц (рис. 5). Причем максимальными значениями электропроводности при температуре 1000 К отличаются образцы с $x = 0-0.2$ (рис. 5). Таким образом, однофазные керамические образцы указанных составов, модифицированные оксидом висмута, помимо высокой плотности и оптимальной микроструктуры, характеризуются высокими значениями электропроводности в области высоких температур, что свидетельствует о возможности их использования в качестве перспективных материалов электроли-

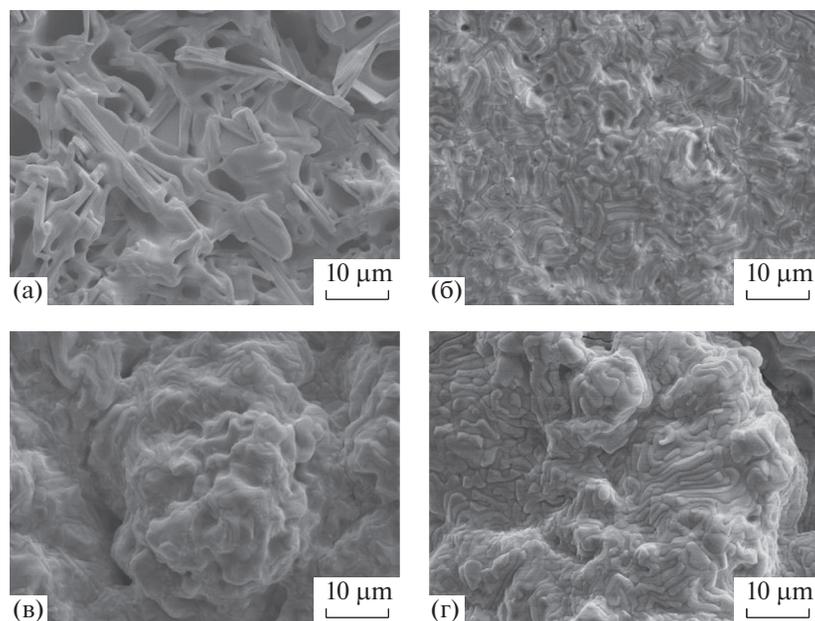


Рис. 4. Микрофотографии поверхности образцов LSGGM с $x = 0$ (а), $x = 0.2$ (б), $x = 0.4$ (в) и $x = 0.6$ (г), модифицированных оксидом висмута.

тов для твердооксидных топливных элементов. При комнатной температуре $\lg \sigma$ (300 K), [См/см] = -9 при частоте измерения 10 кГц для синтезированных образцов. По мере увеличения x — роста содержания германия и магния в образцах LSGSM — значение электропроводности при температуре 1000 K последовательно уменьшается на два порядка при изменении x от 0 до 0.6 (рис. 5).

Таким образом, синтезированы керамические образцы составов $(La, Sr)(Ga, Ge, Mg)O_{3-y}$, модифицированные легкоплавкой добавкой оксида висмута. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой в образцах с $x = 0-0.6$ и уменьшение объема элементарной ячейки в результате частичного замещения катионов. Показано, что керамика характеризуется однородной микроструктурой с проявлением эффекта подплавления границ зерен, отражающего факт жидкофазного механизма спекания. Выявлено, что отдельные модифицированные образцы характеризуются высокой плотностью, плотной упаковкой зерен и высокими значениями электропроводности при высоких температурах, что указывает на возможность их использования в качестве перспективных материалов электролитов для твердооксидных топливных элементов.

Авторы выражают благодарность Н.В. Садовской (ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН) за проведение электронно-микроскопических исследований образцов и А.В. Мосунову

(МГУ им. М.В. Ломоносова) за измерения электропроводности керамических образцов.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме № 45.22 “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (AAAA-A18-118012390045-2).

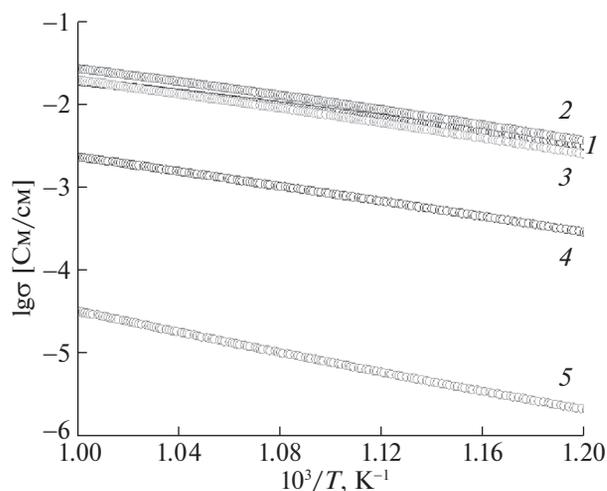


Рис. 5. Температурные зависимости полной электропроводности образцов LSGGM с $x = 0$ (1), $x = 0.1$ (2), $x = 0.2$ (3), $x = 0.4$ (4), $x = 0.6$ (5), модифицированных оксидом висмута, измеренные на частоте $f = 10$ кГц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровин Н.В.* Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: Изд-во МЭИ, 2005. 280 с.
2. *Badwal S.P.S., Giddey S., Munnings C., Kulkarni A.* // J. Austral. Ceram. Soc. 2014. V. 50. № 1. P. 23.
3. *Ishihara T., Matsuda H., Takita Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 3801.
4. *Datta P., Majewski P., Aldinger F.* // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 102. P. 240.
5. *Huang K., Tichy R.S., Goodenough J.B.* // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 2576.
6. *Ishihara T., Honda M., Shibayama T. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 3177.
7. *Biswal R., Biswas K.* // Intern. Journal of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 509.
8. *Bouhard D., Sun L., Gitzhofer F., and Brisard G.* // Journal of Thermal Spray Technology. 2006. V. 15(1). P. 37.
9. *Khorkounov B., Nafe H.* // Ionics 2006. V. 12. P. 191.
10. *Adolf F., Sandow K.-P., Hartung R. et al.* // Ionics. 1999. V. 5. P. 109.
11. *Politova E.D., Aleksandrovsii V.V., Kaleva G.M. et al.* // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1779.
12. *Политова Е.Д., Логинов Б.А., Калева Г.М. и др.* // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 888.
13. *Иванов С.А., Калева Г.М., Мосунов А.В. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 1. С. 69.
14. *Калева Г.М., Сухарева И.П., Мосунов А.В. и др.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 6. С. 89.
15. *Калева Г.М., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Политова Е.Д.* // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 775.
16. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
17. *Бельшева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др.* // Там же. 2015. Т. 34. № 9. С. 56.
18. *Журов В.В., Иванов С.А.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 2. С. 239.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
И ТРАНСАЛЬДИМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ
ПИРИДОКСАЛЬ ГИДРОХЛОРИДА С L- α -, D- И β -АЛАНИНАМИ**

© 2021 г. Ф. В. Пищугин^{а,*}, И. Т. Тулебердиев^а

^а Институт химии и фитотехнологии Национальной Академии наук Киргизии, 720071, Бишкек, Киргизия

*e-mail: pishugin@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.09.2020 г.

После доработки 28.09.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Методами УФ-спектроскопии и поляриметрии изучены кинетика и механизм конденсации и трансальдимирования продуктов конденсации пиридоксаля с L- α -, D- α - и β -аланинами. Установлено, что пиридоксаль гидрохлорид взаимодействует с L- α -, D- α -аланинами стереоспецифично с образованием промежуточных продуктов строго определенной структуры, способствующих отщеплению атома водорода (с L- α -аланином) или CO₂ (с D- α -аланином) с последующим образованием хиноидной структуры, гидролиз которой приводит к получению конечных продуктов. Изучены реакции трансальдимирования пиридоксалиден- β -аланина, пиридоксалиден-L- α - и пиридоксалиден-D- α -аланинами с L- α - и D- α -аланинами. Показано, что процесс трансальдимирования протекает через две стадии: первая стадия присоединения L- α - и D- α -аминокислот к основаниям Шиффа с образованием N-ацеталей строго определенной структуры; вторая стадия – отщепления одной из аминокислот с образованием новых оснований Шиффа. Предложены схемы механизмов изученных реакций

Ключевые слова: кинетика, механизм, пиридоксаль гидрохлорид, L- α -, L- α -, D- α - и β -аланины

DOI: 10.31857/S0044453721070207

Пиридоксаль (PL) и пиридоксаль -5'-фосфат (PLP) являются коферментами огромного количества ферментативных процессов с их участием [1, 2]. Под действием этих коферментов происходит огромное количество химических превращений аминокислот (элиминирование, рацемизация, переаминирование, декарбоксилирование, расщепление боковых цепей аминокислот, трансальдимирование и т.д.).

Известно большое количество работ по изучению этих биохимических процессов под действием PLP-зависимых ферментов. Однако, из-за сложности ферментативных систем, быстрого и порой неоднозначного процесса их протекания возникают огромные трудности в изучении этих реакций. Поэтому в настоящее время для подтверждения предполагаемых схем биохимических превращений аминов и аминокислот используют модельные соединения, содержащие коферменты или их структурные аналоги.

Аминокислоты за исключением глицина оптически активные соединения, т.е. соединения, имеющие хиральные центры. Подавляющее количество аминокислот имеют один хиральный центр, за исключением изолейцина, треонина и

4-гидроксипролина имеющих два хиральных центра. Количество стереоизомеров определяется по формуле 2^n , где n – количество хиральных центров. Для построения пространственной структуры белков α -аминокислоты человека и животных используются исключительно L-стереоизомерной формы. С этим связана стереоспецифичность действия ферментов с теми субстратами, которые имеют определенную конфигурацию.

α -аминокислоты D-ряда не используются для построения белков человеческого организма. D- α -аминокислоты встречаются во многих пептидах продуцируемых микроорганизмами, входят в состав биополимеров их клеточной ткани.

Введение в структуру белков и ферментов D- α -аминокислот вызывает негативные биохимические процессы, которые в конечном счете могут привести к фатальному исходу.

Одним из возможных путей включения D- α -аминокислот в структуру белков человеческого организма является процесс трансальдимирования белков, содержащих лизин, под действием кофермента-пиридоксаля или пиридоксаль-5'-фосфата.

Изучение процесса конденсации и трансальдимирования аминокислот в ферментативных системах представляют огромные трудности из-за очень быстрого и часто неоднозначного биохимического процесса. Поэтому в настоящее время для решения этой важной проблемы используют модельные соединения – продукты конденсации коферментов с L- α -аминокислотами и D- α -аминокислотами.

Работа посвящена изучению кинетики и механизма взаимодействия пиридоксаль гидрохлорида с L- α -, D- α - и β -аланинами, а также изучение реакции трансальдимирования продуктов конденсации пиридоксала с этими аминокислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались L- α - и D- α -аланины производства фирмы Reanal, Венгрия, пиридаксаль гидрохлорид марки “х.ч.” фирмы Ferak, Berlin. Основания Шиффа синтезировались и идентифицировались по методикам, приведенным в работе [3].

Кинетику трансальдимирования измеряли в термостатированных кюветках и поляриметрических трубках. Термостатирование проводилось при помощи термостата U-4 с точностью до $\pm 0.1^\circ\text{C}$. За начало реакции принимался момент сливания растворов. Идентификацию продуктов реакции проводили методами элементного анализа, УФ-, ИК-спектроскопии, поляриметрии [3]. Константы скорости конденсации и трансальдимирования рассчитывались по уравнениям второго порядка для обратимых и необратимых реакций [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные ранее нами исследования показали, что при взаимодействии пиридоксала с L- и D- α -аланинами возникает новый хиральный центр в аминспирте со знаками (+) при взаимодействии пиридоксала с L- α -аланином и знаком (–) при взаимодействии пиридоксала с D- α -аланином, абсолютные величины которых со временем увеличиваются [5]. Эти результаты можно объяснить тем, что присоединение NH_2 -группы аминокислот происходит не перпендикулярно плоскости карбонильной группы пиридоксала, а вдоль ее плоскости с образованием аминспирта и появлением хиральных центров. Далее, по-видимому, происходит поворотная изомерия с образованием промежуточных и конечных продуктов путем оптимизации их энергетических и геометрических параметров (увеличение абсолютного значения удельного угла вращения во времени). Возникает вопрос почему L- и D- α -аланины при взаимодействии с пиридоксалем образуют аминспирты с различными знаками удельного угла вращения, а

также почему абсолютные величины их со временем увеличиваются?

Для выяснения этого вопроса были рассмотрены структуры продуктов взаимодействия пиридоксала с L- α - и D- α -аланинами с учетом оптимизации их геометрических и энергетических параметров в программе Nupug Chem. Структура этих продуктов рассматривалась путем расположения фрагмента пиридинового кольца $\sim 90^\circ$ от глаза наблюдателя (совмещение его атомов углерода в *орто*- и *мета*-положениях). Анализ рассматриваемых структур, показал, что OH-группа располагается приблизительно в одной плоскости пиридинового кольца (условно “левая часть”), CH_2OH -группа, ввиду нелинейности ее структуры, выступает за плоскость пиридинового кольца (условно “правая часть”). CH_2OH -группа в аминспиртах находится слева, а аминокислотный фрагмент – справа от плоскости пиридинового кольца в случае конденсации D- α -аланина с пиридоксалем. Обратная картина наблюдается для аминспиртов в случае конденсации L- α -аланина с пиридоксалем – (CH_2OH -группа – справа, аминокислотный фрагмент слева). Такое же расположение наблюдается и у оснований Шиффа – $>\text{C}=\text{N}-\text{R}$ -группа – слева для D- α -аланинового фрагмента и справа для L- α -аланинового фрагмента.

На основании рассмотрения структур промежуточных продуктов конденсации пиридоксала с L- α - и D- α -аланинами и их конечных продуктов – оснований Шиффа, можно сделать ряд предположений:

1. Карбонильная группа в пиридоксале расположена под углом 90° относительно плоскости пиридинового кольца.

2. Присоединение аминокислот к пиридоксалу происходит стереоспецифично вдоль плоскости карбонильной группы с образованием аминспиртов и возникновением хиральных центров в них (появлением оптической активности).

3. Далее стереоспецифично происходит поворотная изомерия путем оптимизации геометрических и энергетических параметров аминспиртов и оснований Шиффа, приводящих к изменению угла вращения за счет вращения аминспиртовых фрагментов при хиральном центре относительно плоскости пиридинового кольца с образованием R (D)- или S (L)-изомеров.

Результаты проведенных исследований [6–12] взаимодействия пиридоксала с различными по структуре аминокислотами и аминами показали:

1. β - и ϵ -аминокислоты (β -аланин и лизин) взаимодействуют с пиридоксалем с образованием оснований Шиффа, устойчивых к дальнейшим химическим превращениям.

2. L- α -аминокислоты, взаимодействуя с пиридоксалем образуют основания Шиффа, которые после отщепления α -водорода перестраиваются в хиноидную структуру с последующим гидролизом и образованием в качестве конечных продуктов – кетокислот и пиридоксамина.

3. Основания Шиффа с D- α -аминокислотами декарбосилируются с последующей перестройкой в хиноидную структуру с образованием после гидролиза пиридоксаля и этиламина.

Из литературных данных [13] известно, что образование новых оснований Шиффа, по-видимому, происходит путем присоединения аминокислотной группы к $>C=C$ -группы PLP-зависимых ферментов, а к $C=NH^+$ -группе, путем трансальдимирования. За стадией присоединения к продукту конденсации пиридоксаля с L-лизиним следует стадия элиминирования ϵ -аминогруппы молекулы лизина. Косвенным доказательством этого предположения механизма служит предложенная авторами работы [13] гипотеза, что присоединение к $HC=NH^+$ -группе происходит гораздо быстрее, чем присоединение к $HC=O$ -группе. Это подтверждается, по мнению авторов, исчезновением положительного кругового дихроизма при добавлении субстрата к коферменту, которое после превращения субстрата круговой дихроизм появляются вновь.

При взаимодействии пиридоксалиден- β -аланина с L- α -аланином при λ 430 нм оптическая плотность растворов смеси на стадии присоединения резко уменьшается, а затем со временем на стадии отщепления β -аланина – возрастает. При взаимодействии пиридоксалиден- β -аланина с D- α -аланином при той же длине волны оптическая плотность смеси растворов на первой стадии со временем резко возрастает, а затем на второй стадии медленно увеличивается до некоторого постоянного значения (рис. 1).

Анализ кинетических кривых позволил сделать предположение, что на первой стадии (быстрое увеличение или быстрое уменьшение оптической плотности смесей растворов) происходит присоединение NH_2 -групп аминокислот к основанию Шиффа с образованием промежуточного продукта аминаля. На второй стадии происходит отщепление β -аминокислоты с образованием конечного продукта – пиридоксалиден – L- α -аланина или пиридоксалиден-D- α -аланина. Возникает вопрос почему в результате взаимодействия пиридоксалиден- β -аланина с L- α -аланином на первой стадии происходит уменьшение оптической плотности смеси растворов, а при взаимодействии пиридоксалиден – β -аланина с D- α -аланином, наоборот – резкое увеличение оптической плотности смеси растворов, хотя согласно литературным данным и нашим экспериментальным данным на первой стадии образуется один и тот же промежуточный продукт – аминаль? Для

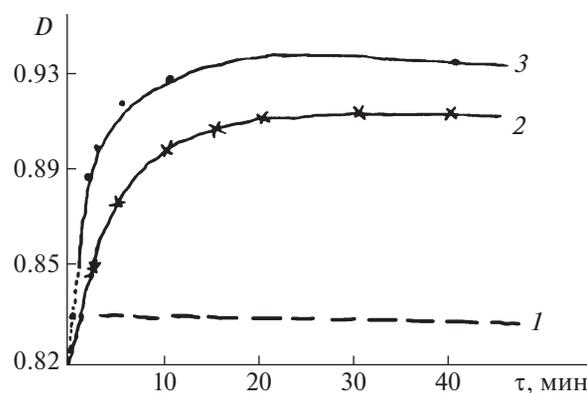


Рис. 1. Изменение оптической плотности смеси 0.01 М растворов пиридоксалиден- β -аланина (1) с L- α - (2) и D- α -аланинами (3) по времени (90%-ный спиртово-водный буферный раствор, pH 6.7; $T = 20^\circ C$).

выяснения этого вопроса была изучена кинетика и механизм трансальдимирования методом поляриметрии. На стадии присоединения к основанию Шиффа L- α -аланина или D- α -аланина должен возникнуть хиральный центр. Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что при взаимодействии пиридоксалиден- β -аланина с L- α -аланином на первой стадии очень быстро образуется продукт, у которого удельный угол вращения – положительный. Обратная картина наблюдается при взаимодействии пиридоксалиден- β -аланина с D- α -аланином. Очень быстро образуются промежуточный продукт – аминаль с отрицательным удельным углом вращения.

Критический анализ кинетических кривых методами УФ-спектроскопии, поляриметрии, а также рассмотрение структуры промежуточных (аминелей) и конечных продуктов по программе Nupreg Chem показал:

1. В основаниях Шиффа и (пиридоксалиден- β -аланина) и в конечных продуктах аминная группа развернута на 90° относительно плоскости пиридинового кольца.

2. Присоединение аминокислоты к основанию Шиффа происходит стереоспецифично – вдоль плоскости $>C=NH$ - группы из-за пространственных затруднений (наличие OH - и CH_2OH -групп в *орто*-положении) с образованием аминаля ($-CH \begin{matrix} \swarrow NHR \\ \searrow NHR \end{matrix}$) в строго определенных положениях аминокислотных фрагментов в пространстве. При этом происходит очень быстрое изменение оптической плотности смеси растворов (резкое увеличение или резкое уменьшение) с возникновением хиральных центров.

3. Затем, по-видимому, происходит поворотная изомерия за счет оптимизации геометрических и энергетических параметров с отщеплени-

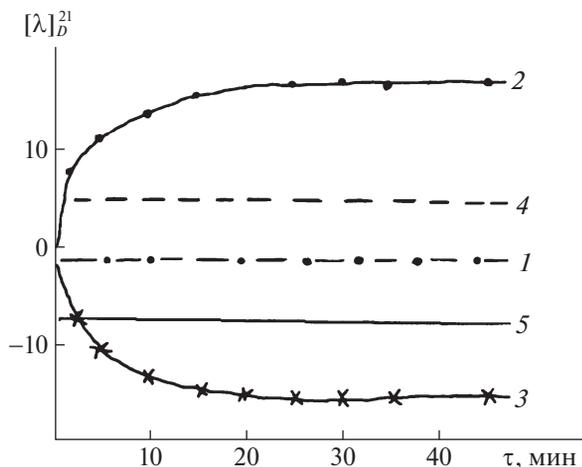


Рис. 2. Изменение удельных углов вращения во времени при взаимодействии 0.01 М смеси раствора пиридаксен-β-аланина (1) с L-α-аланином (2) и D-α-аланином (3) на стадии образования N-ацеталей (90°-ный спиртово-водный буферный раствор, pH 6.7; T = 20°C. DigiPol DS Automatic Saccharimeter, USA; удельные углы вращения L-α-аланина (4) и D-α-аланина (5).

ем одного из компонентов в N-аминалах (программа Nureg Chem).

Попытки выделить аминали не увенчались успехом даже при проведении реакций при низких температурах из-за большой нестабильности промежуточных продуктов. Возникает вопрос почему при взаимодействии пиридаксалиден-β-аланин с L-α- и D-α- аланинами образуются аминали с различными знаками удельных углов вращения с изменениями их абсолютных величин во времени? Для объяснения этого сложного вопроса были рассмотрены структуры аминалей и оснований Шиффа в программе Nureg Chem с учетом оптимизации их геометрических и энергетических параметров. Поскольку, как отмечалось

ранее, $>C=NHR^+$ - и $>C\begin{matrix} NH_2R \\ \backslash \\ NHR' \end{matrix}$ -группы развернуты относительно плоскости пиридинового кольца $\sim 90^\circ$ от глаза наблюдателя структура промежуточных и конечных продуктов рассматривалась путем совмещения атомов углерода пиридинового кольца в *орто*- и *мета*-положениях. Анализ рассматриваемых структур показал, что *орто*-ОН-группа расположена приблизительно в одной плоскости пиридинового кольца (условно “левая часть”), а CH_2OH -группа ввиду ее нелинейности выступает за плоскость пиридинового кольца (условно “правая часть”).

D-α-аминокислотный фрагмент в N-аминалах и основаниях Шиффа располагается “слева”, а β-аминокислотный фрагмент в этих структурах располагается “справа”. Поэтому при взаимодействии пиридоксалиден-β-аланина с L-α- и D-α-

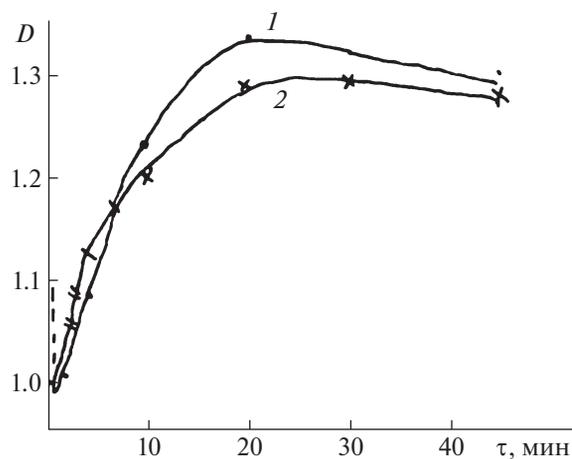


Рис. 3. Изменение оптической плотности смеси 0.01 М растворов пиридоксалиден-L-α-аланина с D-α-аланином (1) и пиридоксалиден-D-α-аланина с L-α-аланином (2) на стадии дезаминирования N-аминалей во времени (90%-ный спиртово-водный буферный раствор, pH 6.65, T = 20°C).

аланинами в качестве промежуточных продуктов образуются N-аминали с различным расположением аминокислотных фрагментов в пространстве относительно плоскости пиридинового фрагмента с образованием двух конфигураций R (D+) и S (L-).

Далее происходит отщепление одного из фрагментов в N-аминалах с одновременной поворотной изомерией с образованием конечного продукта с оптимальными энергетическими и геометрическими параметрами. Эти экспериментальные данные, по-видимому, объясняют взаимосвязь величин удельного угла вращения и его знак со структурой промежуточных и конечных продуктов, обнаруженных методами УФ-спектроскопии.

Изучение кинетики и механизма трансальдемиривания продуктов конденсации L-α-аланина и D-α-аланина с пиридоксалем УФ-спетрофотометрическим методом показало, что реакция протекает через две кинетически различимые стадии: 1 – стадия присоединения аминокислот к основанию Шиффа с образованием промежуточного продукта – N-аминала, 2 – стадия отщепления одного из энантиомеров аминокислот с образованием нового основания Шиффа. Это доказывалось кинетическими кривыми зависимости изменения оптической плотности смеси реагирующих растворов во времени. Согласно данным рис. 3 на первой стадии – стадии присоединения происходит в обоих случаях резкое уменьшение оптической плотности смеси растворов, а затем на второй стадии увеличение оптической плотности за счет образования нового основания Шиффа.

При таком предполагаемом механизме трансальдемиривания на стадии присоединения ами-

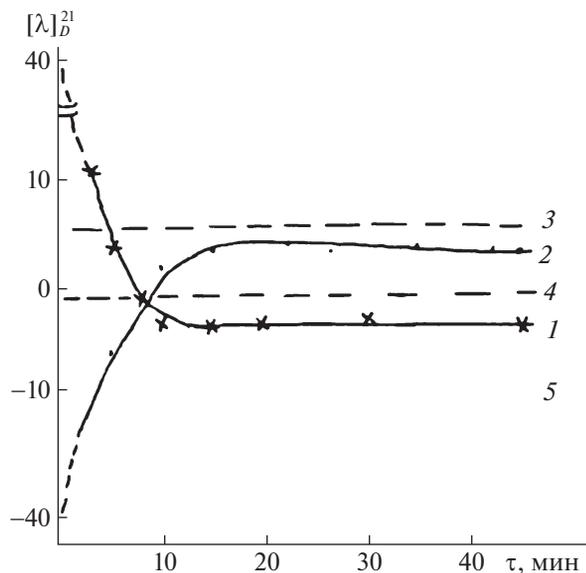
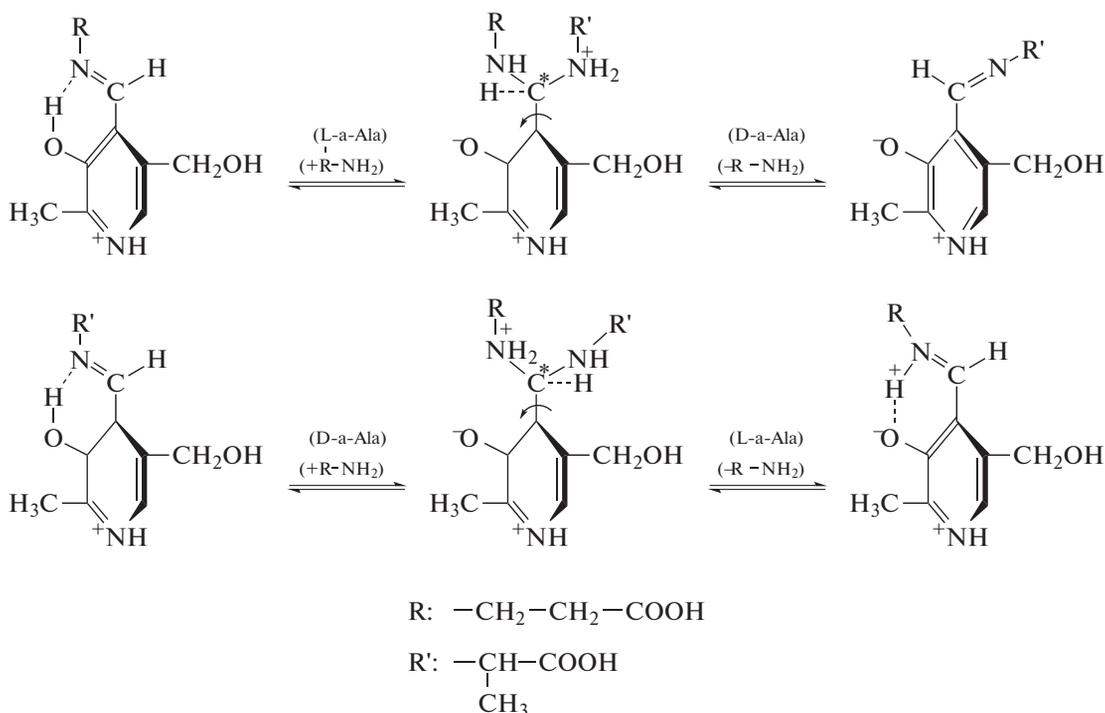


Рис. 4. Изменение удельных углов вращения при взаимодействии пиридоксалиден-L- α -аланина с D- α -аланином (1) и пиридоксалиден-D- α -аланина с L- α -аланином (2), 3 – $[\alpha]$ – L- α -аланин, 4 – $[\alpha]$ – D- α -аланин (90%-ный буферный раствор, pH 6.65, $T = 20^\circ\text{C}$).

нокислоты к основанию Шиффа должен возникнуть хиральный центр. Изучение кинетики и механизма трансальдимирования энантиомеров аланина поляриметрическим методом показало, что при сливании растворов в начальный момент времени наблюдается резкое понижение положи-

тельного удельного угла вращения при взаимодействии пиридоксалиден-L- α -аланина с D- α -аланином (стадия присоединения), а затем медленно положительный удельный угол вращения уменьшается, переходя в отрицательный, на стадии отщепления L- α -аланина и образования пиридоксалиден-D- α -аланина. Обратная картина наблюдается при взаимодействии пиридоксалиден-D- α -аланина с L- α -аланином (рис. 4). На первой стадии наблюдается вначале времени резкое уменьшение отрицательного удельного угла вращения, а затем медленно удельный угол вращения переходит от отрицательного значения в положительное на стадии дезаминирования и образования нового основания Шиффа.

Изучение кинетики и механизма взаимодействия пиридоксалиден- L- α - и пиридоксалиден-D- α -аланинами с D- α - и L- α -аланинами соответственно использованием программы Nuser Chem показало, что в результате присоединения этих аминокислот к основаниям Шиффа образуются в качестве промежуточных продуктов – N-аминалы с различным расположением аминных фрагментов в них относительно плоскости пиридинового цикла. Эти соединения, по всей вероятности, имеют различные знаки и величины удельных углов вращения. Аналогичные зависимости структур промежуточных продуктов – аминалей и новых оснований Шиффа наблюдается в реакции трансальдимирования с L- α -аланина и D- α -аланина под действием пиридоксала. В целом механизм трансальдимирования можно представить:



Таким образом, результаты кинетических и структурных исследований позволили сделать ряд важных выводов для биохимии и решения ферментативных проблем.

1. В пиридоксале карбонильная группа развернута на 90° относительно плоскости пиридинового фрагмента.

2. В продуктах взаимодействия пиридоаксала с L- α - и D- α -аминокислотами аминные фрагменты в основаниях Шиффа развернуты относительно плоскости пиридинового фрагмента на $\sim 90^\circ$.

3. При конденсации пиридоаксала с аминокислотами и трансальдимировании оснований Шиффа с аминокислотами реагент атакует $-\text{HC}=\text{NR}$ -связи вдоль их плоскостей расположения в пространстве.

4. Структура образующихся промежуточных продуктов (аминоспиртов и N-аминалей), их оптические свойства (величины и знак удельных углов вращения), определяются различным расположением ОН-групп и аминных фрагментов относительно плоскости пиридинового кольца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мецлер Д.* Биохимия. М.: Мир, 1980. Т. 2. С. 5–27.
2. *Ivanov V.I., Karpeisky M.Ya.* // Adv. Enzymol. 1969. Т. 32. С. 21.
3. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // Известия НАН КР, 2012. № 2. С. 96.
4. *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. М: Мир, 1966. С. 31.
5. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 1. С. 120. <https://doi.org/10.1134/S1070363209010174>
6. *Баделин В.Г., Венедиктов Е.А., Баранников В.П.* // Химия и хим. технология, 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 34.
7. *Венедиктов Е.А., Баранников В.П., Баделин В.Г.* // Там же. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 36.
8. *Баранников В.П., Баделин В.Г., Венедиктов Е.А., и др.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 1. С. 20. DOI.org/10.1134/S003602441101002X
9. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 1518. <https://doi.org/10.1134/S1070363210090203>
10. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // Там же. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 1168. <https://doi.org/10.1134/S1070363212070146>
11. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // Там же. 2014. Т. 84. Вып. 7. С. 1167. <https://doi.org/10.1134/S1070363214070196>
12. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91 № 10. С. 1648. <https://doi.org/10.7868/S0044453717100326>
13. *Gordes E.H., Jencks W.P.* // Biochemistry. 1972. V. 1. P. 773.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.35

СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. Н. В. Тукумова^{a,*}, Н. В. Белова^a, Т. Р. Усачева^a, Чан Тхи Зьеу Тхуан^{b,**}

^a Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

^b Индустриальный университет города ХоШуМина, Го Ван, Вьетнам

*e-mail: oxt@isuct.ru

**e-mail: tranthidieuthuan@iuh.edu.vn

Поступила в редакцию 02.08.2020 г.

После доработки 02.08.2020 г.

Принята к публикации 10.11.2020 г.

Представлены результаты изучения структуры малеиновой кислоты, процессов газофазного протонирования, а также кислотно-основных равновесий с участием малеиновой кислоты в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах. Определены величины pK диссоциации малеиновой кислоты в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях. Установлено, что с ростом содержания неводного компонента в водно-органической смеси значения pK увеличиваются. Анализ сольватационных вкладов всех реагентов, участвующих в процессе кислотной диссоциации малеиновой кислоты в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях, показал, что основной вклад в увеличение значений pK_1 и pK_2 вносит десольватация анионов.

Ключевые слова: малеиновая кислота, водно-этанольный растворитель, водно-диметилсульфоксидный растворитель, изменения энергии Гиббса переноса

DOI: 10.31857/S0044453721070268

Малеиновая кислота относится к широко распространенным биополимерам и входит в состав многих лекарственных препаратов. Анализ литературных источников показывает, что интерес к исследованиям процессов с участием малеиновой кислоты и практическим аспектам ее применения в различных технологических областях выходит за рамки традиционного применения в фармацевтике. Например, малеиновая кислота используется в качестве эффективного лиганда для связывания цинка, никеля, циркония в координированных полимерах при создании новых наноматериалов для катализа [1] и при активации регенерированных $CoMo/Al_2O_3$ катализаторов [2]. Исследования термодинамического поведения малеиновой кислоты необходимы для разработки селективных хемосенсоров для ее определения в смеси органических компонентов и дальнейшего выделения из растворов [3] и при исследовании модельных процессов транспорта через липидные мембраны наночастиц полимеров, содержащих малеиновую кислоту [4]. Для эффективного использования малеиновой кислоты в составе наноматериалов необходима информация о структуре и термодинамических свойствах малеиновой кислоты в различных средах.

Повышенное внимание исследователей привлекают процессы депротонирования, в том числе газофазного. Энергия газофазного депротонирования является отражением кислотности соединения в отсутствие влияния среды. Процессы диссоциации кислоты в газовой фазе $H_2L \leftrightarrow HL^- + H^+$ ($HL^- \leftrightarrow L^{2-} + H^+$) сопровождаются изменением энтальпии и энергии Гиббса [5–12]. Анализ изменения этих величин позволяет выделить эффекты, непосредственно связанные только с введением конформационных особенностей или введения заместителей на кислотность соединений, не искаженные действием среды (см., например, [13]). Определение энергий газофазного депротонирования позволяет выстроить шкалу кислотности, выявить соединения со сверхкислыми свойствами, установить связь энергий депротонирования с величинами pK_a . Авторы [14] ввели классификацию кислот, согласно которой кислота считается сверхкислой, если энергия Гиббса газофазного депротонирования менее 300 ккал/моль.

Настоящая работа продолжает исследования, начатые в работах [15–17], и представляет результаты изучения структуры малеиновой кислоты, процессов газофазного протонирования, а также

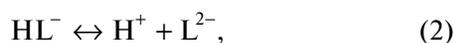
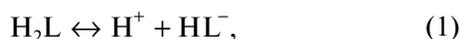
кислотно-основных равновесий с участием малеиновой кислоты в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нахождения величин pK диссоциации малеиновой кислоты в водно-органических растворах использовали метод потенциометрического титрования, основанный на измерении разности потенциалов между стеклянным индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Исследования проводили при ионной силе 0.1 на фоне перхлората натрия при температуре 298 К. В качестве титранта использовали безкарбонатный раствор гидроксида натрия с концентрацией 0.1 М, аналогичный по содержанию органического компонента раствору в ячейке. Содержание этанола в растворах изменялось от 0 до 0.7 мол. доли, диметилсульфоксида от 0 до 0.3 мол. доли. Ограничение содержания органических растворителей в водно-органических растворах вызвано ухудшением растворимости в нем, как малеиновой кислоты, так и щелочи. Подробное описание методики проведения потенциометрического титрования приведено в работах [15–17].

Математическую обработку полученных в ходе потенциометрического титрования данных, проводили по универсальной программе "PHMETR", предназначенной для расчета равновесий с произвольным числом реакций в растворе, алгоритм которой приведен в [18].

Стехиометрическая модель системы учитывала следующие равновесия:



Значение $\lg \beta_{\text{NaL}^-}$ было получено авторами работы [19] при температуре 298.15 К и ионной силе 0.25, и при пересчете на ионную силу 0.1 по уравнению с одним индивидуальным параметром [20] составило 0.73. Данные об исследовании процессов комплексообразования иона натрия с малеиновой кислотой в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах в литературе отсутствуют.

Значение константы равновесия процесса (4), приведенное в работе [21] при нулевой ионной силе, было также пересчитано на ионную силу 0.1 по уравнению с одним индивидуальным параметром [20] с учетом процесса ионизации воды в водно-органических растворителях [22, 23].

Анализ сольватационных вкладов участников реакций кислотной диссоциации малеиновой кислоты при переносе из воды в водно-органические смеси проводили с использованием уравнений:

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}}^0 = \Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}(\text{H}_2\text{O}-\text{орг.компл})}^0 - \Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}(\text{H}_2\text{O})}^0 = [\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{HL}^-) - \Delta_{\text{tr}}G^0(\text{H}_2\text{L})] + \Delta_{\text{tr}}G^0(\text{H}^+), \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r2}}^0 = \Delta_{\text{tr}}G_{\text{r2}(\text{H}_2\text{O}-\text{орг.компл})}^0 - \Delta_{\text{tr}}G_{\text{r2}(\text{H}_2\text{O})}^0 = [\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{L}^{2-}) - \Delta_{\text{tr}}G^0(\text{HL}^-)] + \Delta_{\text{tr}}G^0(\text{H}^+), \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{L}^{2-})$, $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{HL}^-)$ – величины изменения энергии Гиббса переноса анионов малеиновой кислоты из воды в водно-органические смеси.

$\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{H}^+)$ – величины изменения энергии Гиббса переноса протона из воды в водно-этанольные [24] и водно-диметилсульфоксидные растворы [25]; $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}(\text{H}_2\text{O})}^0$, $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r2}(\text{H}_2\text{O})}^0$, $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}(\text{H}_2\text{O}-\text{орг.компл})}^0$, $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r2}(\text{H}_2\text{O}-\text{орг.компл})}^0$ – значения изменения энергии Гиббса для первой и второй ступеней диссоциации малеиновой кислоты в воде и в водно-органических смесях, соответственно.

Значения $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}}^0$ и $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r2}}^0$ для процессов (5) и (6) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{ri}}^0 = -2.303RT \lg K_i, \quad (7)$$

где $\lg K_i$ – логарифмы констант диссоциации малеиновой кислоты по первой (1) и второй (2) ступени.

Квантово-химические расчеты в данной работе выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [26] в приближении теории функционала электронной плотности (функционал B3LYP [27–31]). Во всех расчетах использовались корреляционно-согласованные валентно-трехэкспонентные базисы cc-pVTZ [32]. Для каждой рассмотренной конфигурации проведена оптимизация геометрических параметров с последующим вычислением матрицы вторых производных полной энергии по декартовым координатам ядер. Изучение распределения электронной плотности в молекулах проводилось в рамках анализа натуральных орбиталей (NBO) с помощью программы NBO 3.1 [33], входящей в состав программного комплекса GAUSSIAN 03. Визуализация полученных структур выполнена с помощью программы ChemCraft [34]. Изучение строения изомеров и энергий депротонирования в сольватированном состоянии выполнено в рамках модели реактивного поля PCM [35].

При исследовании процесса депротонирования по первой ступени (уравнение (1)) энергии диссоциации изомеров $\Delta_{\text{tr}}E$ оценивали как разность электронных энергий депротонированных форм кислот $E(\text{HL}^-)$ и энергий их молекулярных

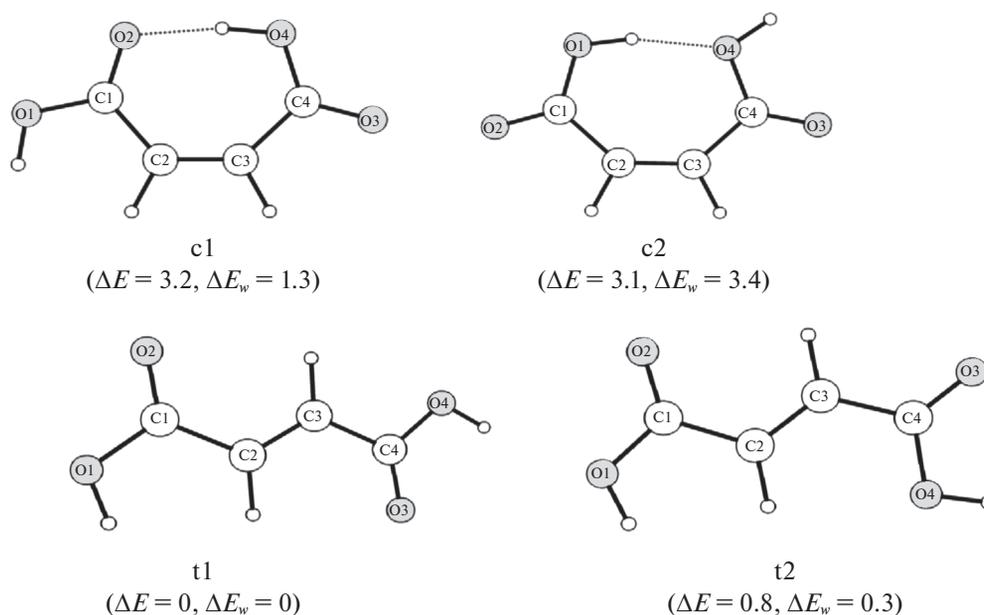


Рис. 1. Стабильные цис-, (с), и транс-, (т), конфигурации малеиновой кислоты, соответствующие минимумам на ППЭ, и их относительные энергии газовой фазы $-\Delta E$ и в водном растворе $-\Delta E_w$ (ккал/моль) по данным квантово-химических расчетов (B3LYP/cc-pVTZ).

форм $E(\text{H}_2\text{L})$: $\Delta_r E = E(\text{HL}^-) - E(\text{H}_2\text{L})$. При этом принимали: $E_{\text{H}^+,0}^0 = 0$.

Величины $\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r G_{298}^0$ рассчитывали по уравнениям:

$$\Delta_r H_{298}^0 = H_{298}^0(\text{HL}^-) - H_{298}^0(\text{H}_2\text{L}) + 1.48, \text{ ккал/моль}, \quad (8)$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = G_{298}^0(\text{HL}^-) - G_{298}^0(\text{H}_2\text{L}) - 6.27, \text{ ккал/моль}. \quad (9)$$

Здесь принято, что при 298 К энергия протона определяется только поступательной составляющей: $E_{\text{H}^+,298}^0 = E_{\text{trans}} = (3/2)RT = 0.89$ ккал/мол, соответствующая энтальпия $H_{\text{H}^+,298}^0 = (5/2)RT = 1.48$ ккал/моль. Энергия Гиббса, рассчитывалась с учетом $D_{\text{H}^+,298}^0 = 26.0$ кал/(моль К) [36], $G_{\text{H}^+,298}^0 = -6.27$ ккал/моль.

Расчеты для диссоциации по второй ступени проводили подобным образом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены конфигурации малеиновой кислоты, соответствующие минимумам на поверхности потенциальной энергии, а также их относительные энергии в газовой фазе и в водном растворе. Наиболее низкой относительной энер-

гией обладает транс-изомер (t1). Относительное содержание изомеров в газовой фазе, рассчитанное на основании теоретических значений относительных энергий Гиббса, ΔG^0 , составляет 76.0%, 23.0%, 0.2%, 0.8% для конфигураций t1, t2, c1 и c2 соответственно. Наличие двойной связи C2=C3 обеспечивает плоскостность углерод-кислородного каркаса, в результате все четыре изомера в газовой фазе обладают симметрией C_s . В водном растворе незначительно увеличивается содержание цис-изомеров: 57.0%, 40.0%, 2.3%, 0.2% для конфигураций t1, t2, c1 и c2 соответственно. Причем, если для первых трех изомеров, как и в газовой фазе, минимуму на ППЭ соответствует конформация с плоским строением, для изомера c2 структура симметрии C_s является седловой точкой первого порядка. Форма колебаний, отвечающая мнимой частоте, соответствует отклонению от плоскостности углерод-кислородного каркаса. Движение по этой координате позволило найти минимум на ППЭ.

В табл. 1 представлены основные геометрические параметры равновесных структур. В табл. 2—4 сведены результаты анализа распределения электронной плотности. Таблица 2 представляет величины натуральных зарядов на атомах, табл. 3—индексы Вайберга, которые могут служить характеристикой порядков связей. В рамках схемы НВО перераспределение электронной плотности в результате донорно-акцепторного взаимодействия между заполненными натуральными орбиталями (Льюисового типа) и формально незаня-

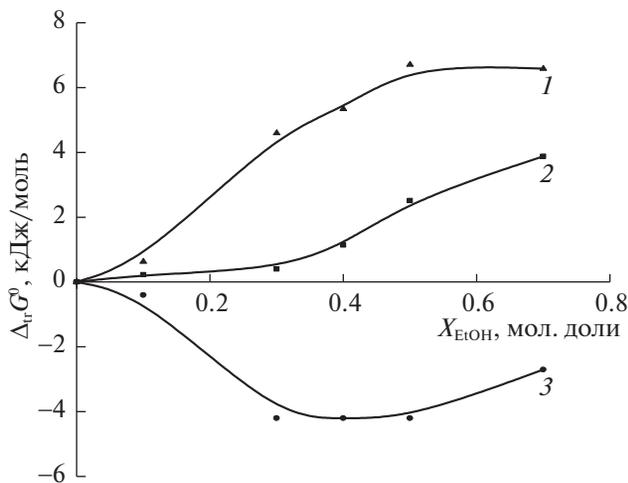


Рис. 2. Зависимости изменения энергии Гиббса реагентов реакции диссоциации малеиновой кислоты по первой ступени при переносе из воды в водные растворы этанола от состава водно-этанольного растворителя: 1 – $[\Delta_{tr}G^0(\text{HL}^-) - \Delta_{tr}G^0(\text{H}_2\text{L})]$, 2 – $\Delta_{tr}G_{r1}^0$, 3 – $\Delta_{tr}G^0(\text{H}^+)$.

тыми орбиталями молекулы приводит к стабилизации. В табл. 5 представлены наибольшие рассчитанные значения энергий взаимодействия по типу “донор–акцептор” $E^{(2)}$, полученные в NBO-анализе с использованием теории возмущения второго порядка для изученных структур. Во всех изомерах малеиновой кислоты наблюдается гиперсопряжение между связывающей орбиталью $\pi(\text{C}2-\text{C}3)$ и разрыхляющими орбиталями $\pi^*(\text{C}1-\text{O}2)$ и $\pi^*(\text{C}4-\text{O}3)$, что приводит к понижению энергии и дополнительной стабилизации молекулярной системы. Наличие гиперсопряжений в углерод-кислородном каркасе приводит к изменению соответствующих межъядерных расстояний (табл. 1), а также индексов Вайберга (табл. 3) по сравнению с величинами, характерными для одинарных или двойных связей. Кроме того, наличие взаимодействия неподеленной пары атома кислорода с $\sigma^*(\text{O}-\text{H})$ в цис-изомерах является доказательством наличия водородной связи, о чем свидетельствуют и величины межъядерных расстояний $r(\text{O}\cdots\text{O})$, которые меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов кислорода ($r_{\text{в-д-в}}(\text{O}) = 1.4 \text{ \AA}$), а также – значения $r(\text{O}\cdots\text{H})$. Интересно отметить, что согласно результатам расчетов, в водном растворе во всех изомерах происходит усиление сопряжения в углерод-кислородной цепи, а также немного увеличивается сила водородной связи в цис-изомерах.

В таблице 5 представлены величины pK диссоциации в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах.

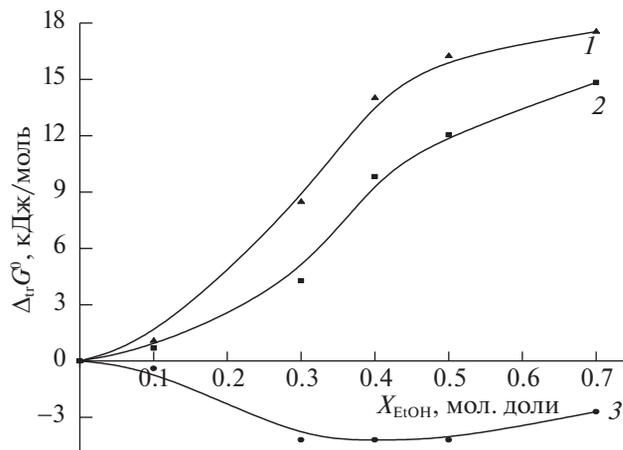


Рис. 3. Зависимости изменения энергии Гиббса реагентов реакции диссоциации малеиновой кислоты по второй ступени при переносе из воды в водный раствор этанола от состава водно-этанольного растворителя: 1 – $[\Delta_{tr}G^0(\text{L}^{2-}) - \Delta_{tr}G^0(\text{HL}^-)]$, 2 – $\Delta_{tr}G_{r2}^0$, 3 – $\Delta_{tr}G^0(\text{H}^+)$.

Следует отметить, что темпы роста констант диссоциации малеиновой кислоты в системе вода–ДМСО выше, чем в системе вода–этанол, что можно объяснить различием в величинах диэлектрической проницаемости этанола (24.3) и диметилсульфоксида (46.68). Отметим, что значения pK_1 и pK_2 диссоциации малеиновой кислоты сильно различаются друг от друга.

Значения $\Delta_{tr}G^0(\text{L}^{2-})$ и $\Delta_{tr}G^0(\text{HL}^-)$ в литературе на данный момент отсутствуют. Зависимости величин изменения энергии Гиббса реагентов и реакции диссоциации малеиновой кислоты по первой и второй ступени от состава водно-этанольного и водно-диметилсульфоксидного растворителей представлены на рис. 2–5. Как видно из рис. 2–5 при переходе от воды к водно-органическим смесям рост величин $\Delta_{tr}G_{r1}^0$ реакций кислотной диссоциации малеиновой кислоты определяется различиями в изменении сольватных состояний протонированной и депротонированной форм малеиновой кислоты по обеим ступеням диссоциации: $[\Delta_{tr}G^0(\text{HL}^-) - \Delta_{tr}G^0(\text{H}_2\text{L})]$ и $[\Delta_{tr}G^0(\text{L}^{2-}) - \Delta_{tr}G^0(\text{HL}^-)]$. Можно предположить, что увеличение значений pK диссоциации малеиновой кислоты с ростом содержания неводного компонента в растворах связано главным образом с дестабилизацией анионов.

При исследовании диссоциации уксусной кислоты в водных растворах этанола и ДМСО, авторами работы [37] отмечалось, что основной вклад в уменьшение ее силы при увеличении содержания неводного компонента в растворе вносит дестаби-

Таблица 1. Основные геометрические параметры изомеров малеиновой кислоты по данным квантово-химических расчетов (B3LYP/cc-pVTZ)

Связь	Изомер (t1)		Изомер (t2)		Изомер (c1)		Изомер (c2)	
	газ	раствор	газ	раствор	газ	раствор	газ	раствор
Межъядерные расстояния, Å								
C1–C2	1.492	1.488	1.493	1.490	1.482	1.481	1.505	1.498
C2–C3	1.329	1.329	1.330	1.330	1.339	1.338	1.339	1.338
C3–C4	1.483	1.484	1.479	1.480	1.508	1.500	1.478	1.480
C1–O1	1.356	1.347	1.357	1.347	1.344	1.332	1.334	1.330
C1–O2	1.199	1.207	1.199	1.207	1.212	1.220	1.205	1.212
C4–O3	1.206	1.209	1.205	1.210	1.207	1.214	1.202	1.205
C4–O4	1.350	1.344	1.355	1.344	1.324	1.324	1.365	1.354
C2–H	1.084	1.083	1.083	1.082	1.085	1.083	1.083	1.082
C3–H	1.081	1.081	1.081	1.081	1.082	1.082	1.082	1.082
O1–H	0.964	0.966	0.964	0.966	0.964	0.967	0.973	0.979
O4–H	0.969	0.970	0.968	0.969	0.989	0.999	0.969	0.970
H...O					1.631	1.578	1.713	1.680
O...O					2.610	2.569	2.668	2.639
Валентные углы, град.								
O1–C1–C2	115.3	115.8	115.3	116.0	115.6	116.3	121.0	121.4
C1–C2–C3	121.1	121.1	120.7	120.6	128.4	128.5	136.1	135.0
C2–C3–C4	120.7	121.0	124.4	124.4	133.8	133.0	133.6	133.1
C3–C4–O4	111.1	111.1	113.5	113.8	120.2	120.3	115.9	115.6
O1–C1–O2	120.5	119.8	120.4	119.8	118.5	118.1	121.1	120.2
O3–C4–O4	123.3	123.5	122.9	123.3	122.4	121.2	121.2	122.0
H–O1–C1	111.0	111.8	111.1	111.9	111.5	112.3	111.8	112.0
H–C2–C1	119.9	119.0	119.3	118.8	115.3	115.2	108.3	109.2
H–C3–C4	118.6	117.9	115.3	115.0	109.5	110.4	109.6	110.3
H–O4–C4	107.2	108.3	106.7	108.1	111.9	111.4	107.8	109.6
Торсионные углы, град.								
O1–C1–C2–C3	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	0.0	–6.8
C1–C2–C3–C4	180.0	180.0	180.0	180.0	0.0	0.0	0.0	0.4
C2–C3–C4–O4	180.0	180.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.1
O2–C1–C2–C3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	180.0	173.2
C2–C3–C4–O3	0.0	0.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	167.7
H–O1–C1–C2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
H–O4–C4–C3	180.0	180.0	180.0	180.0	0.0	0.0	180.0	178.6

лизация ацетат-иона. В работе [38] авторы делают вывод, что изменения величин констант кислотной диссоциации глицина определяются влиянием растворителя на сольватацию всех участников кислотно-основного равновесия, а различия в характере зависимостей для pK_1 и pK_2 связаны с различным изменением сольватации протонированной и депротонированной форм глицина.

В табл. 6 представлены результаты расчетов энтальпий ($\Delta_f H_{298}^0$) и энергий Гиббса ($\Delta_f G_{298}^0$) де-

протонирования малеиновой кислоты при диссоциации по первой и второй ступени в газовой фазе и водном растворе (в рамках модели РСМ). Несмотря на достаточную близость полученных величин, можно отметить некоторые закономерности. Депротонированные транс-формы H_2L , образованные при разрыве связи O4–H, соответствующие минимуму на ППЭ, как и нейтральные изомеры, имеют плоское строение, в то время как при разрыве связи O1–H плоская структура соот-

Таблица 2. Натуральные заряды на атомах (в долях элементарного заряда) в изомерах малеиновой кислоты, полученные в результате квантово-химических расчетов (B3LYP/cc-pVTZ)

Атомы	Изомер (t1)		Изомер (t2)		Изомер (c1)		Изомер (c2)	
	газ	раствор	газ	раствор	газ	раствор	газ	раствор
C1	0.750	0.765	0.750	0.765	0.769	0.783	0.734	0.750
C2	-0.253	-0.246	-0.263	-0.253	-0.316	-0.281	-0.205	-0.219
C3	-0.226	-0.221	-0.217	-0.216	-0.175	-0.192	-0.284	-0.256
C4	0.749	0.761	0.745	0.758	0.732	0.748	0.749	0.762
O1	-0.654	-0.661	-0.654	-0.661	-0.634	-0.634	-0.660	-0.669
O2	-0.541	-0.596	-0.539	-0.596	-0.577	-0.613	-0.537	-0.597
O3	-0.578	-0.607	-0.551	-0.594	-0.543	-0.603	-0.540	-0.571
O4	-0.657	-0.658	-0.680	-0.670	-0.655	-0.672	-0.712	-0.700
H(O1)	0.475	0.501	0.473	0.501	0.481	0.509	0.496	0.507
H(C2)	0.212	0.225	0.208	0.226	0.200	0.227	0.225	0.230
H(C3)	0.236	0.233	0.239	0.233	0.223	0.231	0.228	0.235
H(O4)	0.487	0.503	0.490	0.506	0.496	0.498	0.507	0.526

Таблица 3. Индексы Вайберга для связей в конформерах малеиновой кислоты по данным квантово-химических расчетов (B3LYP/cc-pVTZ)

	Изомер (t1)		Изомер (t2)		Изомер (c1)		Изомер (c2)	
	газ	раствор	газ	раствор	газ	раствор	газ	раствор
C1–O1	1.030	1.059	1.029	1.059	1.070	1.107	1.084	1.101
C1–O2	1.769	1.719	1.772	1.719	1.672	1.620	1.740	1.694
C1–C2	1.008	1.015	1.006	1.013	1.036	1.038	1.000	1.012
C2–C3	1.860	1.857	1.856	1.854	1.852	1.852	1.857	1.859
C3–C4	1.012	1.013	1.023	1.024	0.992	1.007	1.036	1.030
C4–O3	1.741	1.714	1.755	1.714	1.722	1.681	1.774	1.746
C4–O4	1.053	1.072	1.034	1.066	1.117	1.125	0.986	1.015

Таблица 4. Энергии донорно-акцепторного взаимодействия в конформерах малеиновой кислоты (E^2 , ккал/моль) по данным квантово-химических расчетов (B3LYP/cc-pVTZ)

Связь	Изомер (t1)		Изомер (t2)		Изомер (c1)		Изомер (c2)	
	газ	раствор	газ	раствор	газ	раствор	газ	раствор
$\pi(C2-C3) - \pi^*(O2-C1)$	16.6	17.9	16.6	17.8	20.0	20.2	12.6	14.6
$\pi(C2-C3) - \pi^*(O3-C4)$	17.5	17.8	17.5	18.1	11.3	14.0	18.7	17.6
$lp(O1) - \pi^*(O2-C1)$	44.5	47.9	44.3	47.9	48.6	53.3	51.2	53.3
$lp(O4) - \pi^*(O3-C4)$	47.1	49.5	45.2	49.2	56.1	57.0	39.8	42.7
$lp(O2) - \sigma^*(O1-C1)$	34.6	32.0	34.9	32.0	31.4	28.1	31.8	29.9
$lp(O2) - \sigma^*(C1-C2)$	21.7	20.4	21.6	20.5	14.2	12.0	21.0	19.3
$lp(O3) - \sigma^*(O4-C4)$	32.8	31.5	33.4	31.4	30.0	28.7	35.4	33.5
$lp(O3) - \sigma^*(C3-C4)$	21.1	20.5	20.1	19.2	21.7	19.8	19.8	19.3
$lp(O2) - \sigma^*(O4-H)$					23.7	31.4		
$lp(O4) - \sigma^*(O1-H)$							15.5	17.7

Таблица 5. Величины констант диссоциации малеиновой кислоты в смесях вода–этанол и вода–диметилсульфоксид

$X_{\text{р-ля}}$, мол. доли	Вода–этанол		Вода–ДМСО	
	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2
0	1.76 ± 0.04	5.78 ± 0.04	1.76 ± 0.04	5.78 ± 0.04
0.1	1.80 ± 0.04	5.90 ± 0.06	2.15 ± 0.08	7.31 ± 0.08
0.3	1.83 ± 0.08	6.53 ± 0.07	2.48 ± 0.12	8.90 ± 0.08
0.4	1.96 ± 0.04	7.50 ± 0.06	–	–
0.5	2.20 ± 0.07	7.89 ± 0.07	–	–
0.7	2.44 ± 0.08	8.38 ± 0.10	–	–

ветствует седловой точке первого порядка. В равновесной конформации HL^- в последнем случае происходит разворот фрагмента $\text{O1}-\text{C1}-\text{O2}$ от плоскости молекулы на 39.0° , 45.7° в изомерах $t1$ и $t2$, соответственно. Причем, энергии депротонирования в обоих транс-изомерах выше в случае разрыва связи $\text{O4}-\text{H}$. Интересно отметить, что депротонирование транс-изомеров по второй ступени приводит к стабилизации плоской структуры с симметрией C_s . В случае цис-изомеров разрыв внутримолекулярной водородной связи (ВВС) несколько повышает энергию депротонирования. Кроме того, диссоциация по первой ступени, протекающая с разрывом ВВС приводит к изменениям в структуре молекулы: фрагмент OSO , в котором произошел отрыв протона, разворачивается относительно плоскости молекулы на 93.0° . В равновесной конфигурации депротонированной цис-формы L^{2-} один из фрагментов

OSO составляет единый плоский каркас с остальными атомами, в то время как другой фрагмент OSO остается развернутым относительно плоскости молекулы на 94° .

Общие закономерности в изменении структуры при депротонировании, а также в величинах энтальпий ($\Delta_r H_{298}^0$) и энергий Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0$) сохраняются и при переходе в водный раствор. Можно отметить общую тенденцию к значительному уменьшению $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r G_{298}^0$ в растворе.

Очевидно, что сумма энергий Гиббса сольватации ионов H^+ и L^{2-} в растворителе во много раз превышает вклад от энергии сольватации Гиббса самой кислоты HL^- , что значительно понижает энергетический барьер ее диссоциации. Поэтому энергия Гиббса газофазной диссоциации HL^- в общем случае всегда больше, чем в растворе. В то же время, заметим, что применяемая здесь мо-

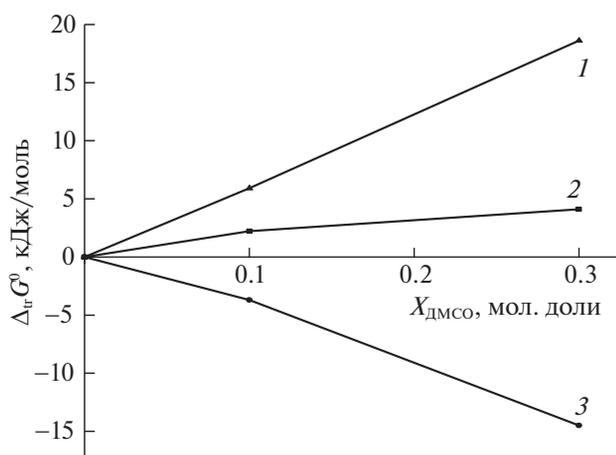


Рис. 4. Зависимости изменения энергии Гиббса реагентов реакции диссоциации малеиновой кислоты по первой ступени при переносе из воды в водный раствор диметилсульфоксида от состава водно-диметилсульфоксидного растворителя: 1 – $[\Delta_r G^0(\text{L}^{2-}) - \Delta_r G^0(\text{HL}^-)]$, 2 – $\Delta_r G_{r2}^0$, 3 – $\Delta_r G^0(\text{H}^+)$.

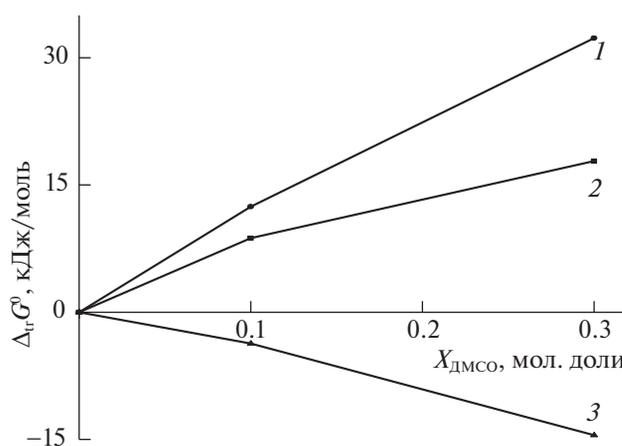


Рис. 5. Зависимости изменения энергии Гиббса реагентов реакции диссоциации малеиновой кислоты по второй ступени при переносе из воды в водный раствор диметилсульфоксида от состава водно-диметилсульфоксидного растворителя: 1 – $[\Delta_r G^0(\text{L}^{2-}) - \Delta_r G^0(\text{HL}^-)]$, 2 – $\Delta_r G_{r2}^0$, 3 – $\Delta_r G^0(\text{H}^+)$.

Таблица 6. Энтальпии и энергии Гиббса (ккал/моль) депротонирования малеиновой кислоты в газовой фазе и водном растворе по данным квантово-химических расчетов (B3LYP/cc-pVTZ)

Изомер (разрыв связи на первой ступени)	Диссоциация по первой ступени		Диссоциация по второй ступени	
	$\Delta_r H_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\Delta_r H_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$
в газовой фазе				
c1(O1–H)	313.8	306.9	454.6	445.2
c1(O4–H)	313.8	306.9	454.6	445.2
c2(O1–H)	335.6	328.1	432.8	424.8
c2(O4–H)	313.8	307.8	454.6	445.2
t1(O1–H)	333.6	325.7	422.6	415.5
t1(O4–H)	335.9	327.7	420.4	413.5
t2(O1–H)	332.9	325.0	422.6	415.5
t2(O4–H)	335.1	327.0	420.4	413.5
в водном растворе				
c1(O1–H)	272.6	265.3	308.2	299.6
c1(O4–H)	287.6	279.3	293.2	285.6
c2(O1–H)	283.5	275.9	295.0	287.5
c2(O4–H)	270.3	263.8	308.2	299.6
t1(O1–H)	283.3	275.7	293.0	285.1
t1(O4–H)	285.6	277.8	290.8	283.0
t2(O1–H)	283.2	275.6	292.8	285.0
t2(O4–H)	285.2	277.6	290.8	283.0

дель (PCM) учитывает только неспецифические типы взаимодействий “растворитель-растворенное вещество”, тогда как экспериментальные значения pK_a зависят в значительной степени от специфической сольватации.

Исследование проведено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZZW-2020-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amaro-Gahete J., Esquivel D., Ruiz J.R. et al.* // Applied Catalysis A: General. 2019. V. 585. P. 117190.
2. *Bui N.-Q., Geantet C., Berhaut G.* // Applied Catalysis A: General. 2019. V. 572. P. 185.
3. *Kim E. J., Haldar U., Lee H.-il* // Polymer. 2020. V. 186. P. 122040.
4. *Voskoboynikova N., Orekhov P. S. et al.* // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes. 2020. V. 1862. № 5. 183207.
5. *Yamdagni R., McMahon T.B., Kebarle P.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99:7. P. 2222.
6. *Koppel I.A., Burk P., Koppel I. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 21. P. 5114.
7. *Shubin L., Schauer C.K., Pedersen L.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 164107.
8. *Koppel I.A., Taft R.W., Anvia F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 7. P. 3047.
9. *Fiedler P., Bohm S., Kulhanek J., Exner O.* // Org. Biomol. Chem. 2006. V. 4. P. 2003.
10. *Bohm S., Fiedler P., Exner O.* // New J. Chem. 2004. V. 28. № 1. P. 67.
11. *Wiberg K.B.* // J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 4787.
12. *Vianello R., Maksic Z.B.* // Tetrahedron. 2006. V. 62. P. 3402.
13. *Иванов С.Н., Гиричева Н.И., Нуркевич Т.В., Федоров М.С.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 647.
14. *Koppel I.A., Taft R.W., Anvia F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 7. P. 3047.
15. *Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Чан Тхуан, Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Хим. хим. технология. 2011. Т. 54. № 4. С. 34.
16. *Тукумова Н.В., Чан Тху Зьеу Тхуан, Усачева Т.Р., Шарнин В.А.* // Там же. 2012. Т. 55. № 9. С. 16.
17. *Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Чан Тху Зьеу Тхуан, Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1512.
18. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
19. *Daniele P.G., De Robertis A., De Stefano C. et al.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985. P. 2353.
20. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов / М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
21. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

22. *Wooley E.M., Hurkot D.G., Hepler L.G.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 22. P. 3908.
23. *Ferroni G., Galea J.* // Ann. Chim. 1975. V. 10. № 1. P. 41.
24. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chemical reviews. 2000. V. 100. № 3. P. 820.
25. *Wells C.F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 53.
26. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc. 2003, Pittsburgh PA.
27. *Bauschlicher C.W., Partridge H.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 231. P. 277.
28. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
29. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1998. V. 38. P. 3098.
30. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 37. P. 785.
31. *Vosko S.H., Wilk L., Nusair M.* // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200.
32. *Dunning T. H. J.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007.
33. *Glendenning E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F.* // QCPE Bull. 1990. V. 10. P. 58.
34. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
35. *Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. № 40. P. 16098.
36. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1973. 480 с.
37. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. P. 1371.
38. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:{54-386:[547.466.22+546.302]}

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ
d-МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ГЛИЦИНА И ГЛИЦИЛГЛИЦИНА
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. В. А. Исаева^а, В. А. Шарнин^а, К. В. Граждан^{а,*}, К. А. Кипятков^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: grakonst@gmail.com

Поступила в редакцию 11.07.2020 г.

После доработки 01.09.2020 г.

Принята к публикации 14.09.2020 г.

Обобщены собственные и литературные данные по термодинамическим характеристикам реакций образования комплексных соединений ионов *d*-металлов с глицинат- и глицилглицинат-ионами в водно-органических растворителях. Дана оценка вкладов пересольватации реагентов в изменение устойчивости глицинатных и глицилглицинатных комплексов и тепловые эффекты реакций их образования при переходе из воды в водно-органические смеси. Установлено, что в водно-органических растворах при образовании пептидных комплексов *d*-металлов, в отличие от аминокислотных, сольватационный вклад лиганда в изменение термодинамических параметров реакции значительно превышает различие в изменении сольватного состояния комплексного и центрального ионов.

Ключевые слова: комплексообразование, глицинат-ион, глицилглицинат-ион, константа устойчивости, изменение энергии Гиббса, изменение энтальпии, водно-органический растворитель

DOI: 10.31857/S0044453721060169

Комплексные соединения аминокислот и пептидов с ионами *d*-металлов представляют интерес с точки зрения их биологической активности и находят широкое применение в фармакологии и косметологии [1]. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет изменять растворимость комплексов, повышать эффективность трансдермального переноса биологически активных веществ [2], оптимизировать условия синтеза комплексных соединений [3, 4]. Изучение связи между термодинамическими функциями процессов комплексообразования и сольватации частиц в водно-органических средах дает возможность прогнозировать термодинамические параметры реакций, протекающих в неводных и смешанных растворителях.

Большой объем экспериментальных данных, связанных с исследованиями реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с лигандами класса аминов, позволил выявить ряд закономерностей во влиянии растворителя на термодинамику этих процессов [5]. Показана применимость этих закономерностей к реакциям комплексообразования с участием заряженных лигандов, исходя из данных по константам устойчивости ацетатов и глицинатов *d*-металлов в водных растворах спиртов и диметилсульфоксида [6]. В

настоящей работе обобщены собственные и литературные данные по устойчивости комплексных соединений *d*-металлов с глицинат-ионом и глицилглицинат-ионом и тепловым эффектам реакций их образования в различных водно-органических растворителях. Расширение круга рассматриваемых процессов комплексообразования, привлечение результатов термодинамических исследований, сопоставление и анализ этих данных с учетом изменения термодинамических параметров пересольватации реагентов позволяют выявить особенности влияния растворителя на реакции образования комплексов с заряженными N-, O-донорными лигандами, содержащими пептидную группу.

Анион глицина (NH₂CH₂COO⁻) образует комплексные частицы с ионами двухвалентных *d*-металлов через атомы азота аминогруппы и кислорода карбоксилатной группы [7]. С ионом серебра(I), не склонным к хелатообразованию, более вероятно образование линейных комплексов посредством атома азота аминогруппы [8, 9]. Анион глицилглицина (NH₂CH₂CONHCH₂COO⁻) способен образовывать комплексы за счет наличия трех потенциально возможных центров координации: аминогруппы, карбоксилатной группы и пептидной группы. Установлено [9, 10], что с ионами *d*-металлов глицилглицинат-ион образу-

ет комплексы посредством донорных атомов азота аминогруппы и кислорода пептидной группы. Процесс комплексообразования глицилглицинат-иона с ионом меди(II) имеет особенность, связанную с протеканием реакции диссоциации пептидной группы, что приводит к образованию как нормальных, так и депротонированных глицилглицинатов меди(II) [10]. При образовании депротонированных комплексов меди(II) координация смещается с пептидного кислорода на пептидный азот [10].

В настоящей работе рассматриваются изменение устойчивости и тепловые эффекты реакций образования монолигандных комплексов *d*-металлов с глицинат-ионом и глицилглицинат-ионом, образованных без депротонирования пептидной группы. Константы устойчивости глицинатов меди(II), никеля(II) и серебра(I) в водных растворах этанола (EtOH), изопропанола (*i*-PrOH), ацетона (MeAc), диметилсульфоксида (DMSO) определены в работах [11–16], никеля(II), марганца(II), цинка(II) в водных смесях с метанолом (MeOH), диоксаном (DOX), ацетонитрилом (MeCN), диметилформамидом (DMF) – в [17], серебра(I) в смеси вода–диоксан – в [18]. Константы устойчивости глицилглицинатов никеля(II), меди(II) в водных растворах этанола, ацетона, диметилсульфоксида приведены в [19–23], кобальта(II) в растворителе вода–EtOH в [24]. Тепловые эффекты реакций образования глицинатов никеля(II) и серебра(I) в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах определены в работах [25–28], глицината меди(II) и глицилглицината никеля(II) в растворителе вода – DMSO – в [29, 30]. Изменение энергии Гиббса и изменение энтальпии пересольватации ионов металлов в водно-органических растворителях приводятся в работах [31–33]. Изменение энтальпии пересольватации в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом глицинат-иона взято из [26, 34], глицилглицинат-иона – из [35, 36]. Изменение энергии Гиббса переноса глицинат-иона и глицилглицинат-иона из воды в водно-спиртовые смеси приведено в [37, 38], водно-диметилсульфоксидные смеси – в [39, 40]. Для глицинатов никеля(II) и серебра(I) константы устойчивости в воде и смесях воды с ацетоном и диметилсульфоксидом получены при $T = 298$ К и ионной силе растворов $\mu = 0.3$ (NaClO₄), в прочих случаях константы определены при $T = 298$ К и $\mu = 0.1$ (NaClO₄). Тепловые эффекты рассматриваемых реакций комплексообразования определены при $T = 298$ К, для глицинатов Ag(I) и Ni(II) в растворителе вода–диметилсульфоксид при $\mu = 0.3$ (NaClO₄), в прочих случаях при $\mu = 0.1$ (NaClO₄). Значения $\Delta_{tr}G_r$ и $\Delta_{tr}H_r$, отнесенные к указанным условиям, при оценке сольватационных вкладов реагентов в изменение термодина-

мических параметров реакций комплексообразования использовали наряду со стандартными значениями ΔG° и ΔH° переноса реагентов из воды в водно-органические растворители.

Анионы глицина (G⁻) и глицилглицина (GG⁻) в водных растворах образуют с ионами переходных металлов комплексные частицы с достаточно высокой константой устойчивости (рис. 1, 2), что характерно для комплексов с аммиаком и алифатическими N-донорными лигандами [41–43 и др.]. При переходе от воды к водно-органическим смесям прирост устойчивости аминокомплексов, как правило, не превышает 1 лог. единиц [41–43 и др.]. Рост устойчивости глицинатных и глицилглицинатных комплексов в водно-органических растворах (рис. 1, 2) значительно выше и соизмерим с изменением устойчивости комплексов с ацетат-ионом [44, 45 и др.].

В водных растворах соотношение констант устойчивости комплексов двухзарядных ионов с глицинат-ионом, либо с глицилглицинат-ионом соответствует ряду Ирвинга–Вильямса: $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Природа органического соразтворителя оказывает дифференцирующее действие на устойчивость комплексных соединений, но соотношение констант устойчивости как глицинатов, так и глицилглицинатов *d*-металлов в соответствующих водно-органических смесях при любой концентрации органического соразтворителя сохраняется по ряду Ирвинга–Вильямса (рис. 1, 2). Устойчивость глицината Ag⁺ занимает промежуточное положение между глицинатами марганца(II) и никеля(II) как в водных, так и в водно-органических растворах (рис. 1).

Изменение констант устойчивости комплексов *d*-металлов с лигандами аминного типа [43], ацетат- [44, 45], глицинат- (рис. 1) и глицилглицинат- (рис. 2) ионами в большинстве случаев описывается монотонно возрастающими зависимостями $\lg K = f(X_{орг.компл.})$. В смесях воды с сильнокоординирующими растворителями (например, диметилсульфоксидом) для комплексов с аммиаком и этилендиамином зависимости $\lg K = f(X_{орг.компл.})$ носят экстремальный с максимумом характер [5, 41, 42]. Для глицинатов двухзарядных переходных металлов (рис. 1), так же как ацетатов [45], изменение $\lg K$ практически во всей области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя прямолинейно. Для комплексов, в которых отсутствует координация по карбоксилатной группе, а именно глицилглицинатах никеля(II) и меди(II), глицинатах Ag(I), так же как для аминных комплексов, наибольший прирост констант устойчивости наблюдается в области низких концентраций диметилсульфоксида в растворе, при высоком содержании DMSO устойчивость глицилглицината меди(II) и глицината серебра(I)

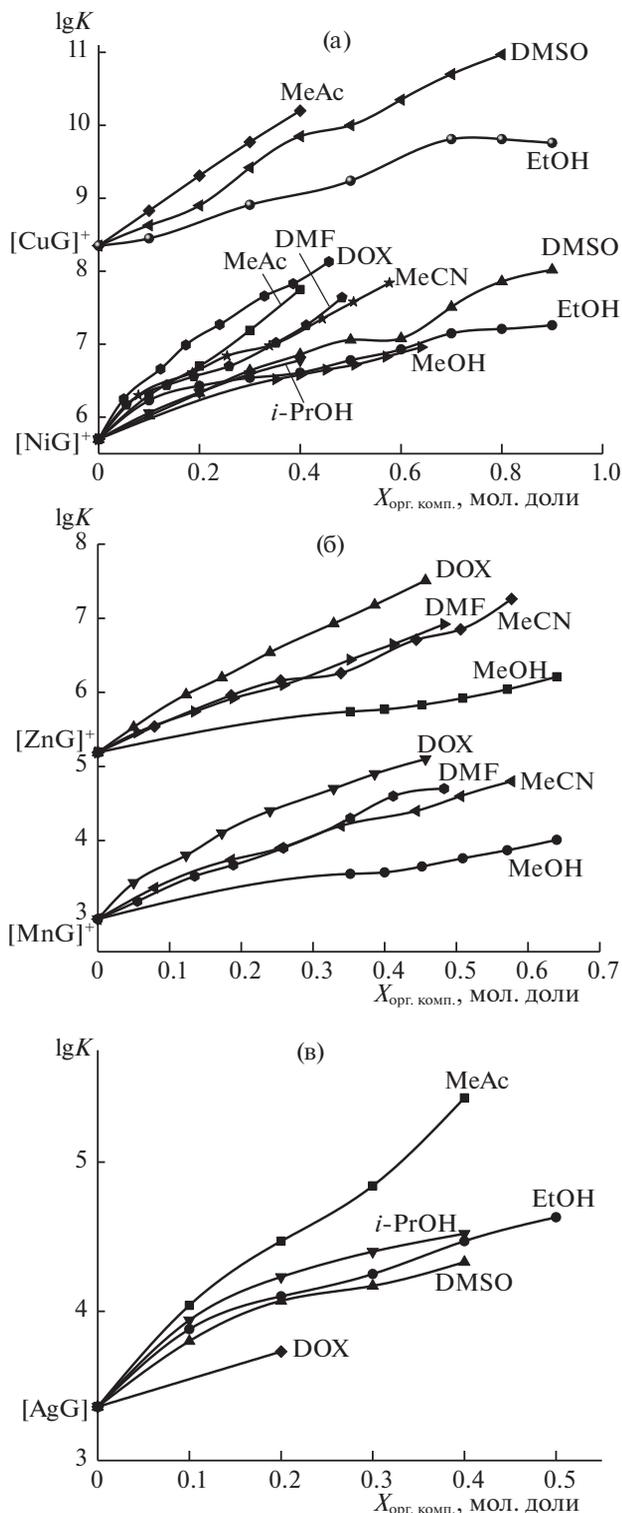


Рис. 1. Влияние состава водно-органических растворителей на устойчивость глицинатных комплексов Cu^{2+} и Ni^{2+} (а), Zn^{2+} и Mn^{2+} (б), Ag^+ (в).

растет незначительно, а в случае глицилглицината никеля(II) даже несколько снижается (рис. 1, 2). В работе [6] было показано, что такое разнообра-

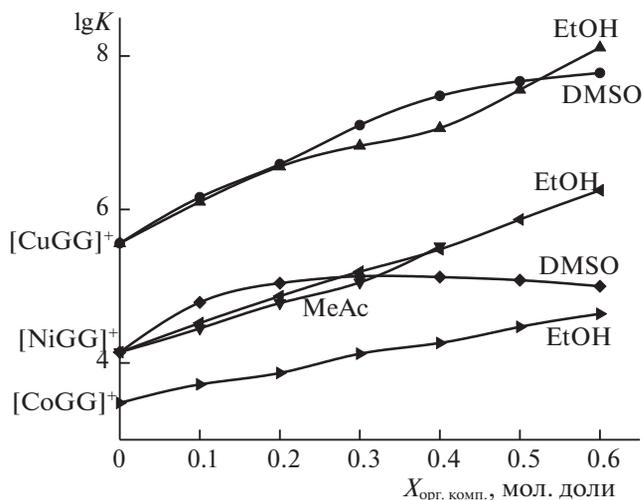


Рис. 2. Влияние состава водно-органических растворителей на устойчивость глицилглицинатных комплексов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

зие характера зависимостей констант устойчивости координационных соединений от состава водно-органического растворителя определяется динамикой сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакций.

Используя значения констант устойчивости глицинатных и глицилглицинатных комплексов переходных металлов в водных (K_w) и водно-органических (K_{w+s}) растворах [11–24], рассчитали изменение энергии Гиббса реакций при переходе от воды к ее смесям с органическим соразстворителем:

$$\Delta_{tr}G_r^\circ = -RT(\ln K_{w+s} - \ln K_w).$$

Как показывает рис. 3, вклад от изменения сольватного состояния иона-комплексобразователя ($\Delta_{tr}G^\circ(\text{Me}^{n+})$) в изменение устойчивости комплексов в водно-органических смесях может быть различен в зависимости от природы металла и растворителя. Перенос лигандов (глицинат- и глицилглицинат-ионов) из воды в смешанные растворители независимо от типа органического компонента характеризуется положительной величиной $\Delta_{tr}G^\circ(L^-)$ (рис. 3) и способствует росту отрицательного значения $\Delta_{tr}G^\circ$ реакций комплексообразования:

$$\Delta_{tr}G_r^\circ = \Delta_{tr}G_{\text{MeL}}^\circ - \Delta_{tr}G_{\text{Me}}^\circ - \Delta_{tr}G_L^\circ.$$

Значения изменения энергии Гиббса пересольватации глицинат- и глицилглицинат-ионов в соответствующих растворителях близки между собой, сопоставимы с $\Delta_{tr}G^\circ$ ацетат-иона [46] и существенно превышают ΔG° переноса аминов (аммиака, этилендиамина [5, 6]). Значительное ослабление сольватации лигандов карбоксилат-

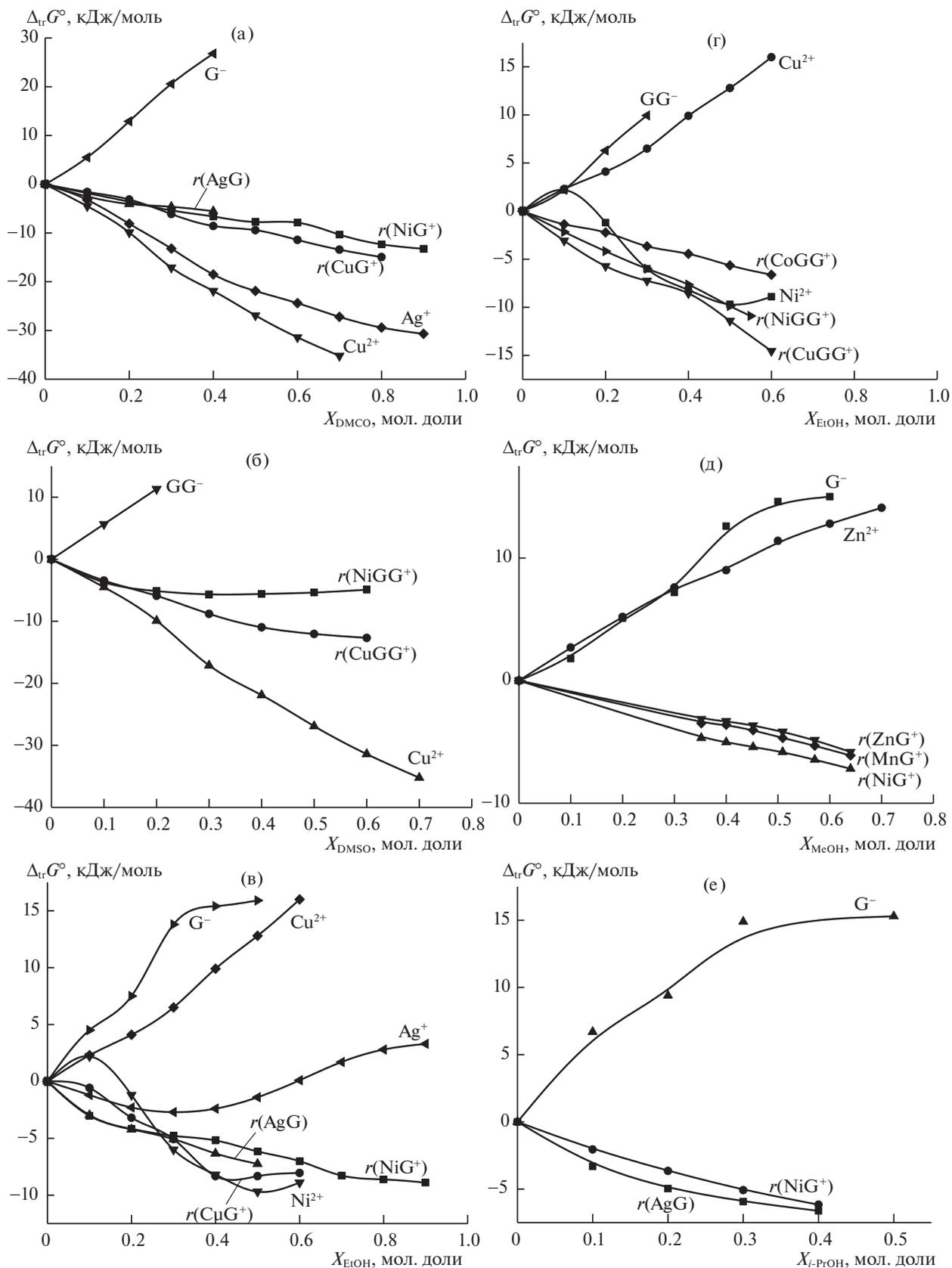


Рис. 3. Влияние состава растворителей H₂O–DMSO (а, б), H₂O–EtOH (в, г), H₂O–MeOH (д), H₂O–iPrOH (е) на изменение энергии Гиббса пересольватации реагентов (Me, L) и реакций образования ($r(\text{MeL})$) глицинатных (а, в, д, е) и глицилглицинатных (б, г) комплексов *d*-металлов ($\Delta_{tr}G^\circ_{r(\text{MeL})}$).

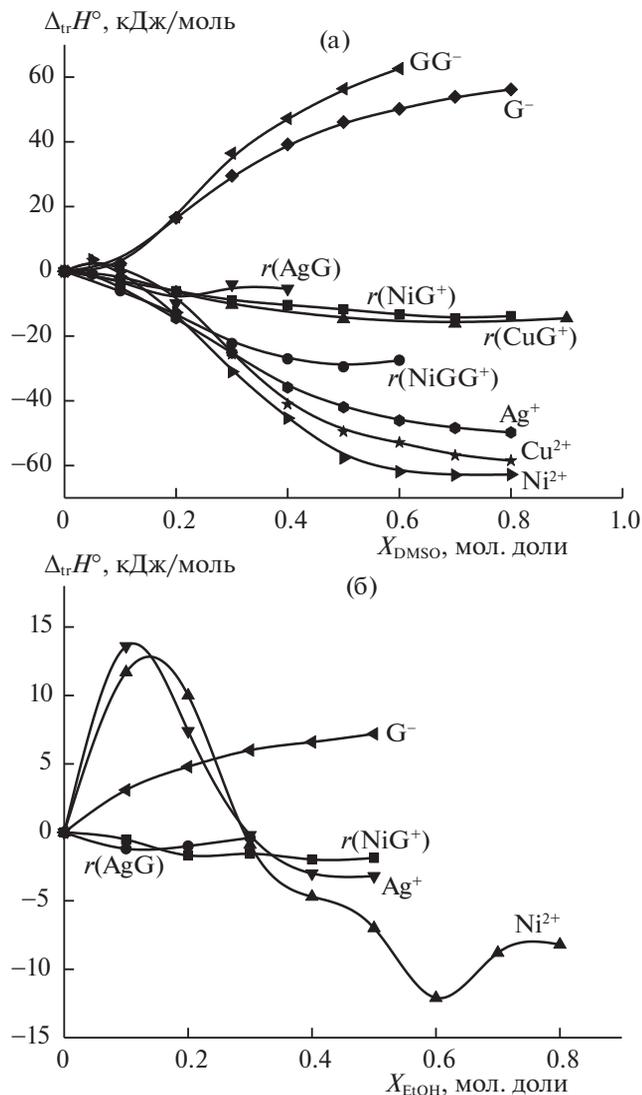


Рис. 4. Влияние состава растворителей H₂O–DMSO (а), H₂O–EtOH (б) на изменение энтальпии пересольватации реагентов (Me, L) и реакций образования (r(MeL)) глицинатных и глицилглицинатных комплексов *d*-металлов.

ного типа с увеличением концентрации в растворе органического соразтворителя в целом определяет заметный рост устойчивости их комплексов с ионами переходных металлов.

Установлено [5, 6], что монотонный рост устойчивости комплексов во всей области составов смешанного растворителя наблюдается в тех случаях, когда увеличение содержания органического соразтворителя приводит к ослаблению сольватации лиганда, а различие в изменении сольватации центрального и комплексного ионов невелико. Такая ситуация реализуется, например, при образовании комплексов *d*-металлов с лигандами аминного типа, ацетат-ионом [5, 6], а

также с глицинат- и глицилглицинат-ионами, в водно-спиртовых растворах (рис. 3). В смесях с сильнокоординирующими растворителями, такими как диметилсульфоксид, изменение устойчивости комплексов с *d*-металлами зависит от действия двух сольватационных вкладов противоположной направленности. Ослабление сольватации лигандов способствует упрочнению их комплексов с ионами металлов, а стабилизация сольватной оболочки центрального иона в DMSO дает противоположный вклад в смещение равновесия комплексообразования. Преобладание первого фактора в начальной области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя, а при более высоком содержании DMSO – второго, обуславливает экстремальный (с максимумом) характер зависимости от состава растворителя вода–DMSO констант устойчивости комплексов *d*-металлов с аминами [5, 6]. Можно полагать, что аналогичные факторы обуславливают характер изменения устойчивости в водно-диметилсульфоксидных растворах глицилглицинатных комплексов *d*-металлов (рис. 3).

Термохимическое изучение реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с глицинат- и глицилглицинат-ионами показало, что протекание данных процессов в водном растворе характеризуется высоким экзо-эффектом ($\Delta H_r = -17.6$ [28], -24.6 [29], -18.3 [26] и -16.7 кДж/моль [30] для комплексов [AgG], [CuG]⁺, [NiG]⁺ и [NiGG]⁺ соответственно ($\mu = 0.1$ M)), сопоставимым с изменением энтальпии образования аммиачных комплексов ($\Delta H_r = -16.2$ [47] и -19.6 кДж/моль [48] для [NiNH₃]²⁺ и [CuNH₃]²⁺ соответственно ($\mu = 0.1$ M)).

При переходе к водно-органическим растворителям наблюдается увеличение экзотермичности реакций образования глицинатных и глицилглицинатных комплексов *d*-металлов (рис. 4). Изменение ΔH° сольватации ионов металлов в большинстве случаев не способствует росту экзотермичности реакций при переходе от воды к смешанным растворителям. Изменение энтальпии пересольватации глицинат- и глицилглицинат-ионов положительно во всей области составов водно-органических растворителей, в значительной мере определяет рост экзо-эффекта реакций комплексообразования (рис. 4), но в большей или меньшей степени компенсируется различиями в сольватации комплексного и центрального ионов:

$$\Delta_{tr}H_r^\circ = \Delta_{tr}H_{MeL}^\circ - \Delta_{tr}H_{Me}^\circ - \Delta_{tr}H_L^\circ.$$

Как показывают представленные на рис. 3 и 4 зависимости, рост в водно-органических растворителях отрицательных значений $\Delta_{tr}G^\circ$ и $\Delta_{tr}H^\circ$ реакций комплексообразования с глицинат- и глицилглицинат-ионами не превышает изменения

Таблица 1. Значения коэффициентов различий для реакций образования комплексов *d*-металлов с глицинат-ионом и глицилглицинат-ионом в водно-органических растворах

Реакция	Растворитель	$\alpha_{\text{dif}} = \frac{\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}}^{\circ}}{\Delta_{\text{tr}}G_{\text{L}}^{\circ}} + 1$	$\alpha_{\text{dif}} = \frac{\Delta_{\text{tr}}H_{\text{r}}^{\circ}}{\Delta_{\text{tr}}H_{\text{L}}^{\circ}} + 1$
$\text{Ni}^{2+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{NiG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$	0.7 (0.4)	0.7 (0.5)
$\text{Ni}^{2+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{NiG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$	0.7 (0.4)	—
$\text{Ni}^{2+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{NiG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$	0.8 (0.4)	0.8 (0.8)
$\text{Ni}^{2+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{NiG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{iPrOH}$	0.6 (0.4)	—
$\text{Cu}^{2+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{CuG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$	0.7 (0.4)	0.7 (0.7)
$\text{Cu}^{2+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{CuG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$	0.7 (0.4)	—
$\text{Mn}^{2+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{MnG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$	0.7 (0.4)	—
$\text{Zn}^{2+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{ZnG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{MeOH}$	0.7 (0.4)	—
$\text{Ag}^{+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{AgG}]$	$\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$	0.6 (0.4)	0.8 (0.2)
$\text{Ag}^{+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{AgG}]$	$\text{H}_2\text{O} - \text{iPrOH}$	0.6 (0.4)	—
$\text{Ag}^{+} + \text{G}^{-} \rightleftharpoons [\text{AgG}]$	$\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$	0.8 (0.4)	0.8 (0.4)
$\text{Ni}^{2+} + \text{GG}^{-} \rightleftharpoons [\text{NiGG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$	0.4 (0.3)	—
$\text{Ni}^{2+} + \text{GG}^{-} \rightleftharpoons [\text{NiGG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$	0.5 (0.2)	0.5 (0.5)
$\text{Cu}^{2+} + \text{GG}^{-} \rightleftharpoons [\text{CuGG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$	0.3 (0.3)	—
$\text{Cu}^{2+} + \text{GG}^{-} \rightleftharpoons [\text{CuGG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{DMSO}$	0.5 (0.2)	—
$\text{Co}^{2+} + \text{GG}^{-} \rightleftharpoons [\text{CoGG}]^{+}$	$\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$	0.6 (0.3)	—

Примечание. Расчет при максимальной концентрации органического соразтворителя в растворе (X^{max} , мол. доли, указана в скобках), для которой известны термодинамические параметры пересольватации лиганда.

соответствующих термодинамических параметров пересольватации лигандов, что соответствует закономерностям, установленным для аминных и ацетатных комплексов *d*-металлов [5, 6].

В работе [6] показано, что термодинамические характеристики реакции комплексообразования ($\Delta_{\text{tr}}Y^{\circ} = \Delta_{\text{tr}}G^{\circ}$, $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$) можно представить в виде функции двух переменных, а именно коэффициента различий (α_{dif}) и изменения термодинамического состояния лиганда:

$$\Delta_{\text{tr}}Y_{\text{r}}^{\circ} = (\alpha_{\text{dif}} - 1)\Delta_{\text{tr}}Y_{\text{L}}^{\circ}.$$

Это соотношение позволяет по изменению сольватного состояния лиганда прогнозировать изменение устойчивости координационных соединений и энтальпии реакции их образования при замене одного растворителя на другой [6]. Показано [5, 6], что величина коэффициента различий зависит от природы лиганда и центрального иона и сохраняет постоянное значение во всем диапазоне составов водно-органического растворителя. Для процессов образования комплексов ионов *d*-металлов с аммиаком и алифатическими аминами величина α_{dif} изменяется в диапазоне 0.0–0.6 [5, 6], для реакций комплексообразования с ацетат-ионом α_{dif} лежит в диапазоне 0.6–0.8 [5, 6]. Расчет коэффициента различий для процессов комплексообразования глицинат-иона с

ионами никеля(II), меди(II), марганца(II), цинка(II), серебра(I) показал (табл. 1) соответствие указанному для ацетатных комплексов диапазону значений α_{dif} . Был сделан вывод [5, 6], что диапазон значений $\alpha_{\text{dif}} = 0.6\text{--}0.8$, применим для лигандов карбоксилатного типа. Однако рассмотрение процессов комплексообразования глицилглицинат-иона с ионами Ni(II), Cu(II), Co(II) показывает, что соотношение изменения энергии Гиббса реакций и пересольватации лиганда в водно-органических растворах определяется значением $\alpha_{\text{dif}} \leq 0.6$ (табл. 1). Коэффициент различий, рассчитанный через изменение энтальпии реакции образования глицилглицината никеля(II) в водно-диметилсульфоксидном растворе и изменение энтальпии пересольватации глицилглицинат-иона, также характеризуется величиной ниже диапазона значений, установленного для ацетатных [5, 6] и глицинатных комплексов (табл. 1).

Было рассчитано значение α_{dif} для процесса образования комплекса меди(II) с диглицилглицинат-ионом (GGG^{-}) в водно-этанольном и водно-диметилсульфоксидном растворах. Значения ΔG этой реакции взяты из работ [49, 50]. Изменение энергии Гиббса пересольватации диглицилглицинат-иона в водно-этанольных смесях рассчитали, используя данные по растворимости диглицилглицина [51], значения $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}$ протона

[31], ΔG_r диссоциации диглицилглицина [52] в данном растворителе. Изменение энергии Гиббса пересольватации диглицилглицинат-иона в водно-диметилсульфоксидных смесях рассчитали, исходя из значений $\Delta_r G^\circ$ диглицилглицина [53], $\Delta_r G^\circ$ протона [31], ΔG_r диссоциации диглицилглицина [50] в данном растворителе.

Результаты расчетов показали, что значение α_{dif} для реакции образования комплекса меди(II) с диглицилглицинат-ионом в водных растворах этанола и диметилсульфоксида составляет 0.5 и 0.6 соответственно. Полагаем, что для глицилглицинатных, а также диглицилглицинатных комплексов *d*-металлов является общим диапазон значений $\alpha_{\text{dif}} = 0.3\text{--}0.6$. Можно отметить, что в отличие от аминных комплексов [5, 6], для глицинатных и глицилглицинатных комплексов наблюдается совпадение (табл. 1) значений α_{dif} , рассчитанных через изменение энергии Гиббса и энталпийные характеристики реакций и сольватации лигандов.

В работе [6] на основе сопоставления значений α_{dif} для процессов образования аминных, ацетатных и некоторых глицинатных комплексов сделан вывод о том, что увеличение коэффициента различий, а, следовательно, и увеличение различия в изменении сольватации центрального и комплексного ионов, происходит при переходе от нейтральных лигандов к заряженным и при увеличении размеров лиганда. Результаты данной работы показывают, что для заряженных N–O-донорных лигандов, образующих комплексы посредством атомов amino- и пептидной групп, диапазон значений коэффициентов различий соответствует установленным для комплексов с нейтральными лигандами аминного типа. Не происходит и увеличения значений α_{dif} при образовании комплексов в ряду $[\text{MeG}]^- \text{--} [\text{MeGG}]^- \text{--} [\text{MeGGG}]^-$. При переходе от глицинатных к глицилглицинатным комплексам удаленность карбоксилатной группы и ее неучастие в координации приводят к уменьшению коэффициента различий до значений, соответствующих аминным комплексам. В пептидных комплексах с увеличением длины лиганда величина α_{dif} практически не изменяется, вероятно, в виду того, что в глицилглицинатных и диглицилглицинатных комплексах тип координации одинаков.

Таким образом, на примере образования глицинатных и глицилглицинатных комплексов *d*-металлов, показана применимость общих закономерностей в изменении термодинамических параметров реакций в водно-органических растворах, установленных для аминных и ацетатных комплексов. Выявлены различия в долевой вкладе пересольватации глицинат- и глицилглицинат-иона в изменение термодинамических пара-

метров реакций в смешанных растворителях, что позволило расширить возможности сольватационного подхода к описанию роли растворителя в реакциях комплексообразования с лигандами, имеющими пептидную группу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Комов В.П., Шведова В.Н.* Биохимия: учеб. для вузов. М.: Дрофа, 2004. 638 с.
2. *Кузнецова Е.Г., Рыжикова В.А., Саломатина Л.А., Севастьянов В.И.* // Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2016. Т. 18. № 2. С. 152. <https://doi.org/10.15825/1995-1191-2016-2-152-162>
3. *Гуля А.П., Граур В.О., Чумаков Ю.М. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 1. С. 143. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20010187>
4. *Ткачева А.Р., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Слепыхин П.А.* // Там же. 2019. Т. 89. № 9. С. 1414. *Tkacheva A.R., Sharutin V.V., Sharutina O.K., Slepukhin P.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 9. P. 1816. <https://doi.org/10.1134/S1070363219090147>
5. *Шарнин В.А.* // Там же. 1999. Т. 69. № 9. С. 1421. *Sharnin V.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 1999. V. 69. № 9. P. 1368.
6. *Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 7. С. 44.
7. *Shimazaki Y., Takani M., Yamauchi O.* // Dalton Trans. 2009. V. 38. P. 7854. <https://doi.org/10.1039/B905871K>
8. *Kiss T., Sovago I., Gergely A.* // Pure and Appl. Chem. 1993. V. 65. № 5. P. 1029. <https://doi.org/10.1351/pac199365051029>
9. *Эйхгорн Г.* Неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 1978. 713 с.
10. *Datta S.P., Rabin B.R.* // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1117. <https://doi.org/10.1039/TF9565201117>
11. *Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1224.
12. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
13. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 1999. Т. 25. № 12. С. 912; *Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 1999. V. 25. № 12. P. 852.
14. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Ганичева Н.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1330. *Isaeva V.A., Sharnin V.A., Ganicheva N.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2003. V. 77. № 7. P. 1194.
15. *Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А.* // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 8. С. 631. *Isaeva V.A., Naumov V.V., Gesse Z.F., Sharnin V.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 8. P. 624. <https://doi.org/10.1134/S1070328408080113>
16. *Исаева В.А., Гессе Ж.Ф., Наумов В.В., Шарнин В.А.* // Журн. неорган химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1243. *Isaeva V.A., Naumov V.V., Gesse Z.F., Sharnin V.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 7. P. 1165. <https://doi.org/10.1134/S0036023607070315>

17. Mui K.-K., McBryde W.A.E., Nieboer E. // *Canad. J. Chem.* 1974. V. 52. № 10. P. 1821.
<https://doi.org/10.1139/v74-261>
18. Ishiguro S., Suzuki H., Zama M. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986. V. 59. № 8. P. 2599.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.59.2599>
19. Исаева В.А., Наумов В.В., Шарнин В.А. // *Коорд. химия.* 2009. Т. 35. № 11. С. 878; Isaeva V.A., Naumov V.V., Sharnin V.A. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2009. V. 35. P. 868.
<https://doi.org/10.1134/S107032840911013X>
20. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // *Журн. неорганической химии.* 2011. Т. 56. № 7. С. 1208. Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 7. P. 1139.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611070199>
21. Наумов В.В., Исаева В.А., Ковалева Ю.А., Шарнин В.А. // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 7. С. 1160. Naumov V.V., Isaeva V.A., Kovaleva Y.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 7. P. 1135.
<https://doi.org/10.1134/S0036024413070224>
22. Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А., Шарнин В.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 8. С. 1164. Isaeva V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov K.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. № 8. P. 1460.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419080107>
23. Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А., Шарнин В.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 2. С. 182. Isaeva V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov K.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 2. P. 182.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720020132>
24. Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2020. Т. 65. № 4. С. 517. Isaeva V.A., Molchanov A.S., Shishkin M.V., Kipyatkov K.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 4. P. 535.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040075>
25. Леденков С.Ф., Шорманов В.А., Шарнин В.А. // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 10. С. 1769. Ledenkov S.F., Shormanov V.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 1996. V. 70. № 10. P. 1642.
26. Михеев С.В., Шарнин В.А. // Там же. 2010. Т. 84. № 2. С. 205. Mikheev S.V., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. № 2. P. 153.
<https://doi.org/10.1134/S0036024410020019>
27. Gesse Zh.F., Repkin G.I., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. V. 110. № 3. P. 1457.
<https://doi.org/10.1007/s10973-011-2127-z>
28. Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Репкин Г.И., Шарнин В.А. // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86. № 1. С. 59. Gesse Zh.F., Isaeva V.A., Repkin G.I., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 1. P. 53.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412010104>
29. Михеев С.В., Спичко А.В., Шарнин В.А. // Там же. 2012. Т. 86. № 2. С. 272. Mikheev S.V., Spichko A.V., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 2. P. 215.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412010220>
30. Наумов В.В., Ковалева Ю.А., Исаева В.А. и др. // Там же. 2014. Т. 88. № 6. С. 969. Naumov V.V., Kovaleva Y.A., Isaeva V.A., Usacheva T.R., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. № 6. P. 932.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414060193>
31. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 3. P. 819.
<https://doi.org/10.1021/cr980144k>
32. Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. // *Ibid.* 2002. V. 102. № 8. P. 2773.
<https://doi.org/10.1021/cr010031s>
33. Невский А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // *Коорд. химия.* 1983. Т. 9. № 3. С. 391.
34. Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 8. С. 1521; Shormanov V.A., Sharnin V.A., Ledenkov S.F. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 1996. V. 70. № 8. P. 1418.
35. Исаева В.А., Наумов В.В., Шарнин В.А. // Там же. 2016. Т. 90. № 5. С. 721. Isaeva V.A., Naumov V.V., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. № 5. P. 973.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416050162>
36. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Там же. 2014. Т. 88. № 3. С. 443; Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. № 3. P. 433.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414030194>
37. Dey B.P., Lahiri S.C. // *Indian J. Chem.* 1986. V. 25A. № 2. P. 136.
38. Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А., Шарнин В.А. // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 1. С. 16. Isaeva V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov K.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 1. P. 16.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720010100>
39. Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Там же. 2010. Т. 84. № 2. С. 385. Gesse Zh.F., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. № 2. P. 329.
<https://doi.org/10.1134/S0036024410020299>
40. Наумов В.В., Исаева В.А., Кузина Е.Н., Шарнин В.А. // Там же. 2012. Т. 86. № 12. С. 1907. Naumov V.V., Isaeva V.A., Kuzina E.N., Sharnin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 12. P. 1773.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412120175>
41. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // *Коорд. химия.* 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
42. Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Исаева В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1993. Т. 19. № 9. С. 691.
43. Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1985. Т. 11. № 5. С. 666.
44. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 12. С. 2182. Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 72. № 12. P. 1985.
45. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Шербина И.В. // *Коорд. химия.* 1998. Т. 24. № 2. С. 149; Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A., Shcherbina I.V. // *Russ. J. Coord. Chem.* 1998. V. 24. № 2. P. 139.
46. Wells C.F. // *Advances in Chemistry.* 1979. V. 177. P. 53.
<https://doi.org/10.1021/ba-1979-0177.ch005>

47. Шарнин В.А., Шорманов В.А., Марков В.Н., Крестов Г.А. // Коорд. химия. 1985. Т. 11. № 6. С. 778.
48. Михеев С.В., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1709. *Mikheev S.V., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 9. P. 1502.
49. Фам Тхи Л., Усачева Т.Р., Хренова Т.М., Шарнин В.А. // Там же. 2017. Т. 91. № 7. С. 1161; *Pham Thi L., Usacheva T.R., Khrenova T.M., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 7. P. 1235. <https://doi.org/10.1134/S003602441707010X>
50. *Usacheva T.R., Pham Thi L., Kuzmina K.I., Sharnin V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. № 1. P. 471. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6207-6>
51. *Jie Lu, Xiu-Juan Wang, Xia Yang, Chi-Bun Ching* // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. № 5. P. 1593. <https://doi.org/10.1021/je0600754>
52. Фам Тхи Л., Усачева Т.Р., Тукумова Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 216; *Pham Tkhi L., Usacheva T.R., Tukumova N.V., Koryshev N.E., Khrenova T.M., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 2. P. 344. <https://doi.org/10.1134/S0036024416020138>
53. Усачева Т.Р., Кузьмина К.И., Лан Фам Тхи и др. // Там же. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1176; *Usacheva T.R., Kuzmina K.I., Lan Pham Tkhi, Kuzmina I.A., Sharnin V.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 8. P. 1357. <https://doi.org/10.1134/S0036024414080305>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.351.3-16.032.4

**РЕКУРРЕНТНАЯ АППРОКСИМАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ
ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В ВОДЕ**
© 2021 г. И. Г. Зенкевич^{а,*}^а Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.

После доработки 16.06.2020 г.

Принята к публикации 23.09.2020 г.

Показаны эффективность и преимущества аппроксимации данных по температурной зависимости растворимости неорганических солей в воде (C) с использованием рекуррентных соотношений первого порядка вида $C(T) = aC(T + \Delta T) + b$, где ΔT – постоянный шаг вариаций температуры (например, 10 или 20°C), a и b – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов. Линейность рекуррентных зависимостей с коэффициентами корреляции $R > 0.999$ подтверждает отсутствие превращений растворенных веществ в растворах в рассматриваемых температурных интервалах. Отмечено, что появление аномалий таких зависимостей, легко выявляемых на графиках визуально, следует рассматривать как наглядный признак образования гидратов, их деструкции или изменения состава. Группировка точек на графиках рекуррентных зависимостей вдоль нескольких (чаще всего двух) прямых линий однозначно подтверждает существование различных гидратных форм одной и той же соли в водных растворах. Сделан вывод, что коэффициенты a и b рекуррентных зависимостей не одинаковы для разных солей, так как они образованы разными катионами и анионами, не связанными друг с другом какими-либо таксономическими признаками. Тем не менее, в результате рассмотрения данных для 84 солей в диапазоне температур от 0 до 100°C установлена интересная закономерность: коэффициенты b рекуррентных соотношений для солей, существующих в виде гидратов или образующих гидраты в водных растворах, удовлетворяют неравенству $b < 0$. Столь простое правило обеспечивает правильное предсказание образования растворенной солью гидратов приблизительно в 91% случаев. Предложена интерпретация этой закономерности.

Ключевые слова: неорганические соли, растворимость в воде, температурная зависимость, рекуррентная аппроксимация, аномалии, выявление образования гидратов

DOI: 10.31857/S0044453721060315

Сведения о растворимости химических соединений в различных растворителях настолько важны в химии, а сама проблема рассмотрена настолько подробно [1], что, казалось бы, не требует особых комментариев. Справочную информацию о растворимости (C)¹ неорганических солей в воде при разных температурах можно найти в справочных изданиях [2–5], учебных руководствах и многочисленных Интернет-источниках (достаточно подробные таблицы приведены, например, на сайте Wikipedia). Современные публикации в этой области затрагивают более сложные специальные вопросы, например растворимость в сверхкритических условиях [6, 7], фазовые равновесия в многокомпонентных системах, образова-

ние двойных солей [8], растворимость в бинарных растворителях [9] и другие.

Зависимости растворимости большей части солей от температуры $C(T)$ в диапазоне 0–100°C чаще всего относятся к монотонным, возрастающим и нелинейным; нарушения монотонности наблюдаются при изменении состава гидратных форм растворенных веществ [1, 3]. Для аппроксимации таких данных используют либо полиномы степеней $n \geq 2$, либо достаточно “экзотические” функции, например [1]:

$$\ln S_i = a + b/T + c \ln T, \quad (1)$$

где S_i – мольная доля растворенного вещества, T – абсолютная температура, К, a , b , c – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов.

С целью повышения точности аппроксимации температурной зависимости растворимости такое

¹ Здесь и далее символом C обозначена концентрация растворенного вещества без указания конкретных единиц ее выражения, S – его мольная доля.

уравнение усложняют, добавляя в него дополнительное слагаемое dT , линейно зависящее от температуры [3]:

$$\ln S_i = a + b/T + c \ln T + dT. \quad (2)$$

Особенность приведенных уравнений состоит в том, что они применимы только для определенной формы выражения концентраций (мольные доли), тогда как для других могут оказаться некорректными. Данные по растворимости представляют в различных единицах, а именно массовых долях растворенного вещества $w_i = m_i/(m_i + m_{\text{раств}})$ (значение $100w_i$ – равно массовой доле в процентах) [3], массах растворенных веществ на 100 г растворителя (исторически чаще всего используют для водных растворов) $r_i = 100w_i/(1 - w_i)$ [10], мольных долей S_i и (для плохо растворимых веществ) показателя растворимости $pS_i = -\lg S_i$ [11, 12].

Поиск более универсальных способов представления данных по температурной зависимости растворимости обуславливает необходимость детального рассмотрения свойств линейных рекуррентных соотношений. Такие соотношения применимы к монотонным функциям целочисленных (n , уравнение 3) или равноотстоящих (x , $\Delta x = \text{const}$, уравнение 4) значений аргумента и обладают рядом необычных математических особенностей. Они сочетают свойства арифметических и геометрических прогрессий, а их математическими эквивалентами являются полиномы переменных степеней (5) [12, 13]:

$$A(n+1) = aA(n) + b, \quad (3)$$

$$B(x + \Delta x) = aB(x) + b, \quad (4)$$

$$A(z) = ka^z + b(a^z - 1)/(a - 1). \quad (5)$$

Как функции целочисленных аргументов (3) рекуррентные соотношения аппроксимируют зависимость большинства физико-химических свойств органических соединений от числа атомов углерода (n_c) в молекулах гомологов, так как такой аргумент по определению не может быть нецелочисленным. Для большинства физико-химических свойств рекуррентные уравнения (3) обеспечивают аппроксимацию их гомологических вариаций в пределах различных рядов с коэффициентами корреляции R не менее 0.999. Применимость к функциям равноотстоящих значений аргумента (4) позволяет распространить рекуррентные соотношения на свойства, зависящие от температуры, давления или концентраций компонентов смесей [14]. Важным преимуществом рекуррентных соотношений для аппроксимации температурных вариаций растворимости является возможность их применения при любых способах выражения концентраций растворенных компонентов (C_i), как w_i , так и r_i :

$$C_i(T + \Delta T) = aC_i(T) + b, \quad (6)$$

где $\Delta T = \text{const}$ – постоянный “шаг” изменения температуры, a и b – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов.

Использование рекуррентных соотношений для аппроксимации температурной зависимости растворимости неорганических солей в воде впервые было кратко упомянуто в сообщении [15] и далее в публикациях [11, 12], целью которых в первую очередь была демонстрация уникальных возможностей уравнений вида (3) и (4). Однако важность задачи аппроксимации данных по температурной зависимости растворимости заставляет обратиться к ее более детальному рассмотрению, причем не только общих закономерностей применения рекуррентных соотношений, но и, не менее важно, интерпретации аномалий, выявляемых в результате такого подхода.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Данные по растворимости неорганических солей в воде, так же как и органических соединений [11, 12], заимствованные из разных источников информации могут отличаться друг от друга. Иногда такие различия весьма значительны, но обсуждение их причин выходит за рамки настоящей работы. Например, растворимость безводного карбоната натрия Na_2CO_3 при 60°C по данным [3] составляет 31.7 г/100 г воды, а по данным Wikipedia – 45.62 г/100 г. Кроме того, растворимость образующих гидраты солей в различных источниках указывают как непосредственно, так и в пересчете на безводные соли. Такой пересчет может быть одной из причин разброса данных за счет не учитываемых вариаций содержания гидратной воды. Объединение и совместную обработку справочных значений из разных источников, аналогичную статистической обработке данных для органических соединений [11, 12], проводили только в единичных случаях (например, для $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и AgF) с целью выявления и устранения наиболее заметных несоответствий. Использовали данные справочника [3] и сайта [10], преимуществом которого по сравнению с [3] является указание гидратных форм для большинства солей, а растворимость указана в шкале r_i (массы растворенных веществ на 100 г растворителя) в интервале температур от 0 до 100°C с шагом 20°C (максимум шесть значений для каждого соединения). В массиве [3] данные по растворимости приведены без указания гидратных форм солей в шкале $100w_i$ (мас. %) в интервале температур от 0 до 100°C с шагом 10°C (максимум 11 значений для каждого соединения). Необходимо отметить, что характеристика всех солей, упомянутых в [3, 10], выходит за рамки возможностей журнальной

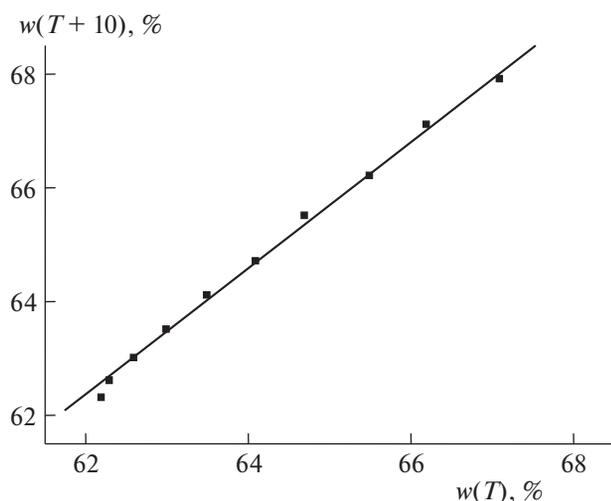


Рис. 1. График рекуррентной зависимости (6) для CrO_3 ; Незначительное отрицательное отклонение точки при температуре $T = 0^\circ\text{C}$ от линии регрессии типично для многих солей (см. обсуждение в тексте).

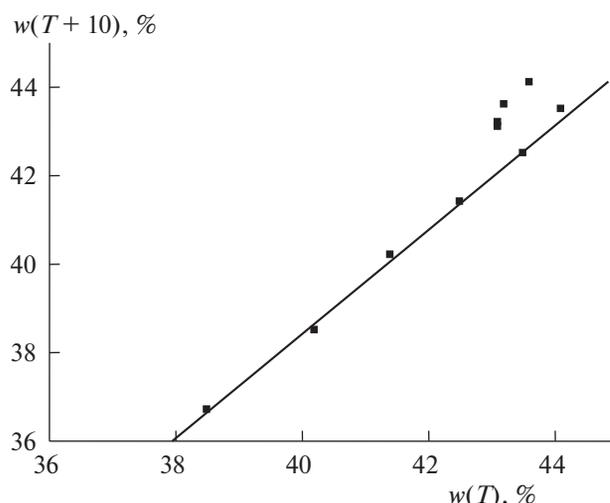


Рис. 2. График рекуррентной зависимости (6) для $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; перегиб в диапазоне $T \geq 50^\circ\text{C}$ соответствует изменению состава гидратов. Параметры уравнения линейной регрессии для линейного участка приведены в табл. 2.

публикации, поэтому в приведенные далее табл. 1 и 2 включена только выбранная случайным образом часть из них (84 соединения).

Статистическую обработку данных, вычисление коэффициентов рекуррентных регрессионных уравнений и построение графиков зависимостей проводили с использованием ПО Excel (Microsoft Office 2010) и Origin (версии 4.1 и 8.1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты аппроксимации температурной зависимости растворимости выбранных для рассмотрения неорганических солей в воде $C_i(T)$ рекуррентными уравнениями вида (6) $r_i(T + 20) = ar_i(T) + b$ ($0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$) и $w_i(T + 10) = aw_i(T) + b$ ($0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$) разделены на две таблицы. В первой из них (табл. 1) представлены данные для 71 соединения, аппроксимация данных для которых не имеет каких-либо существенных аномалий. Кроме неорганических солей в таблицах приведены данные для соли органической кислоты (ацетат калия), гидроксида калия, двух оксидов (B_2O_3 и CrO_3) (табл. 1) и хлорида сурьмы (табл. 2). Все представленные в таблицах соединения охарактеризованы коэффициентами a и b рекуррентных уравнений (6) с соответствующими стандартными отклонениями s_a и s_b , коэффициентами корреляции R и значениями генеральной дисперсии S_0 , то есть “стандартным” набором параметров линейных регрессий. Только в двух случаях из 71 (табл. 1) значения коэффициентов корреляции зависимостей (6) меньше 0.998 (равны 0.997). Оба случая относятся к гидратам с аномально высоким содержанием воды [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

$\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$], когда даже незначительные вариации стехиометрии приводят к заметным вариациям значений $C_i(T)$, ухудшающим линейность зависимостей (6). Во вторую таблицу (табл. 2) включены 13 примеров, иллюстрирующих типичные аномалии рекуррентной аппроксимации температурной зависимости растворимости, прежде всего — ее нелинейность. Большая часть таких аномалий специально прокомментирована в табл. 2 и проиллюстрирована графиками на рис. 2–9. Как отмечено выше, возможности рекуррентных уравнений позволяют аппроксимировать данные по растворимости, выраженные в любой шкале без их приведения к какой-либо единой форме. Вследствие этого, в табл. 1 и 2 как эквивалентные объединены данные, представленные как в виде масс растворенных веществ на 100 г воды (r_i), так и в форме их массовых долей ($w_i, \%$).

На графиках “обычных” функций $y = f(x)$ каждая точка соответствует одному значению аргумента и одному значению функции, тогда как на графиках рекуррентных зависимостей — двум значениям функции; значения аргумента на них не представлены. По этой причине минимальное количество значений $C_i(T)$ для рекуррентной аппроксимации не может быть менее трех, а для реализации метода наименьших квадратов с оценкой погрешностей параметров уравнения линейной регрессии — не менее четырех. По этой причине наборы справочных данных [3, 10], содержащие менее четырех значений, не включены в табл. 1 и 2. Важно заметить, что если рекуррентная аппроксимация зависимости $C_i(T)$ не имеет аномалий, то пяти значений в интервале темпера-

Таблица 1. Результаты аппроксимации температурной зависимости растворимости некоторых неорганических солей в воде $C_i(T)$ рекуррентными уравнениями $r_i(T+20) = ar_i(T) + b$ ($0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$) и $w_i(T+10) = aw_i(T) + b$ ($0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$), не имеющие заметных аномалий

Соль	Растворимость, r_i (г/100 г H_2O) [8] или w_i (мас.%) [3] при температуре (T , $^\circ\text{C}$)						Параметры уравнений $C(T + \Delta T) = aC(T) + b$				Комментарии
	0	20	40	60	80	100	a	b	R	S_0	
$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2.6	6.6	12.4	21.1	35.2	—	1.55 ± 0.03	2.3 ± 0.4	0.9997	0.4	Незначительная нелинейность (выпуклая зависимость); изменение состава гидратов с высоким содержанием воды
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$w(T)$: 30.84(0), 31.37(40), 32.51(80), 33.32(100)	30.91(10), 31.87(60), 32.17(70), 31.83(30)	31.03(20), 31.18(30)	31.87(60), 32.17(70)	32.17(70)	—	1.16 ± 0.01	-4.8 ± 0.4	0.9996	0.03	
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$w(T)$: 37(0), 47.3(50), 2.96	38.2(10), 50.4(60), 6.01	39.9(20), 53.8(70), 13.6	42(30), 61.5(100), 33.3	44.5(40), 72.0	—	1.15 ± 0.02	-4.2 ± 0.7	0.9994	0.2	Незначительная нелинейность (выпуклая зависимость); изменение состава гидратов с высоким содержанием воды
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2.96	6.01	13.6	33.3	72.0	—	2.16 ± 0.10	1.1 ± 1.8	0.998	2.4	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	31.2	36.4	45.6	58	73	89	1.24 ± 0.06	-0.3 ± 2.3	0.997	1.9	То же
NH_4Br	60.6	75.5	91.1	107.8	126.7	145.6	1.07 ± 0.01	10.7 ± 1.1	0.9998	0.6	
NH_4Cl	29.7	37.6	46	55.3	65.6	77.3	1.107 ± 0.007	4.5 ± 0.4	0.99994	0.2	Незначительная нелинейность (выпуклая зависимость); изменение состава гидратов с высоким содержанием воды
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	22.7	36.8	56.7	82.9	120.7	174	1.40 ± 0.01	4.7 ± 0.7	0.99992	0.8	
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	57.5	68.6	81.8	97.6	115.5	—	1.17 ± 0.01	1.4 ± 0.9	0.99991	0.3	*) Значение $r = 610$ ($T = 80$) заменено на $r = 645$. Соль гигроскопична
NH_4I	154.2	172.3	190.5	208.9	228.8	250.3	1.05 ± 0.01	10.4 ± 2.2	0.9998	0.7	
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17.8	26.9	38.5	53.4	72	—	1.268 ± 0.006	4.4 ± 0.2	0.99998	0.2	*) Значение $r = 610$ ($T = 80$) заменено на $r = 645$. Соль гигроскопична
** NH_4NO_3	118.5	187.7	283	415	645*	1000	1.56 ± 0.03	-8.2 ± 11.7	0.9994	12.8	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70.4	75.4	81.2	87.4	94.3	102	1.109 ± 0.006	-2.6 ± 0.5	0.99995	0.1	Образует гидрат (PuSchem). Соль гигроскопична
** NH_4NCS	115	163	235	347	—	—	1.535 ± 0.015	-14.2 ± 2.7	0.99995	1.3	
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30.7	35.7	40.8	46.4	52.5	58.7	1.062 ± 0.009	3.0 ± 0.4	0.9998	0.15	Известен гидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3]
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.5	3.5	8.2	21	—	—	2.63 ± 0.08	-0.7 ± 0.4	0.9995	0.4	
B_2O_3	1.1	2.2	4	6.2	9.5	—	1.41 ± 0.05	0.7 ± 0.2	0.998	0.2	*) Незначительное отрицательное отклонение значения $r(0)$ от линии регрессии
H_3BO_3	2.7	5.04	8.7	14.8	23.6	39.7	1.64 ± 0.04	0.3 ± 0.6	0.998	0.7	
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	128.1	136.8	147	159	1.175 ± 0.001	-13.7 ± 0.2	1.000	0.01	*) Незначительное отрицательное отклонение значения $r(0)$ от линии регрессии
CsCl	161	187	208	230	250	271	0.95 ± 0.02	33 ± 5	0.998	1.7	
CsNO_3	9.3*	23	47.2	83.8	134	197	1.34 ± 0.04	18.8 ± 3.1	0.9992	3.1	*) Незначительное отрицательное отклонение значения $r(0)$ от линии регрессии
CrO_3	$w(T)$: 62.2(0), 63.5(40), 66.2(80), 67.1(90), 67.9(100)	62.3(10), 64.7(60), 65.5(70)	62.6(20), 64.0(30)	62.6(20), 64.0(30)	64.0(30), 65.5(70)	66.2(80), 67.1(90), 67.9(100)	1.09 ± 0.02	-5.4 ± 1.3	0.998	0.08	

Таблица 1. Продолжение

Соль	Растворимость, r_1 (г/100 г H ₂ O) [8] или w_1 (мас.%) [3] при температуре (T , °C)						Параметры уравнений $C(T + \Delta T) = aC(T) + b$				Комментарии
	0	20	40	60	80	100	a	b	R	S_0	
CuCl ₂ · 2H ₂ O	70.65	77	83.8	91.2	99.2	107.9	1.083 ± 0.002	0.5 ± 0.1	1.000	0.03	
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	—	—	160	179	208	257	1.63 ± 0.04	-83 ± 8	0.9996	1.5	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	14.8	20.8	29	39.1	53.6	73.6	1.36 ± 0.02	0.4 ± 0.5	0.9997	0.5	
CuSO ₄	25.5	36.2	48	60	71.5	83	1.01 ± 0.01	11.0 ± 0.7	0.9997	0.5	
FeCl ₃ · 6H ₂ O	83.5	100	125	169.5	—	—	1.64 ± 0.03	-37.2 ± 2.7	0.9998	0.8	
PbCl ₂	0.67	0.99	1.45	1.98	2.6	3.3	1.18 ± 0.02	0.24 ± 0.04	0.9993	0.04	
Pb(NO ₃) ₂	36.4	52.2	69.4	88	107.5	127.3	1.057 ± 0.009	14.1 ± 0.7	0.9998	0.5	
LiCl · H ₂ O	—	82.8	90.4	100	113	127.5	1.24 ± 0.04	-11.5 ± 3.7	0.9990	0.8	
LiOH · H ₂ O	$w(T)$: 10.8(0), 10.8(10), 11.0(20), 11.3(30), 11.7(40), 12.2(50), 12.7(60), 13.4(70), 14.2(80), 15.1(90), 16.1(100)						1.18 ± 0.01	-1.7 ± 0.2	0.9995	0.06	*) Незначительное отрицательное отклонение значения $r(0)$ от линии регрессии
LiI	$w(T)$: 59.4(0), 60.5(10), 61.7(20), 63.0(30), 64.3(40), 65.8(50), 67.3(60), 68.8(70), 81.3(80), 81.7(90), 82.6(100)						0.97 ± 0.01	3.2 ± 0.8	0.9995	0.3	Скачок растворимости в диапазоне $70 \leq T \leq 80^\circ\text{C}$; изменение состава гидрата; параметры уравнения вычислены для диапазонов $0 \leq T \leq 60$ и $80 \leq T \leq 100^\circ\text{C}$. Известен гидрат LiI · 3H ₂ O [3]
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	$w(T)$: 26.3(0), 25.9(10), 25.6(20), 25.4(30), 25.0(40), 24.7(50), 24.5(60), 24.3(70), 24.0(80), 23.8(90), 23.6(100)						0.93 ± 0.02	1.4 ± 0.4	0.998	0.04	Пример убывающей зависимости $w(T)$;
MgCl ₂ · 6H ₂ O	52.8	54.6	57.5	60.7	65.9	72.7	1.38 ± 0.04	-18.1 ± 2.1	0.998	0.4	
MgCl ₂ · 4H ₂ O	63.6	73.6	88.7	111.5*	—	—	1.51 ± 0.00	-22.4 ± 0.0	1.000	0.00	*) Значение $r = 106$ ($T = 58.1$) заменено значением $r = 111.5$ ($T = 60$)
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	$w(T)$: 38.4(0), 39.5(10), 40.5(20), 42.4(30), 44.1(40), 45.9(50), 47.9(60), 50.0(70), 52.2(80), 70.6(90), 72.0(100)						1.00 ± 0.02	1.5 ± 0.8	0.999	0.5	Скачок растворимости в диапазоне $80 \leq T \leq 90^\circ\text{C}$; изменение состава гидрата; значения r ($90 \leq T \leq 100$) соответствуют уравнению для $T \leq 80^\circ\text{C}$. Образуется несколько гидратов
HgBr ₂	0.62	0.96	1.65*	2.8	4.9	—	1.79 ± 0.03	-0.12 ± 0.05	0.9997	0.05	*) Значение $r = 1.7$ ($T = 60$) заменено значением $r = 1.65$. Образуется гидрат (PubChem)
HgCl ₂	$w(T)$: 4.24(0), 5.05(10), 6.17(20), 7.62(30), 9.53(40), 12.02(50), 15.18(60), 19.16(70), 24.06(80), 29.90(90), 26.62(100)						1.24 ± 0.01	1.11 ± 0.16	0.9997	0.26	Возможно, образует дигидрат

Таблица 1. Продолжение

Соль	Растворимость, r_1 (г/100 г H ₂ O) [8] или w_1 (мас.%) [3] при температуре (T , °C)						Параметры уравнений $C(T + \Delta T) = aC(T) + b$				Комментарии	
	0	20	40	60	80	100	a	b	R	S_0		
СН ₃ СО ₂ К	w(T): 68.4(0), 70.29(10), 72.09(20), 73.7(30), 75.08(40), 76.27(50), 77.31(60), 78.22(70), 79.04(80), 79.8(90), 80.55(100)						0.888 ± 0.005	9.6 ± 0.3	0.9998	0.05	Образует моно- (CAS № 254966-93-3) и тригидрат	
КВrO ₃	3.1	6.8	13.1	22	33.9	49.7	1.38 ± 0.03	3.3 ± 0.5	0.9993	0.04	Образует сескви- (CAS № 6381-79-9) и дигидрат (CAS № 16799-90-9)	
КВr	54	65.8	76.1	85.9	95.3	104.9	0.95 ± 0.02	14.2 ± 1.2	0.9996	0.5		
К ₂ СО ₃	w(T): 51.3(0), 51.7(10), 52.3(20), 53.1(30), 54.0(40), 54.9(50), 56.0(60), 57.2(70), 58.4(80), 59.6(90), 61.0(100)						1.10 ± 0.01	-4.5 ± 0.8	0.9993	0.12		
КClO ₃	w(T): 3.03(0), 4.67(10), 6.74(20), 9.21(30), 12.06(40), 15.26(50), 18.78(60), 22.65(70), 26.77(80), 31.53(90), 36.65(100)						1.115 ± 0.006	1.62 ± 0.10	0.9998	0.17		
КCl	28.2	34.2	40.3	45.6	51	56.2	0.96 ± 0.01	7.2 ± 0.5	0.9997	0.2	0.14	
	w(T): 27.6(0), 31(10), 34(20), 37(30), 40(40), 42.6(50)						0.95 ± 0.01	4.8 ± 0.5	0.9996	0.14		
К ₂ CrO ₄	w(T): 37.1(0), 38.1(10), 38.9(20), 39.8(30), 40.5(40), 41.3(50), 41.9(60), 42.6(70), 43.2(80), 43.8(90), 44.3(100)						0.94 ± 0.01	3.3 ± 0.4	0.9995	0.07		
КН ₂ РО ₄	14.3	22.7	33	48.6	68	—	1.34 ± 0.04	3.5 ± 0.2	0.9991	1.0	Нелинейная (выпуклая) зависимость	
К ₂ SO ₅	27.5	44.9	63.9	85	108	133	1.095 ± 0.002	14.8 ± 0.2	0.99999	0.15		
К ₂ [PtCl ₆]l	0.74	1.1	1.7	2.6	3.8	5.2	1.33 ± 0.05	0.23 ± 0.11	0.998	0.04		
К ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O	15	28.9	42.7	56	68.9	82.7	0.99 ± 0.01	13.9 ± 0.5	0.9998	0.4		
К ₃ [Fe(CN) ₆]l	29.9	46	59.5	70.9	81.8	91.6	0.88 ± 0.01	19.2 ± 0.8	0.9996	0.5		
КНСО ₃	22.6	33.3	45.3	60	—	—	1.18 ± 0.03	6.5 ± 1.0	0.9996	0.5		
КНСО ₄	36.3	51.4	67.3	82.7	100.8	121.6	1.09 ± 0.02	11.3 ± 1.6	0.9993	1.2		
КОН · Н ₂ O	136.4	147	160	178	—	—	1.32 ± 0.04	-33 ± 7	0.9994	0.7		Известны гидраты [3] КОН · Н ₂ O и КОН · 2Н ₂ O
КlO ₃	4.7	8.1	12.9	18.5	24.8	32.3	1.19 ± 0.02	2.9 ± 0.3	0.9994	0.4		*) Незначительное отрицательное отклонение точки r(0) от линии регрессии
Кl	127.8	144.5	161	176.2	191.5	208	0.99 ± 0.02	17.7 ± 2.5	0.9996	0.8		
КNO ₃	127.5(0), 136(10), 144(20), 152(30), 160(40), 168(50)						0.988 ± 0.007	9.9 ± 1.0	0.9999	0.18		
	13.3*	31.7	63.9	109.9	169	245.2	1.35 ± 0.04	19.0 ± 3.4	0.998	4.5		
КClO ₄	0.76	1.7	3.6	7.2	13.4	22.2	1.62 ± 0.06	1.0 ± 0.4	0.9997	0.6	То же	
КMnO ₄	2.8	6.4	12.6	22.4	—	—	1.63 ± 0.04	2.0 ± 0.3	0.9997	0.3		
К ₂ SO ₄	7.3	11.1	14.8	18.2	21.3	24.1	0.926 ± 0.008	4.4 ± 0.1	0.9998	0.09		

Таблица 1. Окончание

Соль	Растворимость, r_1 (г/100 г Н ₂ O) [8] или w_i (мас.%) [3] при температуре (T , °C)						Параметры уравнений $C(T + \Delta T) = aC(T) + b$				Комментарии
	0	20	40	60	80	100	a	b	R	S_0	
NaCl	—	35.9	36.4	37.1	38.1	39.2	1.28 ± 0.06 1.22 ± 0.06	-9.3 ± 2.2 -7.6 ± 2.1	0.997 0.997	0.1 0.04	*) Незначительные отрицательные отклонения точек $r(0)$, $w(0)$ и $w(10)$ от линии регрессии. Образуется гидрат, CAS № 23724-87-0. **) Значение $w(10)$ вычислено экстраполяцией
							1.09 ± 0.01	-2.1 ± 0.3	0.9996	0.02	
Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 3H ₂ O							1.11 ± 0.02	-6.2 ± 1.4	0.999	0.29	Возможен гидролиз
							1.03 ± 0.03	-0.01 ± 0.14	0.99996	0.03	
Na ₂ S ₂ O ₅							1.092 ± 0.008 1.079 ± 0.010	2.1 ± 0.1 0.75 ± 0.09	0.99992 0.99998	0.08 0.04	Образуется гидрат (PubChem) Отклонения значений w в диапазоне $40 \leq T \leq 60$ °C от линии регрессии
							1.29 ± 0.04 1.02 ± 0.03	-10.7 ± 3.9 3.3 ± 0.7	0.998 0.997	1.8 1.1	
NaNO ₂	73	84.5	95.7	112.3	135.5	163	1.60 ± 0.07 1.30 ± 0.03	0.85 ± 1.2 48 ± 14	0.998 0.998	1.7 14.4	
Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O											
Na ₂ B ₄ O ₇	1.2	2.7	6	20.3	31.5	52.5	1.60 ± 0.07 1.30 ± 0.03	0.85 ± 1.2 48 ± 14	0.998 0.998	1.7 14.4	
AgNO ₃	122	219.2	334.8	471	652	912					
Ag ₂ SO ₄	0.57	0.79	0.98	1.15	1.32	1.5	1.60 ± 0.07 1.30 ± 0.03	0.85 ± 1.2 48 ± 14	0.998 0.998	1.7 14.4	
SrCl ₂ · 6H ₂ O	44.1	53.9	66.6	85.2	—	—					
Sr(OH) ₂ · 8H ₂ O	0.35	0.7	1.5	3.1	7	—*	1.60 ± 0.07 1.30 ± 0.03	0.85 ± 1.2 48 ± 14	0.998 0.998	1.7 14.4	
Tl(I)NO ₃	3.81	9.5	20.9	46.2	111	—*					

Примечание: *) значение коэффициента $b < 0$ (уравнение 5) выявлено всего для двух солей, для которых не обнаружены доказательства образования гидратов [NH₄NO₃ (соль гигроскопична) и NH₄NCS].

Таблица 2. Примеры аномалий рекуррентной аппроксимации растворимости некоторых неорганических солей в воде $C_i(T)$ рекуррентными уравнениями $r_i(T+20) = ar_i(T) + b$ ($0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$) и $w_i(T+10) = aw_i(T) + b$ ($0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$) и их интерпретация

Соль	Растворимость, r_i (г/100 г H_2O) [8] или w_i (% масс.) [3] при температуре (T , $^\circ\text{C}$)					Параметры уравнений $C(T + \Delta T) = aC(T) + b$				Комментарии	
	0	20	40	60	80	100	a	b	R		S_0
NH_4HCO_3	11.9	21.2	36.6	59.2	109.2*	355*	1.53 ± 0.05	3.4 ± 1.3	0.9994	0.9	*) Значения $r(80)$ и $r(100)$ завышены (разложение при нагревании). Параметры уравнения вычислены для диапазона $0 \leq T \leq 60^\circ\text{C}$
SbCl_3	601.6	931.5	1368	4531	—	—	—	—	—	—	Нелинейная (вогнутая) зависимость; гидролиз хлорида при нагревании
$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$w(T)$: 43.1(0), 43.1(10), 43.2(20), 43.6(30), 44.1(40), 43.5(50), 42.5(60), 41.4(70), 40.1(80), 38.5(90), 36.7(100)						1.20 ± 0.03	-9.8 ± 1.3	0.998	0.14 (б)	Значения $r(0 \leq T \leq 40)$ не соответствуют линейной зависимости; образование гидратов разного состава (рис. 2)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$w(T)$: 13.5(0), 17.0(10), 20.8(20), 24.8(30), 28.8(40), 32.8(50), 35.5(60), 33.6(70), 30.4(80), 27.1(90), 24.0(100)						1.03 ± 0.01	3.2 ± 0.2	0.9998	0.13 (а)	Два прямые участки в диапазонах температур $0-60^\circ\text{C}$ (а) и $70-100^\circ\text{C}$ (б). Изменение состава гидратов в диапазоне $60 \leq T \leq 70^\circ\text{C}$ (рис. 3). Образуется несколько гидратов
LiBr	$w(T)$: 58.4(0), 60.1(10), 62.7(20), 65.9(30), 67.8(40), 68.3(50), 69.0(60), 69.8(70), 70.7(80), 71.7(90), 72.8(100)						1.34 ± 0.08	-18 ± 4.9	0.998	0.25 (а)	“Перегиб” на графике зависимости (б) в диапазоне $30 \leq T \leq 40^\circ\text{C}$; изменение состава гидратов (рис. 4). Образуется несколько гидратов, в том числе моно- (CAS № 95017-82-9), ди- ([3]) и с неопределенным числом молекул кристаллизационной воды (CAS № 23303-71-1)
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$w(T)$: 18.2(0), 21.7(10), 25.1(20), 28.2(30), 30.9(40), 33.4(50), 35.6(60), 36.9(70), 35.9(80), 34.7(90), 33.3(100)						0.911 ± 0.008	5.2 ± 0.2	0.9998	0.10 (а)	Два прямые участки в диапазонах температур $0-60^\circ\text{C}$ (а) и $70-100^\circ\text{C}$ (б). Изменение состава гидратов в диапазоне $50 \leq T \leq 70^\circ\text{C}$ (рис. 5)
							1.181 ± 0.009	-7.7 ± 0.3	0.9997	0.01 (б)	

Таблица 2. Окончание

Соль	Растворимость, r_1 (г/100 г H ₂ O) [8] или w_i (% масс.) [3] при температуре (T , °C)					Параметры уравнений $C(T + \Delta T) = aC(T) + b$				Комментарии	
	0	20	40	60	80	100	a	b	R		S_0
MnSO ₄ · H ₂ O							0.48 1.08 ± 0.01	20.6 -4.2 ± 0.5	1.000 0.9996	- (a) 0.10 (б)	Два прямолинейных участка в диапазонах температур 0–20°C (а) и 30–100°C (б). Изменение состава гидрата в диапазоне 20 ≤ T ≤ 30°C (рис. 6). Данные из разных источников отличаются
K ₂ Cr ₂ O ₇	4.7	12.5	26.3	45.6	73	103	1.27 ± 0.06	12.0 ± 2.7	0.997	2.7	Нелинейная (выпуклая) зависимость; изменение состава гидратов
NaBr							1.21 ± 0.03	-12.0 ± 2.8	0.9993	0.4	*) Значения $r(T > 50^\circ\text{C})$ не соответствуют рекуррентной зависимости при $T < 50^\circ\text{C}$. При $T < 50.4^\circ\text{C}$ образуется дигидрат (CAS № 13466-08-5) (рис. 7)
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O							1.56 ± 0.03 0.70 ± 0.04	0.88 ± 0.36 9.0 ± 1.4	0.9998 0.992	0.2 (a) 0.07 (б)	Два прямолинейных участка в диапазонах температур 0–20°C (а) и 40–100°C (б). Изменение состава гидратов в диапазоне 20 ≤ T ≤ 40°C (рис. 8). Образуется моногидрат (CAS № 5968-11-6), декагидрат (CAS № 24551-51-7) и другие
Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O							1.31 ± 0.02	0.76 ± 0.23	0.9995	0.4	**) Значения $w(90)$ и $w(100)$ не соответствуют линии регрессии (изменение состава гидратов)
AgF	85.8	119.8	172*	190	202	214.7	0.81 ± 0.01	50.6 ± 3.0	0.9995	1.6	*) Аномальное значение 172 исключено; объединены данные из разных источников
Sr(NO ₃) ₂							0.97 ± 0.02 1.06 ± 0.01	7.3 ± 0.6 2.4 ± 0.6	0.9998 0.9996	0.16 (a) 0.04 (б)	Два прямолинейных участка в диапазонах температур 0–20°C (а) и 30–100°C (б). Изменение состава гидратов или гидролиз в диапазоне 20 ≤ T ≤ 30°C (рис. 9). Образуется продукт гидролиза Sr(OH)NO ₃ · H ₂ O и гидрат Sr(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O [11]

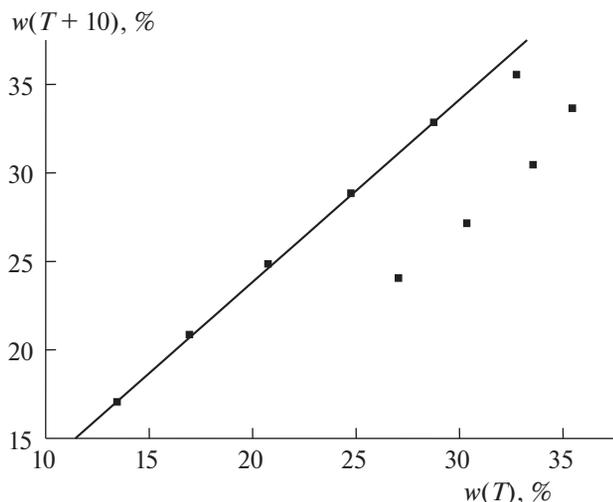


Рис. 3. График рекуррентной зависимости (6) для $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; перегиб в диапазоне $60 \leq T \leq 70^\circ\text{C}$ соответствует изменению состава гидратов. Параметры уравнений линейной регрессии для двух линейных участков приведены в табл. 2.

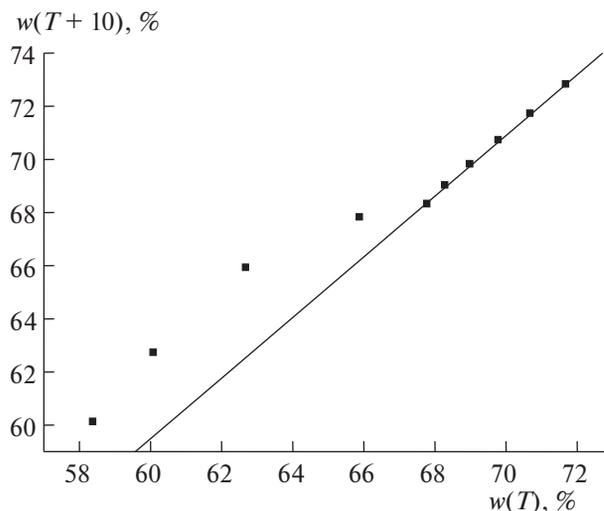


Рис. 4. График рекуррентной зависимости (6) для LiBr ; перегиб в диапазоне $30 \leq T \leq 40^\circ\text{C}$ соответствует изменению состава гидратов. Параметры уравнений линейной регрессии для двух линейных участков приведены в табл. 2.

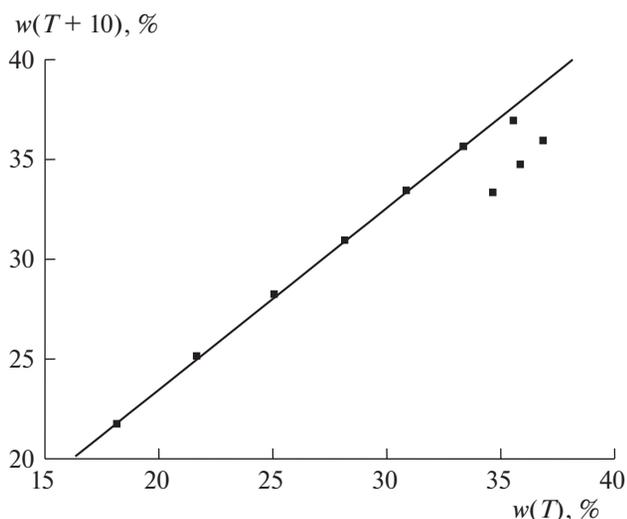


Рис. 5. График рекуррентной зависимости (6) для $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; перегиб в диапазоне $60 \leq T \leq 70^\circ\text{C}$ соответствует изменению состава гидратов. Параметры уравнений линейной регрессии для двух линейных участков приведены в табл. 2.

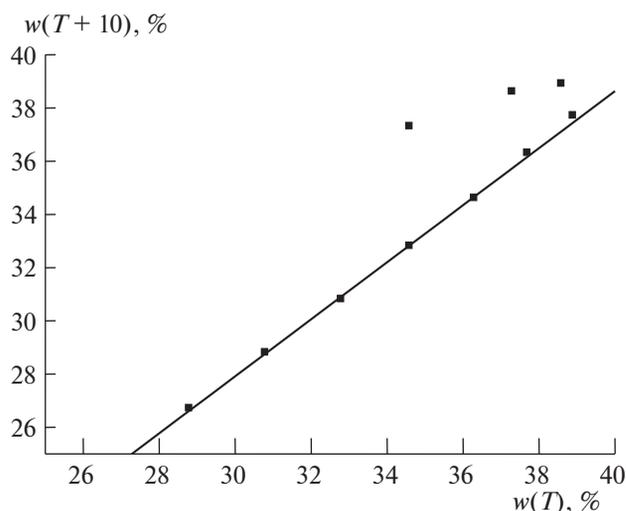


Рис. 6. График рекуррентной зависимости (6) для $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; перегиб в диапазоне $20 \leq T \leq 30^\circ\text{C}$ соответствует изменению состава гидратов. Параметры уравнений линейной регрессии для двух линейных участков приведены в табл. 2.

тур $0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$ с шагом 20°C вполне достаточно для подтверждения их отсутствия. Если же задачей является выявление аномалий, то наборы 11 значений w_i в интервале температур $0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$, с шагом 10°C предпочтительнее. Использование больших шагов температуры ΔT может сопровождаться искажениями результатов и получаемых на их основании выводов.

Поскольку данные табл. 1 не имеют существенных аномалий, то 44 из 71 представленных в

ней соединений не требуют никаких комментариев (последний столбец таблицы); зависимости $C_i(T)$ для них линейны в диапазонах температур $0^\circ\text{C} \leq T \leq 100^\circ\text{C}$. Один пример в табл. 1 (NaCl) иллюстрирован данными в двух шкалах $r_i(T)$ и $w_i(T)$ для подтверждения их эквивалентности. Напротив, в табл. 2 специальные комментарии приведены для каждого из 13 объектов.

Как отмечено во Введении, зависимости растворимости большей части солей от температуры

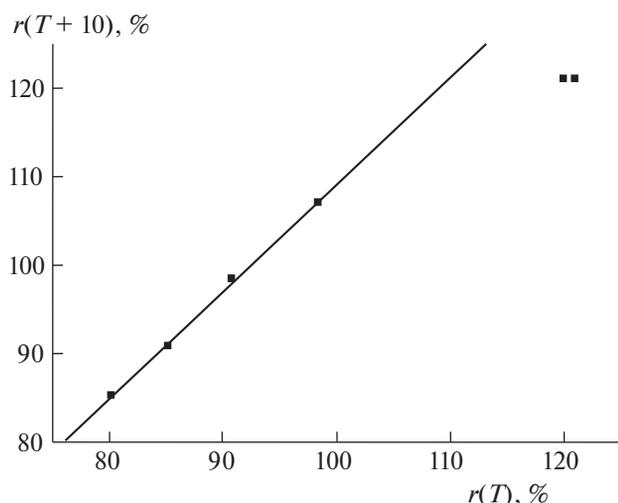


Рис. 7. График рекуррентной зависимости (6) для системы $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaBr}$; перегиб в диапазоне $T = 50^\circ\text{C}$ соответствует потере гидратной воды. Параметры уравнений линейной регрессии для двух линейных участков приведены в табл. 2.

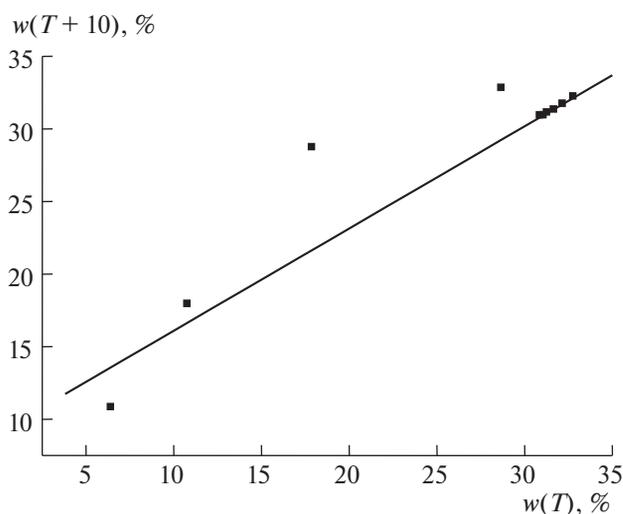


Рис. 8. График рекуррентной зависимости (6) для системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3$; перегиб в диапазоне $20 \leq T \leq 40^\circ\text{C}$ соответствует потере гидратной воды. Параметры уравнения линейной регрессии для двух линейных участков приведены в табл. 2.

$C_i(T)$ в диапазоне $0-100^\circ\text{C}$ чаще всего являются монотонными, возрастающими и нелинейными. Известны примеры солей, характеризующихся убывающими зависимостями $C_i(T)$, например $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 1) или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $T > 35.4^\circ\text{C}$ (табл. 2). Подобное изменение знака первой производной dC_i/dT не предполагает какие-либо ограничения в применении рекуррентных соотношений. Более того, вид графиков при этом не изменяется. Из других незначительных поправок в массивах исходных данных можно отметить исключение anomalously больших значений r_i для двух солей [$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ti}(\text{I})\text{NO}_3$] при температуре 100°C , что может быть обусловлено изменением состава гидратов. Для нитрата одновалентного таллия сведений об образовании гидрата найти не удалось, но нитрат таллия(III) образует тригидрат $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, подтверждением чего служит CAS № 13453-38-8 этой соли. Для нескольких солей отмечены незначительные отклонения рекуррентных зависимостей от линейности в некоторых интервалах температур, в том числе LiI ($\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в области $70-80^\circ\text{C}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в области $80-90^\circ\text{C}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в области $40-60^\circ\text{C}$. Все эти соли представляют собой гидраты, так что такие отклонения также вполне могут быть обусловлены изменением их состава при разных температурах водных растворов.

Уникальные возможности рекуррентных зависимостей связаны и с тем, что на их графиках каждая точка соответствует двум значениям функции. Это позволяет эффективно выявлять выбросы в наборах экспериментальных данных

$C_i(T)$. Если на таких графиках обнаруживаются пары соседних точек, отклоняющихся от линий регрессии в разные стороны, то с высокой степенью вероятности это обусловлено единичными ошибочными значениями $C_i(T)$, которые таким образом легко могут быть обнаружены и скорректированы (критерий — достижение максимального значения коэффициента корреляции R). Для представленных в табл. 1 данных такая операция была проделана дважды: для NH_4NO_3 (значение r_i

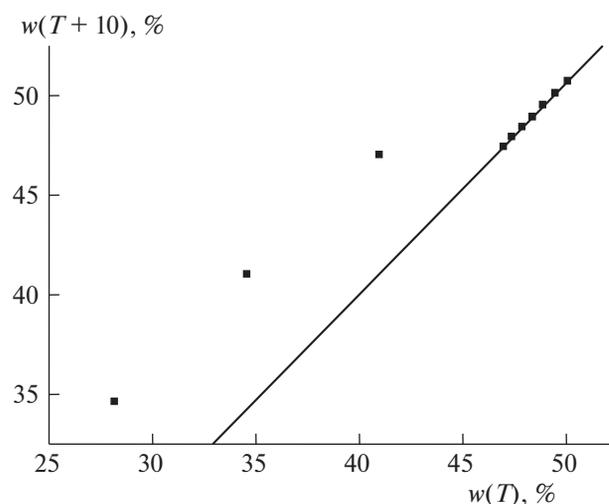


Рис. 9. График рекуррентной зависимости (6) для $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; перегиб в диапазоне $20 \leq T \leq 30^\circ\text{C}$ соответствует изменению состава гидрата и/или гидролизу соли. Параметры уравнений линейной регрессии для двух линейных участков приведены в табл. 2.

610 при 80°C заменено значением 645) и HgBr_2 (значение 1.7 при 60°C заменено значением 1.65). Кроме этого, в наборе значений $r_i(T)$ для $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ присутствовала величина $r = 106$ ($T = 58.1^\circ\text{C}$) [10], которую нельзя использовать, так как она не соответствует условию $\Delta T = 20^\circ\text{C}$. Однако значение $r_i(T = 60)$ можно оценить с применением рекуррентного уравнения (6) по данным для трех меньших температур, что дает незначительно большую величину $r = 111.5$ ($T = 60$), пригодную для дальнейших вычислений.

Одной из наиболее часто встречающихся аномалий неорганических солей, выявляемых на основании рекуррентных соотношений, являются незначительные отклонения точки $C(T = 0^\circ\text{C})$ от линии регрессии. На рис. 1 эта аномалия проиллюстрирована на примере триоксида хрома. Ее причинами, скорее всего, являются общие особенности экспериментального определения растворимости солей при температуре 0°C. Такие же аномалии наблюдаются для CsNO_3 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , KClO_4 , NaCl (отмечено в табл. 1) и других солей, не включенных в эту таблицу.

Комментарии к рекуррентной аппроксимации температурной растворимости некоторых солей [в том числе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (табл. 1) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (табл. 2)] содержат указание на некоторую ее нелинейность (выпуклые функции, $d^2C/dT^2 > 0$), которая настолько незначительна, что заметно не сказывается на уменьшении коэффициентов корреляции R . Для первых двух солей это, как отмечено выше, может быть обусловлено изменением состава гидратов. Примером вогнутой рекуррентной аппроксимации ($d^2C/dT^2 < 0$) является трихлорид сурьмы (табл. 2), для которого весьма вероятен гидролиз в водных растворах при повышении температуры. Дополнительные комментарии данных табл. 1 включают указания на образование гидратов, даже если эта информация отсутствует в массиве исходных данных [10].

При необходимости использования результатов рекуррентной аппроксимации для вычисления растворимости при любых, а не только для эквидистантных значений температуры можно рекомендовать следующий способ [15]. Преобразование полинома (5) для первого числа в аппроксимируемой серии данных $A(1)$ дает значение коэффициента k :

$$k = [A(1) - b]/a, \quad (7)$$

подстановка которого в выражение (5) при $z = T_1 - (T - T_1)/\Delta T$ позволяет вычислять значения $A(z)$ при любых значениях z .

Аномалии рекуррентной аппроксимации температурной зависимости растворимости неорганических солей. Как можно заключить из предыдущего раздела, даже незначительные аномалии рекур-

рентной аппроксимации данных по температурной зависимости растворимости неорганических солей чаще всего связаны с изменением состава их гидратов в водных растворах. Следовательно, именно рекуррентные зависимости можно рассматривать как простой и наглядный способ выявления подобных эффектов. Таблица 2 объединяет 13 солей, для которых эта причина приводит к более ярко выраженным аномалиям рекуррентных зависимостей. Некоторые из других причин достаточно очевидны, например разложение гидрокарбоната аммония при нагревании [16], что проявляется в существенно больших значениях $r(80)$ и $r(100)$ по сравнению с $r(0 \leq T \leq 60)$, что невозможно описать одним рекуррентным уравнением. Изменение состава гидратов для некоторых солей приводит к появлению точек перегиба на графиках зависимостей $C_i(T)$ и изменению знака производных dC/dT , например, для $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Если каждой из различных гидратированных форм соответствует несколько (более трех) значений $C_i(T)$, то на графиках рекуррентных зависимостей могут наблюдаться два прямолинейных участка, что можно рассматривать как легко визуально воспринимаемое доказательство существования различных гидратов. Именно такие примеры проиллюстрированы рисунками для следующих солей: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3), $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 6), NaBr (рис. 7), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8) и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 9).

Для шести из этих солей два прямолинейных участка на графиках рекуррентных зависимостей прослеживаются настолько отчетливо, что для них в табл. 2 приведены по два рекуррентных уравнения, соответствующих каждому из этих участков: [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3), $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 6), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8) и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 9)]. На всех рисунках изображена только одна прямая линия, соответствующая фрагменту, содержащему наибольшее количество точек. Каждый из этих участков соответствует какой-либо гидратной форме, превращающейся в другую при некоторых температурах водных растворов. Температурные интервалы таких превращений указаны в табл. 2 и в подписях к рис. 2–9.

Для такой соли как $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) на графике рекуррентной аппроксимации температурной зависимости растворимости отчетливо выражен только один линейный участок в области $T \geq 50^\circ\text{C}$. Количество данных для меньших температур недостаточно для выявления какой-либо зависимости и они группируются в виде некоторого “роя” точек в правой верхней части графика. Аналогичная ситуация наблюдается для NaBr (рис. 7): линейный участок рекуррентной зависимости выявляется только в диапазоне тем-

ператур $0 \leq T \leq 40^\circ\text{C}$, тогда как данные для больших температур (табл. 2) позволяют лишь отметить их отклонения от линии регрессии, обусловленные потерей гидратной воды в области температур выше $\sim 50^\circ\text{C}$.

Общие закономерности рекуррентной аппроксимации температурной зависимости растворимости неорганических солей. Важнейшей особенностью рекуррентной аппроксимации различных физико-химических свойств органических соединений в пределах гомологических рядов представляются настолько близкие значения коэффициентов уравнений вида (3), что единые уравнения такого вида можно применять к любым гомологическим рядам с одной и той же гомологической разностью (CH_2 , CF_2 и другие) [11, 12]. Для неорганических солей подобная степень общности рекуррентных соотношений недостижима, так как они отличаются как катионами, так и анионами и, дополнительно, еще и числом молекул гидратной воды. Тем не менее, некоторые важные выводы можно сделать и в этом случае.

Совместное рассмотрение данных табл. 1 и 2 позволяет выявить диапазоны вариаций коэффициентов a и b (92 пары значений) рекуррентных соотношений (6). Значения коэффициентов a варьируют в диапазоне от менее 0.7 до более 2.0, но большая их часть локализована в диапазоне $0.9 \leq a < 1.4$ (68 из 92 значений, 74% от их общего числа). Примечательно, что почти все аномально малые и большие значения коэффициента a принадлежат гидратам: $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($a = 0.48$), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2.16), $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2.29), $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2.63) и TlNO_3 (2.42). Аналогичным образом можно охарактеризовать распределение значений коэффициентов b , которые варьируют в диапазоне от менее -40 до более $+40$, но основная их часть попадает в диапазон от -20 до $+20$ (84 из 92 значений, что составляет 91% их общего числа).

Важнейшую особенность коэффициентов b рекуррентной аппроксимации температурной зависимости растворимости неорганических солей в воде (уравнение 5) необходимо подчеркнуть специально. По объединенным данным табл. 1 и 2 значениями $b < 0$ характеризуются 33 соединения. При этом большая часть отрицательных значений коэффициентов b принадлежит солям, которые существуют в виде гидратов или образуют гидраты в водных растворах (28 соединений). Еще для двух соединений (CrO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) весьма вероятно их взаимодействие с водой (гидролиз). Для двух солей (NH_4NO_3 и NH_4NCS) сведений об образовании гидратов найти не удалось, однако для первой из них отмечена гигроскопичность. У такой соли как TlNO_3 образование гидратов не очевидно, но исключать его нельзя. Следовательно, итоговая эффективность предложенного кри-

терия предсказания существования гидратных форм неорганических солей в водных растворах весьма высока и составляет не менее $30/33 \approx 91\%$.

Выявленная закономерность представляется достаточно интересной и заслуживает формулировки в виде некоторого правила: *отрицательные значения коэффициентов b рекуррентной аппроксимации температурной зависимости растворимости неорганических солей в воде характеризуют только соли, существующие в водных растворах в виде гидратов или способные к их образованию.*

Столь неожиданная закономерность требует дополнительных комментариев. Прежде всего, существование такой закономерности не запрещает существование гидратов, для которых $b > 0$. По данным табл. 1 и 2 таких солей выявлено 13, но для девяти из них значения коэффициента удовлетворяют неравенству $b < 3$. Только для четырех образующих гидраты солей $b \geq 3$: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($b = 4.4$), $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3.0), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13.9) и $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3.3). Если так, то в качестве граничного значения коэффициента b для классификации “гидрат – не гидрат” можно было бы принять величину $b = 3$, но это привело бы к увеличению числа ошибок II-го рода за счет ошибочного отнесения некоторых безводных солей к гидратам, вследствие чего условие $b < 0$ оставлено без изменения.

Кроме того, при формулировке столь общего правила было необходимо уточнить информацию об образовании различными солями гидратов, не указанных в использованных сводках справочных данных [3, 10]. Прежде всего, подтверждением существования гидратов можно считать присвоенные им номера CAS (приведены в столбце “Комментарии” в табл. 1 и 2). Только недавно было показано, что образование различных гидратов характерно для большинства галогенидов лития [17]. Например бромид лития (CAS № 7550-35-8) образует моногидрат (CAS № 85017-82-9 и 23303-71-1), а также ди-, три- и пентагидраты. По данным сайта PubChem гидраты образуют такие соли как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, HgBr_2 и NaCl . Образование дигидрата хлорида натрия установлено в многочисленных независимых работах [18–20]. Для HgCl_2 возможность образования гидратов подтверждена теоретическими расчетами методом Монте-Карло [21]. Для нитрата магния [10] кроме гексагидрата известны ди- и наонагидраты, а для ацетата калия (CAS № 127-08-2) кроме моногидрата (CAS № 254966-93-3) еще и тригидрат. Карбонат натрия Na_2CO_3 (CAS № 497-19-8) образует несколько гидратов: дека- (CAS № 24551-51-7, устойчив при температурах от -2.1 до 32°C), гепта- (устойчив в узкой области от 32 до 35.4°C) и моногидрат (CAS № 5968-11-6) устойчив при $T > 35.4^\circ\text{C}$ [22]. Нитрат стронция кроме гидрата образует продукт гидролиза $\text{SrNO}_3(\text{OH})$ [23]. Пере-

Таблица 3. Результаты выявления влияния арифметических преобразований набора чисел Фибоначчи на коэффициенты его рекуррентной аппроксимации (3)

Операция с исходным набором чисел Фибоначчи $F(3)–F(9)$	Набор чисел	Параметры рекуррентной зависимости (3)			
		$a \pm s_a$	$b \pm s_b$	R	S_0
нет	2, 3, 5, 8, 13, 21, 34	1.622 ± 0.009	-0.1 ± 0.1	0.99994	0.14
–2	0, 1, 3, 6, 11, 19, 22	1.622 ± 0.009	1.2 ± 0.1	0.99994	0.14
+2	4, 5, 7, 10, 15, 23, 36	1.622 ± 0.009	-1.3 ± 0.1	0.99994	0.14
$\times 2$	4, 6, 10, 16, 26, 42, 68	1.622 ± 0.009	-0.1 ± 0.2	0.99994	0.28

численная информация полностью согласуется со сформулированным выше выводом, что значения коэффициентов b рекуррентной аппроксимации температурной зависимости растворимости неорганических солей в воде удовлетворяют условию $b < 0$ в тех случаях, если эти соли существуют в растворах в виде гидратов.

Интерпретация отрицательных значений коэффициентов b рекуррентной аппроксимации температурной зависимости растворимости гидратов. Выявленная необычная закономерность значений коэффициентов b рекуррентной аппроксимации $S(T)$, несомненно, заслуживает интерпретации. Учитывая разнородную химическую природу гидратов, для которых выявлены значения $b < 0$, можно полагать, что этот эффект определяется не столько составом солей, сколько уникальными математическими свойствами рекуррентных соотношений. Для подтверждения такого предположения наиболее эффективным представляется, как и в работах [12, 24], использование простейшего численного эксперимента.

Для его реализации необходимо выбрать некоторую числовую последовательность и аппроксимировать ее рекуррентным соотношением (3), например, последовательность чисел Фибоначчи $F(n)$:

$$\begin{aligned} F(1) &= 1, & F(2) &= 1, \\ F(n+2) &= F(n) + F(n+1). \end{aligned} \quad (8)$$

Для решения рассматриваемой задачи вполне можно ограничиться последовательностью всего девяти значений $F(n)$, причем с отбрасыванием первых двух, закономерно характеризующихся наибольшими отклонениями от рекуррентной аппроксимации, т.е. набором чисел 2, 3, 5, 8, 13, 21 и 34. Далее необходимо проследить влияние простейших арифметических преобразований этого набора чисел на коэффициенты a и b рекуррентной зависимости (3). Минимальный набор таких преобразований включает прибавление постоянной величины к исходным числам (+2), вычитание постоянной величины (–2) и умножение на постоянный множитель ($\times 2$). Результаты такого тестирования представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что любые арифметические преобразования исходного набора чисел Фибоначчи $F(3)–F(9)$ закономерно не влияют на значения коэффициентов a и коэффициентов корреляции R . Умножение всех чисел на постоянную величину проявляется в некотором увеличении генеральной дисперсии S_0 и стандартного отклонения коэффициента b (s_b). Значение самого коэффициента b для исходного набора чисел равно -0.1 ± 0.1 ; уменьшение всех чисел на постоянную величину (–2) приводит к увеличению коэффициента b до 1.2 ± 0.2 , а их увеличение на +2 – к его уменьшению до -1.3 ± 0.1 . Все остальные параметры рекуррентной регрессии при этом сохраняются постоянными. Таким образом, причиной появления отрицательных значений коэффициентов b (а в общем случае – их уменьшения) является сохранение закона формирования числовой последовательности, но увеличение образующих ее чисел на постоянную или приблизительно постоянную величину.

Такое заключение легко интерпретируемо применительно к параметрам рекуррентной аппроксимации температурной зависимости растворимости неорганических солей в воде. Можно полагать, что растворимость гидратов в целом выше, чем растворимость солей, не образующих гидратов в водных растворах. Иными словами, их растворимость при низких температурах сопоставима с вариациями растворимости при ее повышении. Это положение легко проиллюстрировать данными табл. 1 и 2, но можно ограничиться только одним примером. Отношение растворимостей нитрата магния при 100 и 0°C составляет ~ 1.9 [образует гидрат $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], а для нитрата цезия (гидрат не образует) – ~ 21 , т.е. на порядок больше.

Таким образом, показана эффективность аппроксимации данных по температурной зависимости растворимости неорганических солей в воде (S) с использованием рекуррентных уравнений первого порядка вида $S(T + \Delta T) = aS(T) + b$, где ΔT – постоянный шаг изменения температуры (чаще всего 10 или 20°C), a и b – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов, интервал вариаций T , как правило, состав-

ляет от 0 до 100°C. Линейность рекуррентных зависимостей подтверждает отсутствие превращений растворенных веществ в водных растворах. Появление аномалий рекуррентных зависимостей следует рассматривать как эффективный и наглядный признак изменения состава гидратов, их образования или деструкции и, следовательно, может быть рекомендовано как способ выявления таких эффектов. В частности, формирование на графиках двух “семейств” точек, группирующихся вдоль двух прямых линий, подтверждает существование двух различных гидратных форм одной и той же соли в водных растворах.

Поскольку соли, образованные разными катионами и анионами, не связаны друг с другом какими-либо общими таксономическими признаками (в отличие от гомологических рядов органических соединений), то трудно было ожидать проявления каких-либо закономерностей коэффициентов a и b рекуррентных зависимостей. Тем не менее, удалось выявить интересную закономерность: коэффициенты b рекуррентных соотношений для солей, существующих в виде гидратов или образующих гидраты в водных растворах, удовлетворяют неравенству $b < 0$. Оценка предсказательных возможностей этой закономерности показывает, что такой критерий корректен не менее, чем в 91% случаев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Broul M., Nyvlt J., Sohnel O.* Solubility in Inorganic Two-Component Systems. Amsterdam: Elsevier, 1981. 574 p.
2. *Patnaik P.* Handbook of Inorganic Chemicals. New York: McGraw-Hill, 2003. 1086 p.
3. Handbook of Chemistry and Physics. Ed. D.R. Lide. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, Version 2006. (CD-ROM).
4. *Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edn. New York: McGraw-Hill, 1999. 1291 p.
5. IUPAC-NIST Solubility Database, Version 1.1. 2007. srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/iupac.aspx (дата обращения: май 2020 г.). <https://doi.org/10.18434/T4QC79>.
6. *Skerget M., Knez Z., Knez-Hrncic M.* // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 4. P. 694–719. <https://doi.org/10.1021/jc1011373>
7. *Masoodiyeh F., Mozdianfard M.R., Karimi-Sabet J.* // J. Chem. Thermodynamics. 2014. V. 78. P. 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.06.018>
8. *Пестова О.Н., Баранаускайте В.Э., Хрипун М.К.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 4. С. 577–580. <https://doi.org/19/1134/S1070363216040010>.
9. *Filbo O.C., Rasmussen P.* // Braz. J. Chem. Eng. 2000. V. 17. № 2. P. 117–1312. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322000000200001>
10. http://www.chemdat.info/mda/int_en/labtool/table_solina.html Lab Tools – Tables for laboratory use (дата обращения 2016 г.).
11. *Зенкевич И.Г.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 807–816. <https://doi.org/10.1134.S0036024408050014>
12. *Zenkevich I.G.* // J. Chemometr. 2010. V. 24. P. 158–167. <https://doi.org/10.1002/cem.1297>
13. *Zenkevich I.G.* // J. Math. Chem. 2009. V. 46. P. 913–933. <https://doi.org/10.1007/s10910-009-9559-8>
14. *Zenkevich I.G.* // J. Chemometr. 2009. V. 23. P. 179–187. <https://doi.org/10.1002/cem.1214>
15. *Зенкевич И.Г.* // Успехи современного естествознания. 2007. № 4. С. 11–16.
16. *Kiyama R., Minomura S.* // Rev. Phys. Chem. Japan. 1952. V. 22. № 1. P. 43–45.
17. *Sohr J., Schmidt H., Voigt W.* // Acta Cryst. 2018. V. C74. P. 194–202. <https://doi.org/10/1107/S2053229618001183>
18. *Klewe B., Pedersen B.* // Ibid. 1974. V. B30. P. 2363–2371. <https://doi.org/10.1107/S0567740874007138>
19. *Bode A.A., Pulles P.G.M., Lutz M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. № 7. P. 3166–3174. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00061>
20. *Drebushchak V.A., Drebushchak T.N., Ogienko A.G., Yunoshev A.S.* // J. Crystal Growth. 2019. V. 517. № 1. P. 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.04.009>
21. *Hernandez-Cobos J., Ramirez-Solis A., Maron L., Ortega-Blake I.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 1. P. 367–378. <https://doi.org/10.1063/1.3673780>
22. *Hartman M., Trnka O., Vesely V., Svoboda K.* // Chem. Eng. Commun. 2001. V. 185. № 1. P. 1–16. <https://doi.org/10.1080/00986440108912851>
23. *Liu L., Yang Y., Li L., Yang Z., Pan S.* // J. Alloys Comp. 2017. V. 695. P. 1719–1724. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.001>
24. *Зенкевич И.Г.* // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 6. С. 1072–1081. <https://doi.org/10.1007/s10947-007-0164-z>

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АНТОЦИАНИДИНОВ

© 2021 г. В. И. Дейнека^{а,*}, Я. Ю. Кульченко^а

^а Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Белгород, Россия

*e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 30.08.2020 г.

После доработки 30.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

С использованием полуэмпирического метода РМ3 выполнены расчеты электронных спектров поглощения окрашенных форм неметилированных антоцианидинов (ауранидина, пеларгонидина, цианидина и дельфинидина). Показано, что положение максимума полосы поглощения зависит от ориентации гидроксильных групп в структуре агликаона, но в целом найденная тенденция к батохромному сдвигу при добавлении ОН-групп в кольцо В соответствует экспериментальным данным. Для незаряженных хиноноидных форм пеларгонидина полученные результаты (гипсохромный сдвиг полос поглощения) не согласуются с господствующим мнением специалистов о батохромном сдвиге в этом случае. И хотя это мнение подтверждено расчетами в рамках теории функционала электронной плотности, надежных экспериментальных данных для оценки справедливости расчетов к настоящему времени нет. При этом образование однократно (отрицательно) заряженных хиноноидных структур однозначно приводит к батохромному сдвигу полос поглощения, что соответствует экспериментальным данным. Показано, что при увеличении кратности заряда (до -2) вновь прогнозируется гипсохромный сдвиг полос поглощения до экспериментально наблюдаемой желтой окраски антоцианов в щелочных растворах.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, РМ3, конфигурационное взаимодействие, антоцианы, моделирование электронных спектров поглощения

DOI: 10.31857/S0044453721070086

Антоцианы – уникальные соединения обширного класса флавоноидов. Их уникальность в химическом отношении состоит в существовании нескольких рН-зависимых форм [1, 2]. Антоцианы являются гликозидами антоцианидинов. Флавилиевая форма отвечает за окраску плодов, цветков, листьев и других частей растений в красные цвета с зависящими от строения антоцианов оттенками. Но многообразие окраски растительности определяется не только флавилиевой формой, но и сложными супрамолекулярными структурами, которые могут вовлекать и иные формы антоцианов. К настоящему времени известно, что при повышении рН от 1 и менее (условие существования антоцианов и антоцианидинов только во флавилиевой форме I, схема 1), эта форма превращается за счет нуклеофильной атаки молекулой воды в бесцветное псевдооснование (полуацетальная форма II, схема 1). Полуацетальная форма находится в равновесии со слабоокрашенной *цис*-халконной формой (III, схема 1), которая может изомеризоваться также в слабоокрашенную *транс*-халконную форму (IV, схема 1).

Но возможно и иное направление превращения флавилиевой формы при повышении рН (схема 2) – депротонирование с образованием незаряженных (Va и Vb) хиноноидных структур, число которых зависит от строения (от наличия гликозидных заместителей в положении 5, а иногда и в положении 7) антоцианов. Далее эти структуры могут превращаться в однократно (VI, схема 2) и (для антоцианов с отсутствием гликозидного заместителя в положении 5) двукратно заряженные хиноноидные структуры. Считается, что хиноноидные формы также окрашены, но в иные по сравнению с флавилиевой формой цвета.

Несмотря на то, что известно множество публикаций по исследованию переходов между формами антоцианов и антоцианидинов, электронные спектры этих форм кроме флавилиевой не известны. Считается, что окраска хиноноидных форм смещена в синюю область (с пурпурной окраской относительно флавилиевой формы), а отрицательно заряженная хиноноидная форма обладает синей окраской [1–4]. К сожалению, спектры индивидуальных форм природных антоцианов (кроме флавилиевых) получить невоз-

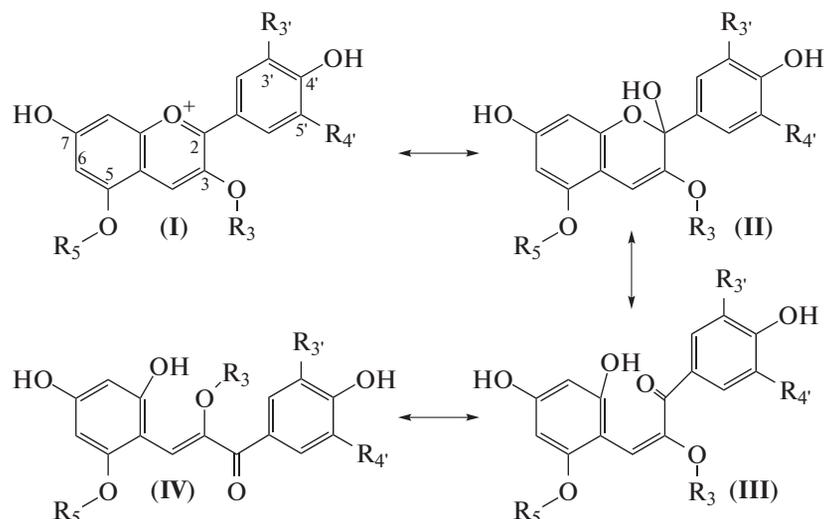


Схема 1. Превращения флавилиевой формы по направлению с гидратацией; формы: I – флавилиевая, II – псевдооснование, III – *цис*-халконная, IV – *транс*-халконная.

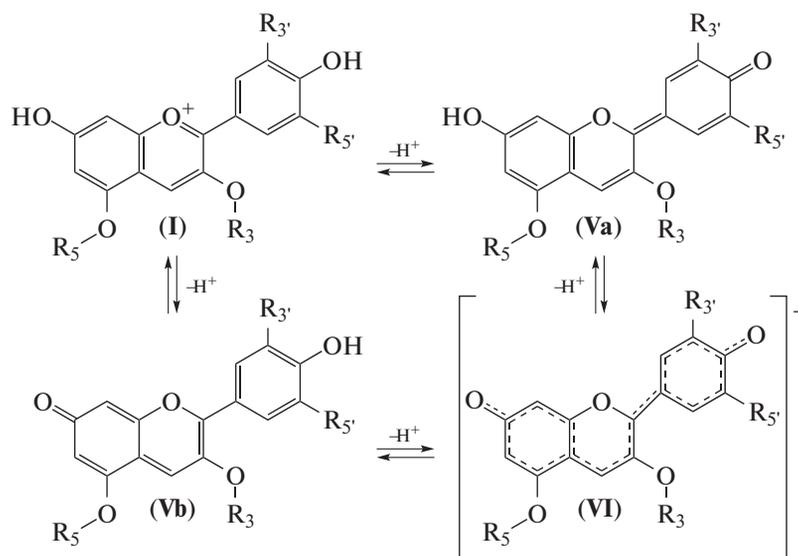


Схема 2. Превращения флавилиевой формы по направлению депротонирования; формы: I – флавилиевая, Va и Vb – хиноноидные незаряженные, VI – заряженная хиноноидная.

можно из-за одновременного присутствия многих форм в разных соотношениях и нестабильности нефлавилиевых форм. Нами был предложен способ разделения спектров антоцианов на индивидуальные путем получения разностных спектров [5], но этот подход не имеет строгого обоснования, хотя ВЭЖХ с записью спектра диодноматричным детектором позволяет избавиться от второй причины – от нестабильности форм. Поэтому большое значение имеет расчет электронных спектров поглощения различных форм антоцианов и антоцианидинов квантово-химическим методом. Известно несколько публикаций при-

менительно к антоцианам и антоцианидинам [6–11] с использованием как методов *ab initio* (в том числе и в различных вариантах методов в рамках теории функционала электронной плотности), так и полуэмпирических методов. При этом нефлавилиевым формам уделено меньше внимания [9, 11].

Цель настоящей работы – выполнение квантово-химических расчетов электронных спектров поглощения некоторых антоцианидинов во флавилиевой, а также в незаряженных и в заряженных хиноноидных формах. Антоцианидины были выбраны вместо антоцианов как соединения наи-

более простые по строению, но с ббльшими возможностями по разнообразию структуры форм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полуэмпирические квантово-химические расчеты выполняли в программном пакете HyperChem 8.0. Оптимизацию геометрии проводили полуэмпирическим методом PM3 [12] в вакууме. Для оптимизации молекулярной геометрии использовали алгоритм Polak-Ribiere с ограничением по градиенту 0.0001 ккал/(Å моль) и по числу циклов (1000). Расчет электронных спектров осуществляли в условиях однократного возбуждения и только для синглетных состояний при конфигурационном взаимодействии при ограничении по энергии (10 эВ) в PM3 и ZINDO/S.

В работе использовали экспериментальные значения длин волн, полученные для растворителя (метанол – 1% HCl), как в работе [7]: 499 нм – для аурантинидина (3,4',5,6,7-тетрагидроксифлавилия); 520 нм – для пеларгонидина (3,4',5,7-тетрагидроксифлавилия); 535 нм – для цианидина (3,3',4',5,7-пентагидроксифлавилия); 546 нм – для дельфинидина (3,3',4',5,5',7-гексагидроксифлавилия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты флавилиевых ионов. При выполнении расчетов было установлено, что результат (значение λ_{max}) зависит от ориентации гидроксильных групп в структуре флавилиевых ионов. В цитированных выше работах на ориентацию этих групп вообще не было обращено внимания, за исключением ориентации OH-группы в положении 3, в одном из которых нарушается планарность молекулы [7]. Ориентацию OH-групп в ионе антоцианидина обозначали знаками +, если OH-группа

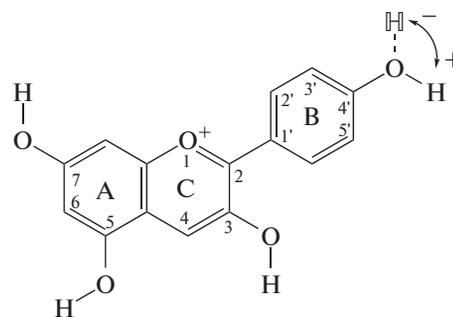


Схема 3. Структура флавилиевой формы пеларгонидина.

ориентирована по направлению движения часовой стрелки, и знаком – для групп с противоположной ориентацией (схема 3).

Полученные значения полной энергии частицы, длины волны электронного перехода в спектре поглощения и величины дипольных моментов для иона пеларгонидина – антоцианидина – с наименьшим среди обычных природных антоцианидинов числом гидроксильных групп, представлены в табл. 1.

Различие между расчетными длинами волн полосы абсорбции (λ_{max}) для различных (кроме OH-группы в положении 3) ориентаций гидроксильных групп составили ~9 нм (от 485.62 до 494.55 нм). При этом разность в энергиях конформаций составила не более 3.84 ккал/моль, что сопоставимо с энергией теплового движения молекул. Поэтому в качестве ориентировочного параметра можно взять среднее значение $\lambda_{max} = 489.29$ нм. Однако вследствие быстрых (вертикальных) переходов электрона в различных конформациях реальные спектры будут суммой спектров индивидуальных конформаций с весом,

Таблица 1. Результаты квантово-химического расчета флавилиевой формы пеларгонидина (E – энергия частицы, λ – длина волны перехода, μ – дипольный момент частицы)

Ориентация OH-групп в положениях				–E, ккал/моль	λ , нм		μ , D
7	5	3	4'		PM3	ZINDO/S	
+	+	+	+	3412.4932	485.62	468.00	1.931
+	+	+	–	3412.3516	486.46	468.24	1.921
+	–	+	+	3409.6530	491.79	472.12	2.608
–	+	+	+	3412.4114	486.57	468.12	4.104
+	–	+	–	3409.5432	492.65	472.35	0.984
–	+	+	–	3412.3263	487.38	468.36	3.587
–	–	+	+	3410.2277	493.69	472.27	0
–	–	+	–	3410.1749	494.55	472.50	1.398
–	–	–	–	3410.4853	483.22		2.506
–	+	–	–	3412.3497	469.51		4.907

Таблица 2. Результаты квантово-химического расчета иона цианидина

Ориентация ОН-групп в положениях					$-E$, ккал/моль	λ , нм	μ , D
3	5	7	3'	4'			
Тип конформаций I							
+	–	–	+	+	3511.7828	499.16	4.78
+	–	+	–	–	3510.9769	502.92	1.193
+	–	+	–	+	3509.2081	504.68	2.766
+	+	–	–	+	3512.0558	497.57	6.185
Тип конформаций II							
+	–	–	–	–	3511.6523	504.81	2.272
+	+	–	+	–	3512.1126	503.40	5.994
+	+	–	+	+	3514.0668	499.80	6.112
+	+	+	+	+	3514.1656	499.14	3.929
Тип конформаций II (3–)							
–	–	–	+	+	3511.9115	502.50	4.136
–	+	+	+	+	3513.9567	485.10	4.37

определенным, например, при конформационном анализе. Таким образом, полоса в спектре антоцианов или антоцианидинов может быть уширенной и несимметричной даже при наличии только одного разрешенного перехода.

Анализ данных табл. 1 показывает, что значительный вклад в энергию состояния вносит ориентация дипольного момента в положении 5: при направлении + значение $\lambda_{\max} = 486.5 \pm 0.9$ нм, а при противоположном направлении $\lambda_{\max} = 493.5 \pm 1.4$ нм. Из двух способов расчета (PM3 и ZINDO/S) первый дает результаты, более близкие к экспериментальному значению (520 нм), поэтому в дальнейшем применяли именно этот метод.

При расчетах были исключены ориентации ОН-группы в положении 3 против часовой стрелки, как приводящие к очень большим стерическим напряжениям в частице и к нарушению планарности. Так, для конформации со всеми отрицательными направлениями ОН-групп (при плоской структуре всех конформаций с положительной ориентацией ОН-группы в положении 3 торсионный угол $O_1-C_2-C_1-C_2'$ возрастает до 45.5° , но уменьшение сопряжения между кольцом В и С почти не влияет на положение λ_{\max} . Для ориентации + ОН-группы в положении 5 этот же торсионный угол мало изменяется (до 47°), а λ_{\max} гипсохромно сдвигается на ~ 14 нм (от 483.2° до 469.5°).

Корреляция между λ_{\max} и величиной дипольного момента в настоящей работе не обнаружена для частицы в вакууме. Но, вполне вероятно, что этот параметр может иметь значение при сольватохромных эффектах при переходе от вакуума к реальным полярным растворам, при этом расши-

ряется диапазон возможных значений λ_{\max} для различных конформаций частицы.

При переходе к цианидину, для которого возможны два типа конформаций с торсионными углами по цепи связей $C_2-O_1-C_1-C_2'$, равными 0° для типа I и 180° для типа II, и к дельфинидину (содержит шесть ОН-групп) число возможных различных ориентаций гидроксид-ионов заметно возрастает, поэтому расчет всех возможных длин волн не производили. Результаты расчетов для некоторых ориентаций ОН-группы для флавилиновой формы цианидина, представлены в табл. 2.

Разброс λ_{\max} составил менее 6 нм для положительных ориентаций ОН-группы в положении 3 при среднем значении $\lambda_{\max} = 501.4$ нм, и при разности энергий начальных состояний менее 5 ккал/моль. Следовательно, расчет предсказывает батохромный сдвиг λ_{\max} при переходе от пеларгонидина к цианидину на 12 нм, что несколько меньше экспериментально найденного различия в длинах волн (15 нм). Для отрицательной ориентации ОН-группы в положении 3 наблюдаются, как и в случае пеларгонидина, выход кольца из плоскости сопряжения и расширение диапазона λ_{\max} для электронных переходов в различных конформациях. В поддержку предложенной выше идеи о том, что электронные спектры поглощения могут быть суперпозицией индивидуальных спектров различных конформаций, рассмотрим экспериментальный спектр поглощения цианидина (записан в кювете детектора при разделении антоцианидинов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ в подвижной фазе 10 об. % муравьиной кислоты и 14 об. % ацетонитрила, рис. 1).

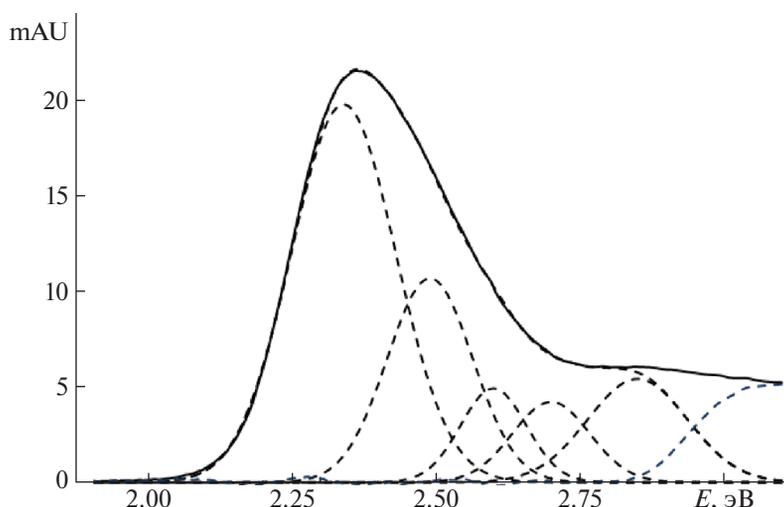


Рис. 1. Представление электронного спектра поглощения цианидина индивидуальными полосами гауссового типа.

Как следует из рис. 1, экспериментальный спектр цианидина – сложная суперпозиция нескольких индивидуальных полос при наличии только одного разрешенного перехода по данным квантово-химических расчетов для каждой из конформаций частицы. Отметим, что анализ экспериментальных спектров поглощения ни в одной из цитированных работ не производили, а его сложная структура может быть следствием вертикальности переходов электрона для всего набора существующих конформаций.

Для дельфинидина диапазон разброса λ_{max} для восьми случайно выбранных конформаций составил 20 нм при среднем значении 505.7 нм, что предсказывает батохромный сдвиг полосы поглощения при переходе от цианидина к дельфинидину, в согласии с экспериментальными данными (изменение λ_{max} от 535 до 546 нм). При этом наблюдаемый рост λ_{max} коррелирует с ростом энергии частицы в основном состоянии; такая же зависимость найдена и для цианидина, но если результаты сгруппировать по типам конформаций (рис. 2, для возможности сопоставления трех зависимостей на одном графике поменяли оси координат).

Переход от пеларгонидина к аурантинидину благодаря добавлению ОН-группы в положение 6 при ориентации всех групп по часовой стрелке привел к гипсохромному сдвигу полосы поглощения на 9 нм, что соответствует направлению изменения λ_{max} в экспериментальных электронных спектрах.

К сожалению, расчет изменения электронных спектров поглощения при метилировании ОН-групп в цианидиновом (для пеонидина) и дельфинидиновом (для петунидина и мальвидина) рядах квантово-химическим методом оказался

малоперспективным. Это связано с найденным большим диапазоном длин волн для различных конформаций флавилиевых ионов при том, что экспериментальные значения длин волн остаются без изменения в первом случае и последовательно вырастают лишь на 1.0–1.5 нм во втором ряду.

Расчеты хиноноидных структур. Для пеларгонидина возможно существование трех различных хиноноидных структур, которые могут быть названы по положению кето-группы как 4', 5 и 7-структуры (схема 4).

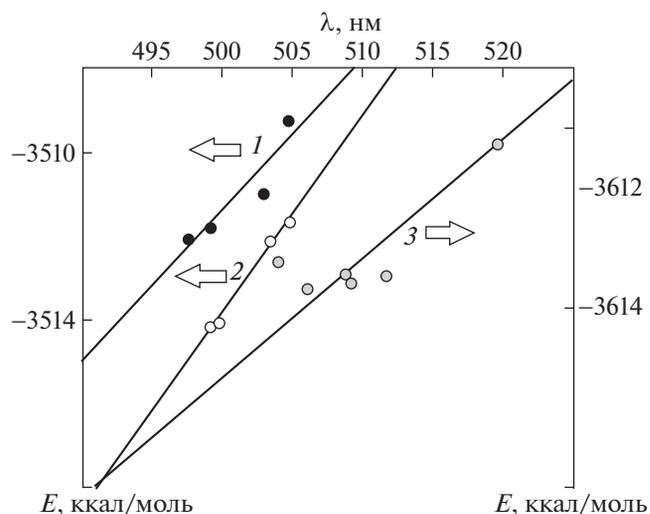


Рис. 2. Корреляция между и расчетными значениями максимумов полос электронных спектров поглощения и расчетными значениями энергий конформаций основного электронного состояния цианидина (1 – тип конформаций I, 2 – тип конформаций II) и дельфинидина (3).

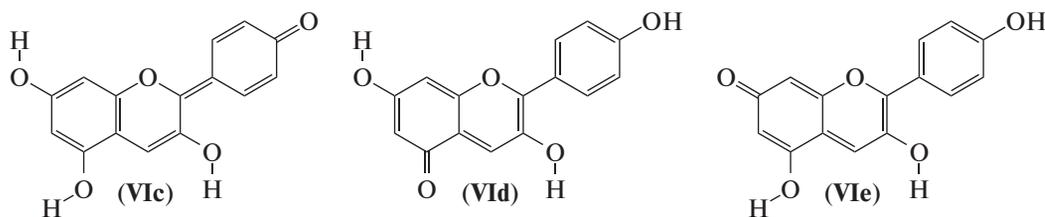


Схема 4. Хиноноидные структуры пеларгонидина.

При расчетах исключили структуры, в которых ориентация гидроксильной группы в положении 3 была против часовой стрелки, из-за больших стерических напряжений, вследствие которых молекула принимает сложную неплоскую конформацию.

В случае 4'-хиноноидной структуры изменение ориентации ОН-групп в положениях 5 и 7 мало влияет на величины длин волн в максимуме абсорбции, (табл. 3), но среднее значение 405.3 ± 0.7 нм никак не согласуется с мнением о небольшом батохромном смещении длины волны полосы при переходе от флавилиевой к хиноноидной форме [9, 11, 13]. Для наиболее устойчивой (по энергии) 5-хиноноидной формы максимум смещен до 455.2 ± 0.7 нм, но эта полоса по-прежнему смещена гипсохромно относительно полосы флавилиевой формы. В работе [9] по расчетам для ряда синтетических антоцианов с известными спектральными характеристиками для флавилиевых и хиноноидных структур было отмечено, что расчеты λ_{\max} для хиноноидных структур, выполненные полуэмпирическим методом, оказались менее удачными, чем по вариантам в рамках теории функционала электронной плотности. Впрочем, в работе [14] незаряженная хиноноидная форма не

упоминается вообще, и изменение окраски приписывают появлению одно- и двукратно-заряженных хиноноидных структур. А по нашим данным, отчетливая пурпурная окраска возникает только для антоцианов, ацилированных замещенными коричневыми кислотами, и поэтому такое смещение полосы поглощения может быть следствием внутримолекулярной копигментации [15].

К неожиданностям структурных особенностей хиноноидных форм (при сравнении с флавилиевой формой) можно отнести влияние положения карбонильной группы на планарность структур даже при положительной ориентации гидроксильной группы в положении 3 (табл. 4). Только 4'-хиноноидная форма планарна во всех конформациях, а для 5- и 7-хиноноидных структур наблюдается выход сопряженных связей из плоскости. Изменение валентного угла при атоме углерода № 2 ($O_1-C_2-C_1$), указывает на отталкивание кольца В от кольца С по стерическим причинам. Эти же причины вызывают изменение торсионных углов: угла $O_1-C_2-C_1-C_2$, выводящего из плоскости сопряжения кольцо В с кольцами А и С, и угла $C_2-C_3-O_{C3}-H$, частично выводящего ОН-группу из плоскости молекулы. Но ослабле-

Таблица 3. Результаты квантово-химических расчетов незаряженных хиноноидных структур пеларгонидина

Тип структуры	Ориентация ОН-групп в положениях:				–E, ккал/моль	λ, нм
	7	5	3	4		
4'-Хиноноидная	+	+	+		3493.5349	405.42
	–	+	+		3492.9957	404.61
	+	–	+		3493.7887	405.86
	–	–	+		3493.8306	405.18
5-Хиноноидная	+		+	+	3497.2040	453.97
	+		+	–	3497.1413	454.00
	–		+	+	3498.1748	456.40
	–		+	–	3498.5490	456.35
7-Хиноноидная		+	+	+	3494.9837	450.20
		+	+	–	3495.0242	449.91
		–	+	+	3493.4099	447.47
		–	+	–	3468.0212	446.48

Таблица 4. Влияние положения карбонильной группы на планарность хиноноидных структур

Тип структуры	Ориентация ОН-группы в положении			Валентный угол O ₁ -C ₂ -C ₁ '	Торсионные углы, град	
	5	7	4'		O ₁ -C ₂ -C ₁ '-C ₂ '	C ₂ -C ₃ -O _{C3} -H
4'	+	+		114	0	180
	-	-		114	0	180
5		+	+	112	-12.8	-168.9
		-	-	112	-12.5	-168.7
7	+		+	112	-14.6	-154.9
	-		-	112	-15.9	-132.2

Таблица 5. Результаты квантово-химических расчетов хиноноидных структур пеларгонидина с зарядом -1

Тип структуры	Ориентация ОН-групп в положениях:				Углы в основном состоянии в структурах			-E, ккал/моль	λ, нм
	3	5	7	4'	I*	II**	III**		
4', заряд в 7(-) ≡ 7, заряд в 4'(-)	+	-			112.4	20.7	14.4	3494.2075	560.45
	+	+			112.4	21.0	14.8	3493.4878	555.98
4', заряд в 5(-) ≡ 5, заряд в 4'(-)	+		+		113.6	-5.8	-104.2	3495.2769	514.86
	+		-		113.7	-5.7	-103.8	3495.4416	516.05
5, заряд в 7(-) ≡ 7, заряд в 5(-)	+			+	112.1	-7.2	-177.8	3483.3197	434.87
	+			-	112.0	-6.6	-178.1	3483.4473	434.45

* - валентный угол O₁-C₂-C₁', ** - торсионный угол O₁-C₂-C₁'-C₂', *** - торсионный угол C₂-C₃-O_{C3}-H, град.

Таблица 6. Результаты квантово-химических расчетов хиноноидных структур пеларгонидина с зарядом -2 (f - сила осциллятора)

Тип структуры	Углы в основном состоянии в структурах, град			-E, ккал/моль	λ, нм	f
	I	II	III			
4', заряды в 7 и в 5 ≡ 5, заряды в 7 и в 4'	112.3	-40.3	7.6	3425.8875	457.06	0.191
					438.69	0.493
7, заряды в 5 и в 4'	113.2	-54.0	-3.7	3426.2969	457.01	0.100
					424.32	0.522

ние сопряжения при этом приводит к росту длины волны в максимуме полосы поглощения.

Расчеты заряженных хиноноидных структур. Специфика заряженных хиноноидных структур с зарядом -1 состоит в том, что существуют две эквивалентные формы, например,

- 4'-хиноноидная структура с потерей протона гидроксильной группой в положении 7,
- 7-хиноноидная структура с потерей протона гидроксильной группой в положении 4'.

Обе имеют заметное искажение структуры, включая изменение ориентации гидроксильной группы в положении 3. Для них найден значительный батохромный сдвиг максимума абсорбции до 550-560 нм (табл. 5). Появление именно

такой структуры может обеспечить экспериментально наблюдаемое в ряде случаев образование синей окраски при повышении pH водных растворов антоцианов. При этом следует учесть, что все расчетные длины волн полос поглощения, найденные в настоящей работе, смещены гипсохромно относительно экспериментальных значений. Это может быть следствием сольватохромного эффекта, тем более, что он наблюдается уже и при замене метанола на воду в качестве растворителя по нашим данным (при указанной замене наблюдается гипсохромный сдвиг на 10-20 нм). Возможность существования подобных структур среди антоцианов велика, поскольку положения 7 и 4' обычно остаются свободными от заместителей. Две другие эквивалентные пары структур мо-

гут встречаться в природе реже из-за частого гликозилирования ОН-группы в положении 5, но и для них получен заметный, хотя и менее выраженный гипсохромный сдвиг полос поглощения (табл. 5).

Для двукратно заряженных анионных структур, которые неожиданно разделились на две не совсем эквивалентные структуры, (табл. 6) характерно резкое падение длины волны максимума полосы поглощения до желтой области электромагнитного спектра, что согласуется с экспериментально наблюдаемыми для антоцианов изменениями в щелочных средах с образованием вначале зеленых растворов (как смеси синих с желтыми форм), постепенно заменяющихся (даже при стоянии) на окрашенные в желтый цвет растворы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trouillas P., Sancho-García J.C., De Freitas V. et al.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116 P. 4937. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00507>
2. *Dangles O., Fenger J.-A.* // *Molecules.* 2018. V. 23. 1970. <https://doi.org/10.3390/molecules23081970>
3. *Lima J.C., Vautier-Giongo C., Lopes A. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 106. P. 5851. <https://doi.org/10.1021/jp014081c>
4. *Rose P.M., Cantrill V., Benohoud M. et al.* // *J. Agric. Food Chem.* 2018. V. 66. P. 6790. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b01044>
5. *Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Дейнека Л.А.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. С. 459.
6. *Kurtin W.E., Song P.-S.* // *Tetrahedron.* 1968. V. 24. P. 2255. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(68\)88127-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)88127-X)
7. *Sakata K., Saito N., Honda T.* // *Tetrahedron.* 2006. V. 62. P. 3721. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.01.081>
8. *Anouar E.H., Gierschner J., Duroux J.-L. et al.* // *Food Chem.* 2012. V. 131. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.08.034>
9. *Freitas A.A., Shimizu K., Dias L.G. et al.* // *J. Braz. Chem. Soc.* 2007. V. 18. P. 1537.
10. *Terranova U., Bowler D.R.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2013. V. 9. P. 3181. <https://doi.org/10.1021/ct400356k>
11. *Rusishvili M., Grisanti L., Laporte S. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 8757. <https://doi.org/10.1039/C9CP00747D>
12. *Stewart J.J.P.* // *J. Comput. Chem.* 1989. V. 10. P. 209. <https://doi.org/10.1002/jcc.540100208>
13. *Brouillard R., Chassaing S., Isorez G. et al.* / *Recent Advances in Polyphenol Research, V. 2.* Ed. *C. Santos-Buelga, M.T. Escribano-Bailon, V. Lattanzio.* Blackwell Publ. Ltd., 2010. P. 1.
14. *Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T. et al.* // *Food Nutr. Res.* 2017. V. 61. P. 1361779. <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>
15. *He J., Li X., Silva G.T.M., Quina F.H. et al.* // *J. Braz. Chem. Soc.* 2019. V. 30. P. 492. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180233>

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 519.6:544.33:544.182.34

КОНСТРУИРОВАНИЕ ПОЛНОГО НАБОРА ГОМОДЕСМИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА DEPTH-FIRST SEARCH

© 2021 г. С. Л. Хурсан^{а,*}, А. С. Исмагилова^{б,**}, Ф. Т. Зиганшина^{с,***}, А. И. Ахметьянова^{б,****}

^а *Российская академия наук, Уфимский федеральный исследовательский центр,
Уфимский институт химии, Уфа, Россия*

^б *Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

^с *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия*

**e-mail: khursansl@anrb.ru*

***e-mail: ismagilovaas@yandex.ru*

****e-mail: fairusa85@mail.ru*

*****e-mail: ai-albina@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.09.2020 г.

После доработки 10.11.2020 г.

Принята к публикации 12.11.2020 г.

Предложен теоретико-графовый алгоритм, основанный на процедуре анализа графов Depth-First Search (DFS), для определения полного набора гомодесмических реакций (ГДР) органических соединений. Полный набор ГДР формируется при помощи декомпозиции молекулярного графа исследуемого соединения на ряд более простых составляющих. На основе разработанного DFS-алгоритма реализована программа для построения базиса ГДР, включающая автоматизированную генерацию строения участников гомодесмической реакции и первичный термодимический анализ: расчет тепловых эффектов ГДР из абсолютных энтальпий участников реакции, рассчитанных квантово-химическим методом, определяемым пользователем. Работа алгоритма проиллюстрирована на примере винилциклопропана. Проанализированы достоинства использования полных наборов ГДР для термодимического анализа молекулярной энергетики: высокая точность, возможность контроля воспроизводимости результатов и отсева малооправданных или ошибочных термодимических данных, количественный учет невалентных эффектов строения органических соединений и блочный анализ термодимии близких по строению групп органических соединений, идейно аналогичный известной концепции “активных термодимических таблиц”.

Ключевые слова: метод DFS, молекулярный граф, гомодесмическая реакция, термодимия, полный набор гомодесмических реакций, невалентные эффекты

DOI: 10.31857/S0044453721070141

Концепция изодесмичности — сохранения числа и типа химических связей в формально подобранном “превращении” одного набора соединений в другой — была предложена еще в начале 70-х годов прошлого века [1]. Данный подход оказался весьма плодотворным для анализа взаимосвязи между строением органических соединений и их энергосодержанием. Достаточно быстро было выявлено, что качество расчетов можно повысить, дополнив набор балансов изодесмической реакции требованием группового баланса, т.е. одинакового ближайшего валентного окружения каждого атома в формальной реакции. Такой подход был назван гомодесмическим [2]. Вообще, изо- и гомодесмическая концепция с успехом применялись для описания термодимических свойств как отдельных молекул, так и некоторых классов органических соединений [3–7]. Также в

ряде работ объектом исследования были и невалентные эффекты, главным образом, энергии напряжения циклов [8, 9]. Качество термодимических оценок улучшалось главным образом благодаря стремительному развитию средств вычислений и появлению более эффективных вычислительных методов квантовой химии. В цитируемых работах выбор изодесмической реакции был произволен и не всегда оптимален, что приводило к существенным расхождениям в результатах термодимических оценок.

Гомодесмический алгоритм предполагает сравнительный термодимический анализ энергетики исследуемых соединений, т.е. для проведения такого анализа необходима априорная информация об энергетических величинах соединений сравнения, полученная либо экспериментально,

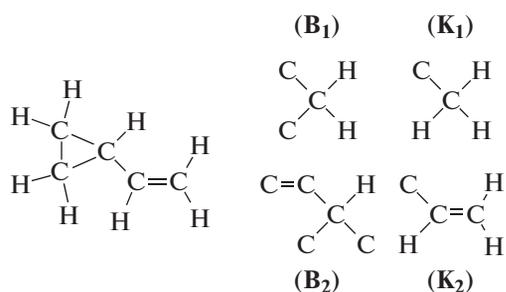


Рис. 1. Валентная схема винилциклопропана и термодинамические группы: внутренние B_1 , B_2 и концевые K_1 , K_2 .

либо с помощью надежных теоретических вычислений. Ненадежность реперных величин — один из главных источников погрешности гомодесмических оценок, причем зачастую достоверность экспериментальных величин установить невозможно ввиду ограниченности сведений о термодинамических свойствах органических соединений.

В настоящей работе использован теоретико-графовый подход для анализа энергетики органических соединений. Ранее близкие идеи использования матриц смежности для подбора изодезмических реакций использовал Фиштик [10, 11], однако в цитируемых работах даже не обсуждается идея применения такого представления для формирования полного набора изо- или гомодесмических процессов. Теоретико-графовый подход авторов [12, 13] учитывает отмеченные выше недостатки. Во-первых, декомпозиция графа исследуемого соединения всеми возможными способами позволит конструировать гомодесмические реакции (ГДР), в которых воспроизводится и дальнейшее окружение, что является логическим развитием гомодесмической концепции и позволяет изучать валентные и невалентные эффекты строения в рамках одной расчетной схемы. Во-вторых, разнообразие ГДР обеспечивает множественность оценок термодинамической величины, что позволяет контролировать воспроизводимость результатов и отсеивать ненадежные расчетные данные. В-третьих, анализ полного набора ГДР для исследуемого соединения формирует некоторый блок соединений, энтальпии образования которых взаимосвязаны через комбинации различных ГДР. Представляется, что такой “блочный” анализ энергетики органических соединений будет более надежным благодаря самосогласованности всех элементов блока. Следует добавить, что близкие идеи совместного анализа термодинамических свойств широкого круга органических соединений развиваются авторами так называемых активных термодинамических таблиц [14].

Практическое воплощение концепции полного набора гомодесмических реакций требует разработки соответствующего программного обеспечения для компьютерного анализа строения исследуемого соединения и автоматического конструирования базиса ГДР. В общем случае для произвольного химического соединения существует неоднозначность в выборе ГДР. Определение базиса ГДР позволяет выбирать полную систему независимых термодинамических реакций, осуществлять независимые оценки и контролировать воспроизводимость результатов.

В работах [12, 13, 15–18] были представлены этапы конструирования ГДР, их программная реализация на языке программирования Delphi и организация базы данных по химическим соединениям, но не описан модуль получения правых частей ГДР. В разработанной программе для анализа молекулярных графов с целью конструирования гомодесмических реакций использован метод поиска в глубину Depth-First Search (DFS) [19].

Таким образом, основная цель настоящего исследования — развитие теоретико-графового подхода при конструировании гомодесмических реакций путем имплементации метода DFS в алгоритм анализа молекулярных графов и автоматизации подбора референсных соединений в ГДР. Сопутствующая цель работы — апробация усовершенствованного алгоритма на примере винилциклопропана, расчет энергетических характеристик (энергия напряжения цикла, энтальпии образования) исследуемого соединения и референсных структур.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для иллюстрации работы программного приложения рассмотрим основные этапы процесса конструирования базиса ГДР на примере циклического углеводорода — винилциклопропана C_5H_8 . Применяя аддитивно-групповой метод Бенсона [20], с дополнительным условием неразрывности кратной связи $C=C$, представим строение винилциклопропана в виде комбинации двух типов внутренних (B_1 , B_2) и одной концевой группы (K_2) (рис. 1).

Химические соединения можно представлять в виде графов, вершинами которого являются внутренние и концевые группы, ребрами — химические связи между группами. Для реализации алгоритмов конструирования базиса ГДР на каком-либо языке программирования граф целесообразно представить в виде матрицы смежности вершин. На рис. 2 представлены граф для рассматриваемого соединения и матрица смежности его вершин.

Первый шаг алгоритма конструирования базиса ГДР — формирование всех возможных вари-

антов матриц смежности вершин, которые соответствуют разрыву связи в графе. Поскольку граф винилциклопропана имеет свойство симметрии (ось симметрии второго порядка), то это означает, что разрывы связей B_1-B_2 и двойной разрыв $(B_1-B_1) \& (B_1-B_2)$ могут быть выполнены двумя способами. Разрыв с концевой группой K_2 не имеет смысла рассматривать, так как это приводит к вырожденной ГДР. Поэтому в данном алгоритме разрывы с концевыми группами не учитываются. На рис. 3 представлены все возможные варианты разрывов и соответствующие матрицы смежности.

Из рис. 3 видно, что разрывы вида 2 и 3 соответствуют одному типу декомпозиции, аналогичная ситуация имеет место для 4 и 5. Таким образом, мы имеем пять независимых вариантов разрывов и соответственно пять различных вариантов матриц смежности. Каждая полученная матрица смежности соответствует одной ГДР.

На втором шаге, после получения различных вариантов модифицированных матриц смежности выполняется подбор концевых групп. Для слагаемых всех пяти комбинаций подходят концевые группы K_1, K_2 (рис. 1). Концевая группа конструируется из внутренней группы, центральный атом которой участвует в разрыве химической связи.

Подбор концевых групп осуществляется с помощью расширения исходной матрицы с учетом связности добавленных концевых групп и в соответствии с количеством обнулений в исходной матрице смежности. На рис. 4 представлены графы с концевыми группами и соответствующие расширенные матрицы. Под расширенной матрицей будем понимать матрицу, которая получается путем добавления к исходной матрице строк и столбцов, соответствующих добавленным концевым группам в графе.

На третьем шаге необходимо сформировать правые части каждой ГДР. Другими словами, необходимо из полученного графа выделить отдельные графы (связные подграфы), из соответствующих расширенных матриц смежности – отдельные подматрицы. Под отдельной подматрицей будем понимать подматрицу, которая соответствует одному компоненту связности в рассматриваемом графе. Каждая выделенная подматрица соответствует продукту ГДР. Разбиение матрицы реализуется с помощью алгоритма на основе метода DFS. Обход графа в глубину DFS позволяет определить вершины, достижимые из определенной вершины. Алгоритм поиска основан на рекурсивном методе, т.е. перебираются все исходящие из рассматриваемой вершины ребра. Если ребро ведет в вершину, которая не была рассмотрена ранее, то запускается алгоритм от этой нерассмотренной вершины, а после возвращаемся и

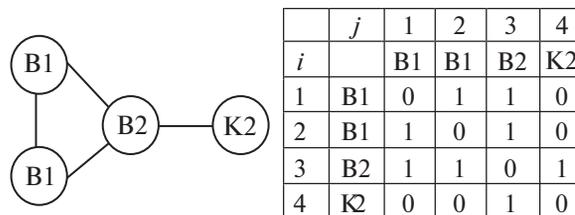
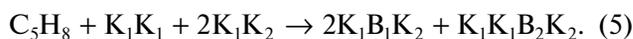


Рис. 2. Граф и матрица смежности для винилциклопропана C_5H_8 .

продолжаем перебирать ребра. Возврат происходит в том случае, если в рассматриваемой вершине не осталось ребер, которые ведут в нерассмотренную вершину. Согласно алгоритму таким образом анализируются все вершины исходного графа.

Продемонстрируем работу метода DFS на примере пятой матрицы смежности (рис. 4). Алгоритм начинается со строки, которая соответствует вершине графа. Сначала осуществляется просмотр первой строки – вершины. Из таблицы рис. 4 видно, что первая вершина соединяется с пятой вершиной (в таблице на пересечении первой строки и пятого столбца стоит “1”), а из пятой вершины других исходящих ребер нет, кроме той, которая приводит в первую вершину. Тем самым возвращаемся в первую вершину. Из первой вершины есть еще одно ребро, которое приводит в шестую вершину (в таблице на пересечение первой строки и шестого столбца стоит “1”), а шестая соединяется только с первой вершиной. Из первой вершины других исходящих ребер нет, кроме пятой и шестой. Следовательно, получена компонента связности модифицированного графа с вершинами 1, 5, 6. Аналогично, вторая компонента связности включает вершины 2, 7, 8, третья компонента связности – 3, 4, 9, 10. Таким образом, выделены три компонента связности, которым соответствуют три независимые подматрицы: $V_1K_1K_2$; $V_1K_1K_2$; $V_2K_2K_1K_1$, представленные на рис. 5.

На четвертом этапе на основе полученных подматриц и группового состава формируются правые части ГДР. Номер реакции соответствует типу декомпозиции молекулярного графа, показанного на рис. 4.



На пятом этапе после формирования правых частей ГДР происходит инициализация получен-

№	Варианты разрывов химических связей в соединении	Матрица смежности																																				
1		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><i>j</i></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <th><i>i</i></th> <td></td> <td>B1</td> <td>B1</td> <td>B2</td> <td>K2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>B2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>K2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		<i>j</i>	1	2	3	4	<i>i</i>		B1	B1	B2	K2	1	B1	0	0	1	0	2	B1	0	0	1	0	3	B2	1	1	0	1	4	K2	0	0	1	0
	<i>j</i>	1	2	3	4																																	
<i>i</i>		B1	B1	B2	K2																																	
1	B1	0	0	1	0																																	
2	B1	0	0	1	0																																	
3	B2	1	1	0	1																																	
4	K2	0	0	1	0																																	
2		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><i>j</i></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <th><i>i</i></th> <td></td> <td>B1</td> <td>B1</td> <td>B2</td> <td>K2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>B1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>B2</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>K2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		<i>j</i>	1	2	3	4	<i>i</i>		B1	B1	B2	K2	1	B1	0	1	0	0	2	B1	1	0	1	0	3	B2	0	1	0	1	4	K2	0	0	1	0
	<i>j</i>	1	2	3	4																																	
<i>i</i>		B1	B1	B2	K2																																	
1	B1	0	1	0	0																																	
2	B1	1	0	1	0																																	
3	B2	0	1	0	1																																	
4	K2	0	0	1	0																																	
3		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><i>j</i></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <th><i>i</i></th> <td></td> <td>B1</td> <td>B1</td> <td>B2</td> <td>K2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>B1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>B2</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>K2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		<i>j</i>	1	2	3	4	<i>i</i>		B1	B1	B2	K2	1	B1	0	1	1	0	2	B1	1	0	0	0	3	B2	1	0	0	1	4	K2	0	0	1	0
	<i>j</i>	1	2	3	4																																	
<i>i</i>		B1	B1	B2	K2																																	
1	B1	0	1	1	0																																	
2	B1	1	0	0	0																																	
3	B2	1	0	0	1																																	
4	K2	0	0	1	0																																	
4		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><i>j</i></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <th><i>i</i></th> <td></td> <td>B1</td> <td>B1</td> <td>B2</td> <td>K2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>B2</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>K2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		<i>j</i>	1	2	3	4	<i>i</i>		B1	B1	B2	K2	1	B1	0	0	1	0	2	B1	0	0	0	0	3	B2	1	0	0	1	4	K2	0	0	1	0
	<i>j</i>	1	2	3	4																																	
<i>i</i>		B1	B1	B2	K2																																	
1	B1	0	0	1	0																																	
2	B1	0	0	0	0																																	
3	B2	1	0	0	1																																	
4	K2	0	0	1	0																																	
5		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><i>j</i></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <th><i>i</i></th> <td></td> <td>B1</td> <td>B1</td> <td>B2</td> <td>K2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>B2</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>K2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		<i>j</i>	1	2	3	4	<i>i</i>		B1	B1	B2	K2	1	B1	0	0	0	0	2	B1	0	0	1	0	3	B2	0	1	0	1	4	K2	0	0	1	0
	<i>j</i>	1	2	3	4																																	
<i>i</i>		B1	B1	B2	K2																																	
1	B1	0	0	0	0																																	
2	B1	0	0	1	0																																	
3	B2	0	1	0	1																																	
4	K2	0	0	1	0																																	
6		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><i>j</i></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <th><i>i</i></th> <td></td> <td>B1</td> <td>B1</td> <td>B2</td> <td>K2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>B1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>B2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>K2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		<i>j</i>	1	2	3	4	<i>i</i>		B1	B1	B2	K2	1	B1	0	1	0	0	2	B1	1	0	0	0	3	B2	0	0	0	1	4	K2	0	0	1	0
	<i>j</i>	1	2	3	4																																	
<i>i</i>		B1	B1	B2	K2																																	
1	B1	0	1	0	0																																	
2	B1	1	0	0	0																																	
3	B2	0	0	0	1																																	
4	K2	0	0	1	0																																	
7		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><i>j</i></th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <th><i>i</i></th> <td></td> <td>B1</td> <td>B1</td> <td>B2</td> <td>K2</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>B1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>B2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>K2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>		<i>j</i>	1	2	3	4	<i>i</i>		B1	B1	B2	K2	1	B1	0	0	0	0	2	B1	0	0	0	0	3	B2	0	0	0	1	4	K2	0	0	1	0
	<i>j</i>	1	2	3	4																																	
<i>i</i>		B1	B1	B2	K2																																	
1	B1	0	0	0	0																																	
2	B1	0	0	0	0																																	
3	B2	0	0	0	1																																	
4	K2	0	0	1	0																																	

Рис. 3. Все возможные варианты разрывов химических связей между внутренними группами винилциклопропана и соответствующие матрицы смежности.

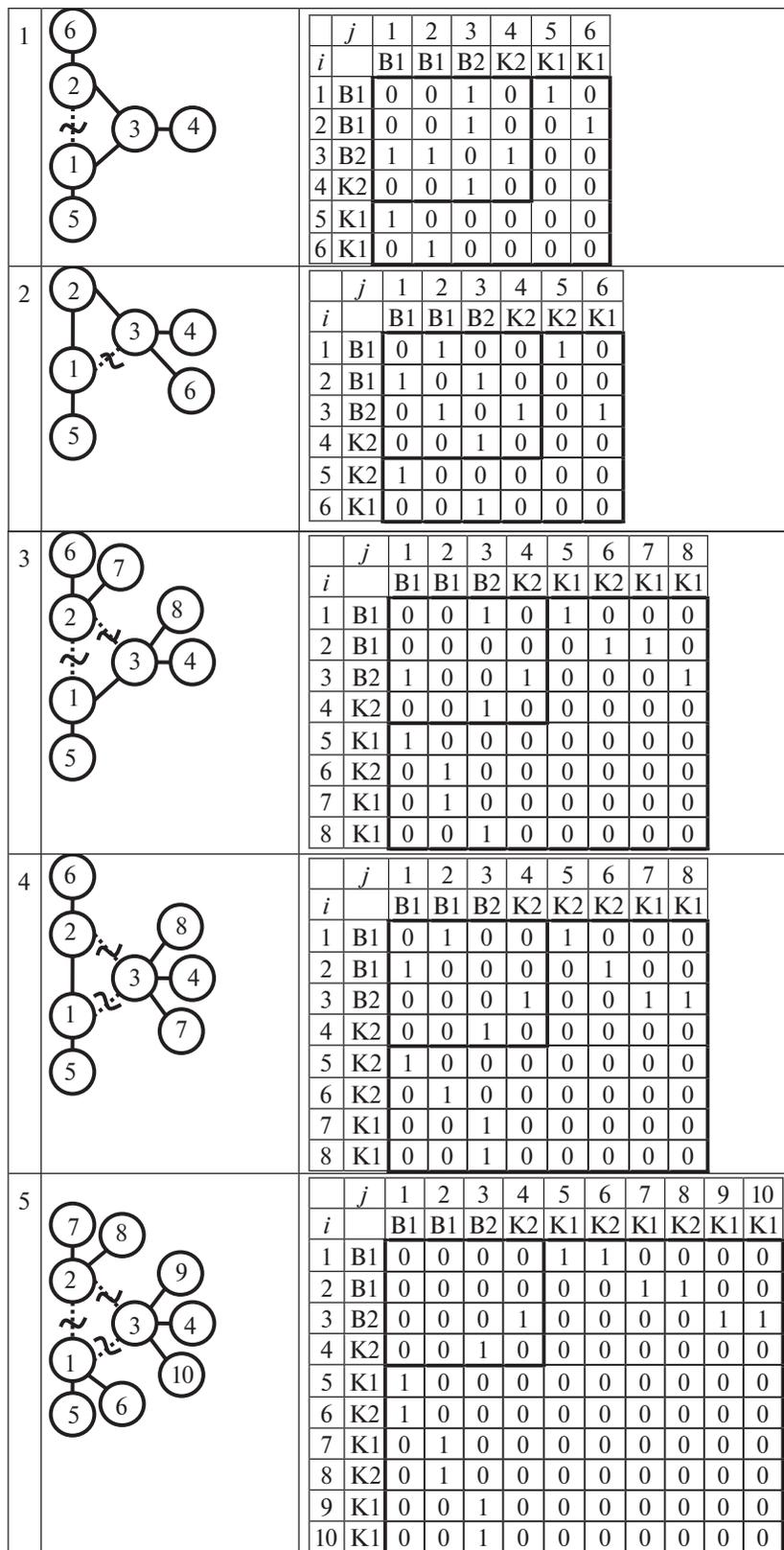
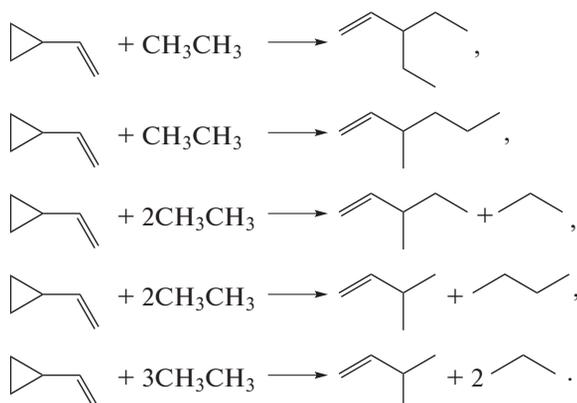


Рис. 4. Присоединение концевых групп и соответствующие расширенные матрицы смежности.

Граф	B1K1K2				B1K1K2				B2K2K1K1							
	<i>i</i>	<i>j</i>	1	5	6	<i>i</i>	<i>j</i>	2	7	8	<i>i</i>	<i>j</i>	3	4	9	10
	1	B1	0	1	1	1	B1	0	1	1	1	B2	0	1	1	1
	5	K1	1	0	0	7	K1	1	0	0	4	K2	1	0	0	0
	6	K2	1	0	0	8	K2	1	0	0	9	K1	1	0	0	0
											10	K1	1	0	0	0

Рис. 5. Выделение независимых подматриц из матрицы смежности 5 рис. 4.

ных ГДР, т.е. программа определяет соединения и их названия, используя соответствующую базу данных [16]:



Если соединение отсутствует в базе данных, то она пополняется информацией о названии, химическом и групповом составе соединения, энтальпии образования, а также об абсолютной энтальпии, рассчитанной квантово-химически с помощью нескольких уровней теории, по умолчанию – B3LYP/6-31G(d), M06-2X/aug-cc-pVTZ, G3 и G4. Для всех термохимических уравнений полного набора ГДР рассчитывается тепловой эффект, который служит первичной термохимической информацией для более глубокого анализа и выявления взаимосвязи “строение–свойство”.

В частности, в пяти ГДР для винилциклопропана использованы восемь углеводородов, для пяти из которых в табл. 1 представлена известная из литературы информация о газофазных стандартных энтальпиях образования ($\Delta_f H^\circ$) – этана, пропана, бутана, 3-метилбутена-1 и винилциклопропана [21]. Причем для последнего соединения приведены два различающихся значения: 127 [22] и 131.2 ± 1.4 кДж/моль [23]. Ввиду нехватки необходимых данных, проверить достоверность этих значений можно только с использованием ГДР (4) и (5) с помощью тепловых эффектов этих реакций, рассчитанных композитными методами G3 [24] и G4 [25] (табл. 2). Все расчеты проведены

с использованием программного пакета Gaussian-09 [26]. Две независимые оценки дают согласующиеся результаты, свидетельствующие о большей надежности экспериментального значения $\Delta_f H^\circ$ винилциклопропана, полученного авторами [22]. Таким образом, развиваемый нами подход позволяет обоснованно отсеивать ошибочные и недостоверные данные по термохимическим свойствам органических соединений. Более того, информации, приведенной в табл. 1 и 2, достаточно для надежной оценки энтальпии образования трех оставшихся алкенов. Используя найденную нами энтальпию образования винилциклопропана и тепловые эффекты ГДР (1–3), мы рассчитали отсутствующие в [21] величины (табл. 1). Отметим, что два композитных метода дают практически совпадающие результаты.

Еще одно достоинство полного набора ГДР – возможность анализа невалентных эффектов строения органических соединений. В структуре винилциклопропана присутствует напряженный трехчленный цикл, поэтому тепловые эффекты ГДР сильно отличаются от нуля и служат надежной оценкой (с обратным знаком) величины энергии напряжения цикла RSE. Из табл. 2 видно, что тепловые эффекты всех ГДР полного набора согласуются друг с другом, что позволяет с высокой степенью достоверности оценить энергию напряжения цикла в винилциклопропане. Следует учесть, что тепловые эффекты ГДР могут бытьотягощены минорными эффектами строения (*gauche*-, водородная связь и т.д.), подробно проанализированными в недавних работах [27, 28]. В случае винилциклопропана таким минорным является эффект малых молекул, проявляющийся в линейной зависимости теплового эффекта от числа молекул этана в ГДР. По-видимому, этот эффект обусловлен вычислительными проблемами на квантовой химии, предположительно, частичной размерной несогласованностью используемых методов. В практических оценках эффект малых молекул может быть легко учтен с помощью линейного корреляционного анализа, результат представлен в табл. 2.

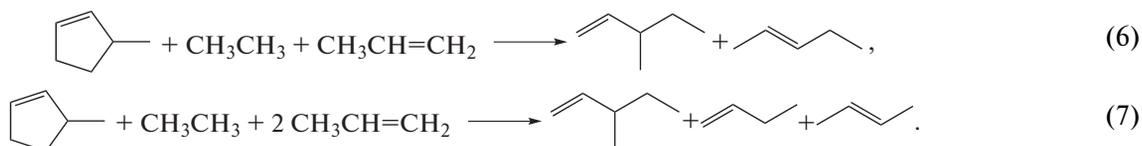
Таблица 1. Абсолютные энтальпии соединений (Хартри), рассчитанные композитными методами G3 и G4 и стандартные энтальпии образования (кДж/моль)

Соединение	H_{298}° (G3)	H_{298}° (G4)	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$	Примечание
Винилциклопропан	-195.096133	-195.132641	128.8 (G3) 127.1 (G4)	Среднее по ГДР (4) и (5)
Этан	-79.718910	-79.733661	-84.0	[21]
Пропан	-118.988316	-119.010256	-104.7	[21]
Бутан	-158.257936	-158.287099	-125.6	[21]
3-Метилбутен-1	-196.318720	-196.354936	-25.5	[21]
3-Метилпентен-1	-235.588738	-235.632153	-47.6	ГДР (3)
3-Метилгексен-1	-274.858479	-274.909094	-69.2	ГДР (2)
3-Этилпентен-1	-274.858699	-274.909336	-69.8	ГДР (1)
3-Метил-циклопентен-1	-234.402997	-234.445859	9.67; 7.36; 8.0	[21]
Пропен	-117.777073	-117.798805	20.41	[21]
Бутен-1	-157.046169	-157.075059	-0.63	[21]
Бутен-2	-157.050305	-157.079280	-10.8	[21]
Пентен-2	-196.319555	-196.355694	-32.1	[21]

Наконец, следует отметить еще один полезный практический аспект использования полных наборов ГДР в термохимическом анализе. Энтальпии образования восьми органических соединений – участников ГДР (1–5) – образуют посредством энтальпии образования и энергии напряжения цикла винилциклопропана внутренне согласованный блок термохимической информации. Такие же согласованные блоки в форме полных наборов ГДР могут быть получены для других органических соединений, при этом любые два блока могут иметь одинаковые элементы – органические соединения, являющиеся реагентом или продуктом гомодесмических реакций в обоих блоках. Таким образом, совместный термохимический анализ двух и более полных наборов ГДР позволяет еще более повысить надежность термохимических оценок и выстроить термохимическую картину широкого набора органических соединений по блочному типу подобно популярной

игре-развлечению PUZZLE. Блочный анализ термохимии органических соединений во многом аналогичен развиваемой концепции активных термохимических таблиц [15]. Рассмотрим в качестве иллюстрации один из продуктов ГДР (3) – 3-метилпентен-1. Это соединение – продукт декомпозиции винилциклопропана по методике, изложенной выше, – содержит в своем составе комбинацию внутренних групп B_1B_2 (рис. 1). Соответственно полные наборы ГДР для широкого круга органических соединений будут включать в себя 3-метилпентен-1, если эти соединения содержат фрагмент, приведенный на рис. 6. Там же представлены примеры таких соединений.

Например, в работе [27] приведен полный набор ГДР для 3-метил-циклопентена-1, две реакции из этого набора включают 3-метилпентен-1 в качестве реперного соединения:



Стандартные энтальпийные величины указанных в (6) и (7) соединений приведены в табл. 1. Для энтальпии образования 3-метил-циклопентена-1 приведены три значения из базы данных [21], для дальнейших расчетов использована средняя величина 8.3 кДж/моль. С использованием данных композитных расчетов методами G3 и G4 и приведенных уравнений мы получаем четы-

ре независимых оценки энтальпии образования 3-метилпентена-1 (-47.8 ± 0.3 кДж/моль), которые прекрасно согласуются друг с другом и с расчетами для соединений винилциклопропанового блока (табл. 1). Очевидно, что совместный термохимический анализ системы взаимопересекающихся блоков – наборов органических соединений – позволяет выстроить внутренне согласо-

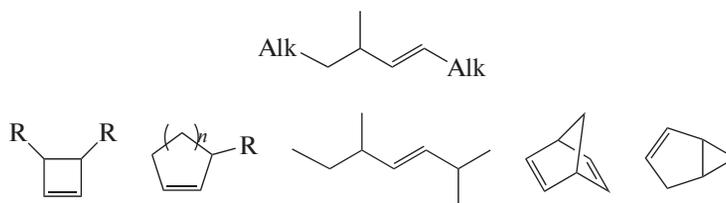


Рис. 6. Субструктура, содержащая внутренние группы B_1B_2 , и примеры соединений, при декомпозиции которых алгоритм DFS будет генерировать данную субструктуру.

ванную термохимическую картину для широкого круга органических соединений самых различных классов.

В результате выполненной работы усовершенствована методика теоретико-графового подхода к конструированию гомодесмотических реакций благодаря использованию Depth-First Search метода анализа матриц смежности. Применение алгоритма DFS к гомодесмотическому анализу органических соединений дает возможность простого, алгоритмизированного построения полных наборов гомодесмотических реакций. Новая методика проиллюстрирована на примере формирования полного набора ГДР винилциклопропана, для которого определена энергия напряжения цикла (114.1 ± 0.6 кДж/моль, G4), а также рассчитаны энтальпии образования винилциклопропана и ряда референсных соединений, образующие внутренне (в изученном наборе) и внешне (с надежными литературными данными) согласованный массив термохимической информации. В совокупности с квантово-химическими оценками энтальпийных характеристик разработанный алгоритм служит универсальным теоретическим методом расчета и прогнозирования термохимических свойств химических соединений, который дает возможность надежного определения тепловых эффектов химических реакций, энтальпий образования, энергетических эффектов строения молекул, что, помимо фундаментальных представлений, может быть использовано при разра-

ботке технологических регламентов и осознанного управления практически важными химическими процессами.

Все квантово-химические вычисления проводили на оборудовании центра коллективного пользования "Химия" Уфимского Института химии УФИЦ РАН и РЦКП "Агидель" УФИЦ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-07-00584 А, а также в рамках государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН АААА-А20-120012090030-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hehre W.J., Ditchfield R., Radom L., Pople J.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 16. P. 4796.
2. A Hierarchy of Homodesmotic Reactions for Thermochemistry (S.E. Wheeler, K.N. Houk, P. v. R. Schleyer, W.D. Allen) Modern Electronic Structure Theory, Part 1 // D. Varkony // World Scientific. 1995. P. 1462. <https://doi.org/10.1021/ja805843n>
3. *Хурсан С.Л.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 481. *Khursan S.L.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2002. V. 76. № 3. P. 405.
4. *Khursan S.L.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. Suppl. 1. P. S34.
5. *Шайхлисламов Д.С., Талипов М.Р., Хурсан С.Л.* // Журн. физ. химии. 2007. V. 81. № 2. P. 293. *Shaikh-lislamov D.S., Talipov M.R., Khursan S.L.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2007. V. 81. № 2. P. 235. <https://doi.org/10.1134/S003602440702015X>
6. *Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N., Moiseeva N.F.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 6. P. 933. <https://doi.org/10.1134/S0036024408060113>
7. *Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N., Suntsova M.A.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 31. P. 6835. <https://doi.org/10.1021/jp404484q>
8. *Bachrach S.M.* // J. Chem. Educ. 1990. V. 67. № 11. P. 907. <https://doi.org/10.1021/ed067p907>
9. *Dudev T., Lim C.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 18. P. 4450.
10. *Fishtik I.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 7. P. 1854. <https://doi.org/10.1021/jp211795s>
11. *Vijaya P., Tadea M.O., Fishtik I., Dattab R.* // Computers and Chemical Engineering. 2013. № 49. P. 85.

Таблица 2. Тепловые эффекты гомодесмотических реакций (кДж/моль), рассчитанные комpositными методами G3 и G4

ГДР	G3	G4
1	-114.6	-113.0
2	-114.0	-112.4
3	-113.2	-111.4
4	-112.1	-110.5
5	-111.6	-109.8
RSE*	115.6 ± 0.6	114.1 ± 0.6

* Энергия напряжения цикла (RSE) рассчитана с учетом эффекта малых молекул (см. текст).

12. Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Спивак С.И. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 569. <https://doi.org/10.1134/S0036024416030201>
<https://doi.org/10.7868/S0044453716030201>
13. Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Спивак С.И. // Докл. АН. 2017. Т. 474. № 4. С. 454. <https://doi.org/10.1134/S0012501617060033>
<https://doi.org/10.7868/S0869565217040120>
14. Ruscic B., Pinzon R.E., Morton M.L. et al. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 9979.
15. Зиганишина Ф.Т., Ахметьянова А.И., Исмагилова А.С. и др. // Системы управления и информационные технологии. 2018. № 4(74). С. 72.
16. Зиганишина Ф.Т., Исмагилова А.С., Ахметьянова А.И. и др. // Там же. 2019. № 4(78). С. 10.
17. Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И., Хурсан С.Л. Конструирование гомодесмических реакций и расчет энтальпии образования органических соединений: Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2015617060. 29.06.2015.
18. Ахмеров А.А., Исмагилова А.С., Спивак С.И., Хурсан С.Л. Энергетические характеристики органических соединений: Свидетельство о гос. регистрации базы данных № 2015621003. 01.07.2015.
19. Кормен Т.Х., Лейзерсон Ч.И., Ривест Р.Л., Штайн К. Алгоритмы: построение и анализ. 3-е изд. Издательский дом "Вильямс", 2013. 1328 с. ISBN 978-5-8459-1794-2 (рус.). ISBN 978-0-2620-3384-8 (англ.). Cormen T.H., Leiserson C.E., Rivest R.L., Stein C. Introduction to Algorithms. Third Edition. The MIT Press. 2009. 1313 p. ISBN 978-0-2620-3384-8
20. Бенсон С.У. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с. Benson S.W. Thermochemical Kinetics. New York: Wiley, 1968.
21. Afeefy H.Y., Liebman J.F., Stein S.E. "Neutral Thermochemical Data" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Ed. by P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (retrieved September 1, 2020).
22. Roth W.R., Adamczak O., Breuckmann R. et al. // Chem. Ber. 1991. V. 124. P. 2499.
23. Лебедева Н.Д., Гутнер Н.М., Назарова Л.Ф. // Термодинамика органических соединений, Межвузовский сборник, ГГУ им. Н.И. Лобачевского / Под ред. И.Б. Рабиновича. 1977. Вып. 6. С. 26.
24. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7764.
25. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. // Ibid. 2007. V. 126. P. 84.
26. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin, Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian 09, Revision C.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
27. Akhmetshina E.S., Khursan S.L. // Thermochim. Acta. 2020. V. 685. P. 178541. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178541>
28. Ахметшина Е.С., Хурсан С.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 1. С. 76. Akhmetshina E.S., Khursan S.L. // Russ. Chem. Bulletin. 2020. V. 69. № 1. P. 76. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2725-7>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.55,544.552

ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО
СПЕКАНИЯ КОВАЛЕНТНО СШИТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2021 г. Е. В. Сулова^{а,*}, В. В. Епишев^а, С. В. Максимов^а, К. И. Маслаков^а,
О. Я. Исайкина^а, С. В. Савилов^а

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

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

Поступила в редакцию 09.09.2020 г.

После доработки 13.11.2020 г.

Принята к публикации 17.11.2020 г.

Ковалентно сшитые 3D-структуры углеродных нанотрубок (УНТ), а также УНТ с малослойными графеновыми фрагментами (МГФ) получены при гидролизе 3-аминопропилтриэтоксисилана в присутствии окисленных УНТ и/или МГФ. Полученные образцы консолидированы в нерассыпающиеся таблетки искровым плазменным спеканием при 1100°C и 30 МПа. При этом происходило элиминирование кислородсодержащих групп, а частицы МГФ превращались в смесь графеновых листов и луковичных углеродных наноструктур. Полученные консолидаты УНТ и смеси УНТ с МГФ имели плотности 0.85 и 0.81 г см⁻³, проводимость 42 и 57 См м⁻¹ соответственно. Показано, что консолидированные образцы могут быть окислены парами азотной кислоты без нарушения их 3D-структуры. С увеличением времени окислительной обработки с 3 до 6 ч содержание кислорода возрастало с 8.4 до 15.3 ат. % для 3D-сшитых структур УНТ и с 14.0 до 16.1 ат. % для 3D-сшитых структур УНТ с МГФ.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, углеродные наноструктуры, углеродные нанотрубки, луковичные углеродные наноструктуры, окисление в газовой фазе, ковалентная связь, механизм, 3D-каркасы

DOI: 10.31857/S0044453721070256

Большое разнообразие свойств и структур углеродных наноматериалов (УНМ) открывает широкие возможности их применения в самых различных устройствах и приложениях. В настоящее время УНМ используют в качестве катализаторов, носителей катализаторов, адсорбентов, электродов устройств хранения и накопления энергии, сенсоров, лубрикантов и т.д. [1]. Для их применения часто требуется компактизация или гранулирование. Для этого к УНМ добавляют связующие агенты [2] или ковалентно “сшивают” отдельные частицы [3]. Консолидированные образцы УНМ без связующих могут быть получены методом искрового плазменного спекания (ИП-спекание) [4–22].

Консолидация методом искрового плазменного спекания описана для графита [4, 5], графена [6], малослойных графеновых фрагментов (МГФ) [7, 8], фуллеренов C₆₀ [9, 10], одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) [11], двустенных УНТ [12], многостенных УНТ [13, 14], окисленных УНТ [15], углеродных нановолокон [16], композита графита с углеродными волокнами [17]. В зависимости от условий ИП-спекания УНМ консо-

лидируются с образованием жестких 3D-каркасов [13, 14, 18], либо происходит переход одной аллотропной модификации углерода в другую. Например, УНТ превращаются в графеновые листы при 2000–2400°C и 100 МПа [19, 20], в нанодиамазы при 1500°C и 80 МПа [21], фуллерен C₆₀ – в нанодиамазы при 1150°C и 50 МПа [8], МГФ – в луковичные углеродные структуры (ЛУС) при 1100°C и 30 МПа [8]. В то же время нанодиамазы превращаются в графит при 1200°C и 60 МПа [22].

Электропроводность ИП-спекенных УНТ, как правило, увеличивается [12, 23], а механические характеристики улучшаются [18, 24], что может быть связано с образованием новых С–С-связей между отдельными УНТ. Теоретические расчеты показали, что новые связи С–С могут образовываться при ИП-спекании, а гетероатомы в структуре УНТ способствуют этому [25]. Из прямой аналогии между процессами, происходящими при ИП-спекании, и воздействии облучения в колонне просвечивающего микроскопа, было сделано предположение, что две независимые УНТ объединяются за счет графеновых листов, формирующихся в процессе ИП-спекания [13,

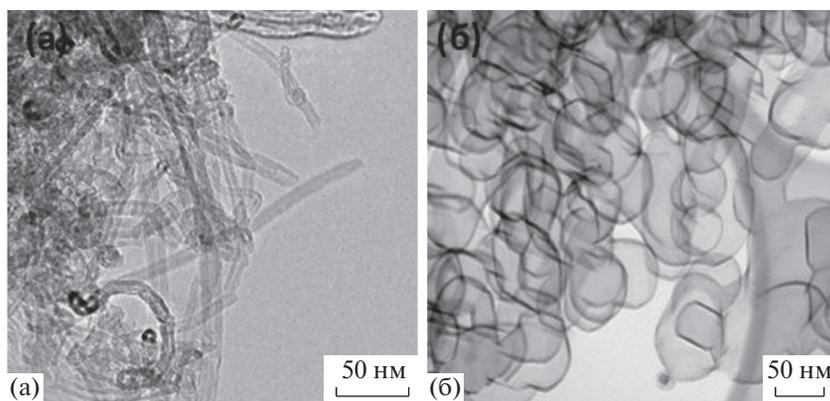


Рис. 1. Фотографии ПЭМ исходных УНТ (а) и МГФ (б).

19] и оплетающих трубки в общую структуру [13]. Однако позже было установлено, что эти процессы сильно зависят от условий ИП-спекания (T, P) и природы УНТ [15]. ИП-спекание ковалентно “сшитых” УНТ не описано в литературе. Однако такой подход может представлять интерес, так как является удобным методом получения компактизаторов (монолитов) УНМ, в которых между отдельными частицами уже созданы ковалентные связи, что может способствовать улучшению проводимости [26, 27].

Часто для практического применения необходимо модифицировать поверхность УНМ кислородсодержащими группами, чтобы обеспечить ее гидрофильность [28]. Окисление УНМ осуществляют в растворах азотной кислоты, пероксида водорода или O_3 , либо же в газовой фазе парами азотной кислоты, CO_2 , обработкой в кислородной плазме [28–31]. Окисление в газовой фазе может рассматриваться как практически более удобный метод, так как в этом случае не требуется стадии фильтрации, промывания и высушивания продуктов.

Цель настоящей работы – получение нерассыпающихся консолидированных методом искрового плазменного спекания образцов ковалентно “сшитых” УНТ и углерод-углеродного композита УНТ и МГФ с последующей модификацией их поверхностей кислородсодержащими группами в газовой фазе и исследование их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали УНТ и МГФ производства ООО “Глобал СО” (Россия). УНТ с внешним диаметром ~ 10 нм состояли из 10–15 углеродных слоев (рис. 1а). Частицы МГФ, получение и физико-химические характеристики которых неоднократно описаны в [7, 32, 33], представляли собой графитоподобные частицы диаметром 50–

100 нм, содержащие 10–15 графеновых слоев (рис. 1б).

Для получения ковалентно связанных УНТ использовали методику, приведенную в [3]. УНТ и МГФ предварительно окисляли раствором азотной кислоты (“х.ч.”, “Реахим”) при кипячении в течение 4 ч с последующим фильтрованием осадка и промыванием дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывных вод. К 50 г окисленных УНТ в 250 мл спирта прибавляли 24 мл 3-аминопропилтриэтоксисилана $H_2NC_3H_6Si(OEt)_3$ (“х.ч.”) и 12 мл муравьиной кислоты для поддержания рН среды в интервале 4–4.5. Реакционную смесь перемешивали при $60^\circ C$ в атмосфере Ag в течение 24 ч. Продукт промывали дистиллированной водой и сушили при $60^\circ C$ в течение 8 ч. Образец обозначен УНТ_УНТ. Для получения ковалентно “сшитых” УНТ с МГФ к 50 г полученного продукта УНТ_УНТ, диспергированного в растворе N,N -диметилацетамида, добавляли 50 г окисленных МГФ в диметилформамиде. Смесь обрабатывали ультразвуком при охлаждении в течение 1 ч. Остатки дисперсионной среды удаляли фильтрованием полученного материала, который сушили при $135^\circ C$ в течение 8 ч. Образец обозначен УНТ_МГФ.

ИП-спекание осуществляли в установке Labox-625 (Sinterland, Japan) в течение 5 мин при $1100^\circ C$ и аксиальном давлении 30 МПа [8]. Спекание проводили в листах граффлекса толщиной 15 мм, который потом отслаивали с поверхности образцов. Скорость нагрева составила $100 K \text{ мин}^{-1}$. Спеченные образцы обозначены УНТ_УНТ_ИПС и УНТ_МГФ_ИПС.

Окисление ИП-спекенных образцов осуществляли парами азотной кислоты согласно методике [8, 31]. Для этого спеченные таблетки УНТ_УНТ_ИПС и УНТ_МГФ_ИПС в сухом открытом бюксе помещали внутрь круглодонной колбы. Колбу частично заполняли азотной кислотой (“Химмед”, $\sim 70\%$, плотность 1.4 г см^{-3} , чи-

Таблица 1. Условия получения образцов (τ – продолжительность окисления в газовой фазе)

Образец	Методика получения	τ , ч
УНТ_УНТ	1) окисление УНТ раствором HNO_3 , 2) окисленные УНТ + $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OEt})_3 + \text{HCO}_2\text{H}$ (Ar, 60°C, 24 ч)	–
УНТ_УНТ_ИПС	ИП-спекание (1100°C, 30 МПа) образца УНТ_УНТ	–
УНТ_УНТ_ИПС_3	окисление УНТ_УНТ_ИПС парами азотной кислоты	3
УНТ_УНТ_ИПС_6	»	6
УНТ_МГФ	1) окисление УНТ и МГФ раствором HNO_3 , 2) окисленные УНТ + $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OEt})_3 + \text{HCO}_2\text{H}$ (Ar, 60°C, 24 ч), 3) УНТ_УНТ в $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ + окисленные МГФ в $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$.	–
УНТ_МГФ_ИПС	ИП-спекание (1100°C, 30 МПа) образца УНТ_МГФ	–
УНТ_МГФ_ИПС_3	окисление УНТ_МГФ_ИПС парами азотной кислоты	3
УНТ_МГФ_ИПС_6	»	6

стота 99.999%) таким образом, чтобы она не попала в бюкс и кипятили с прямым холодильником. Окисляемые таблетки при этом оказывались в парах кипящей при 122°C кислоты, которые состояли из смеси HNO_3 , O_2 , H_2O и оксидов азота [31]. В процессе окисления конденсат собирали в специальном приемнике. Окисление осуществляли в течение 3 и 6 ч. Условия получения всех образцов и их обозначения приведены в табл. 1.

Морфологию УНМ определяли методом сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии на приборах “JEOL JSM-6390LA” при ускоряющем напряжении 20–25 кВ и “JEOL 2100F/Cs” (“JEOL Ltd”, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ соответственно.

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) использовали для определения состава поверхности образцов. Спектры регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical”, Великобритания) с использованием монохроматического AlK_α -излучения (1486.7 эВ). Обзорные РФЭ-спектры получали при энергии пропускания анализатора, равной 160 эВ, и шаге 1 эВ, а спектры высокого разрешения – с энергией пропускания 40 эВ и шагом 0.1 эВ.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на УФ-спектрометре “LabRamHR800 UV” (“HoribaJobinYvon”, Япония) с использованием возбуждения 5 МВт аргонового лазера с длиной волны 514.5 нм, и объектива 50x Olympus. Для каждого образца КР-спектр получали как минимум в пяти точках и усредняли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Функционализацию поверхности УНТ различными группами, как правило, осуществляют после их окисления, так как в этом случае центрами химических реакций служат карбоксильные группы [34]. В настоящей работе ковалентные

связи между отдельными УНТ формировались за счет взаимодействия поверхностных карбоксильных групп с продуктами гидролиза 3-аминопропилтриэтоксисилана (рис. 2). Гидролиз 3-аминопропилтриэтоксисилана катализирует кислая среда, в результате чего этоксогруппы превращаются в гидроксильные и мгновенно конденсируются с образованием поликремниевых производных [35] (рис. 2а). Параллельно карбоксильные группы на поверхности УНТ вступают в реакцию конденсации с ОН-группами поликремниевых производных, в результате чего отдельные УНТ оказываются ковалентно “сшиты” между собой связями (УНТ)С–О–Si–О–С(УНТ) (рис. 2б). Одновременно возможно электростатическое взаимодействие кислых карбоксильных групп с RNH_3^+ [3, 34, 36].

Изображения СЭМ и ПЭМ ковалентно “сшитых” материалов до и после ИП-спекания представлены на рис. 3. Отдельные УНТ ясно различимы на всех микрофотографиях СЭМ (рис. 3а, в, д, ж). Образцы УНТ_УНТ и УНТ_МГФ покрыты оболочками гидролизованного $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OEt})_3$ (рис. 3а–3г), которые исчезали после ИП-спекания (рис. 3д–3е). Все УНТ на всех стадиях сохраняли свою тубулярную структуру (рис. 3е). В случае ковалентных “сшивков” между УНТ и МГФ после ИП-спекания в образце УНТ_МГФ_ИПС появились графеновые листы (рис. 3з) и ЛУС (рис. 4).

Вследствие формирования плазмы и высоких температур происходило элиминирование кислородсодержащих групп, что ранее неоднократно наблюдали при ИП-спекании различных УНМ: оксида графена [6], карбоксилированных УНТ [15] или электрохимически эксфолированного графита [4]. Согласно данным РФЭС, кремний в составе образцов УНТ_УНТ_ИПС и УНТ_МГФ_ИПС находился в виде оксида SiO_2 , а связи С–О–Si исчезли (табл. 2).

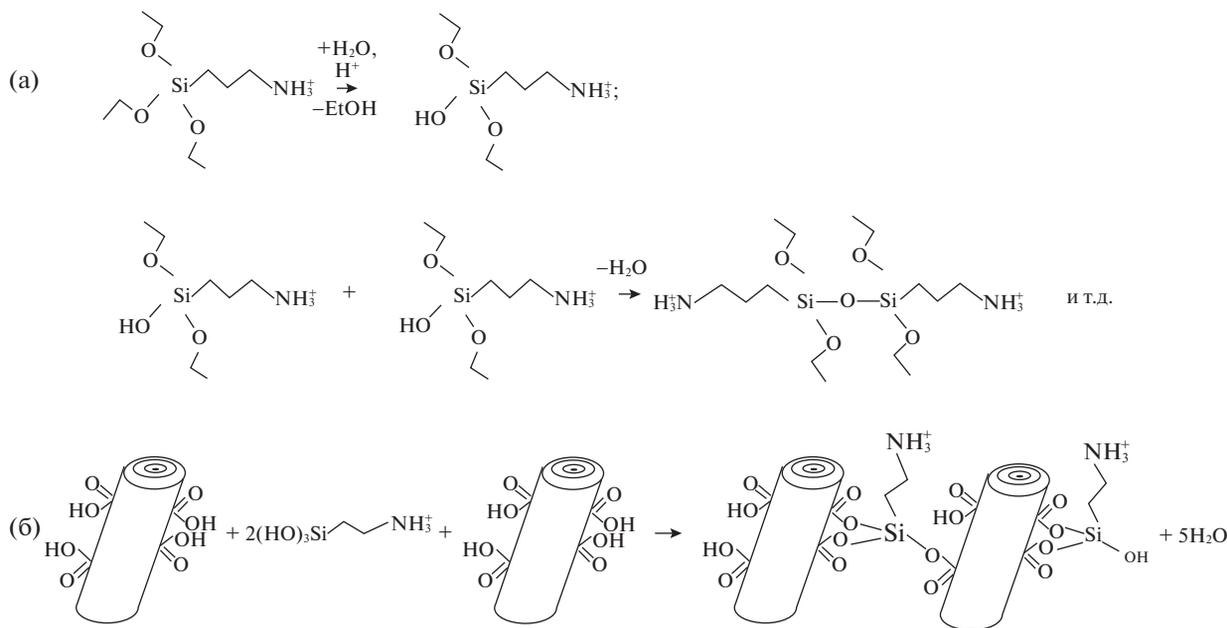


Рис. 2. Схема гидролиза и конденсации кремниевых производных (а) и одновременного образования ковалентных мостиков С-О-Si-O-С между окисленными УНТ и гидролизованным 3-аминопропилтриэтоксисилоном (б).

При ИП-спекании возрастает доля sp^2 -гибридизованных атомов углерода (табл. 2), что свидетельствует о совершенствовании графитовой структуры УНТ [13].

В КР-спектрах УНМ присутствуют, как правило, несколько линий. Линия D (1360 см^{-1}) соответствует радиальной дыхательной моде A_{1g} ароматического кольца C_6 графеновой плоскости, в которой сопряжены sp^2 -гибридизованные атомы углерода. Эта мода резонансно возбуждается при оптических переходах π -электронов в соответствующих графеновых кластерах. Линия G (1581 см^{-1}) соответствует E_{2g} валентным колебаниям ароматического C_6 кольца [37]. Увеличение отно-

шения интенсивностей I_D/I_G , как правило, свидетельствует об увеличении дефектности и разупорядочении углеродной структуры [38]. Кроме линий D и G для УНМ характерна линия $2D$ (2700 см^{-1}), являющаяся обертоном D -линии [39].

После ИП-спекания УНТ_УНТ отношение I_D/I_G уменьшилось до 0.23 по сравнению с исходными УНТ ($I_D/I_G = 0.87$), кроме того, появились обертоны $D + G$ (2960 см^{-1}) и $2G$ ($\sim 3200\text{ см}^{-1}$) (рис. 5а). Ширина линий D и G на полувысоте стала меньше, что свидетельствует о совершенствовании графитовой структуры и возможном “залечивании” дефектов, что ранее неоднократно наблюдали при ИП-спекании многостенных

Таблица 2. Энергии связи (E_B) и атомные доли (ат. %) компонентов в РФЭ-спектрах высокого разрешения ковалентно “сшитых” УНТ и УНТ с МГФ до и после ИП-спекания

Спектр	E_B , эВ	Доли, ат. %				Тип связи
		УНТ_УНТ	УНТ_УНТ_ИПС	УНТ_МГФ	УНТ_МГФ_ИПС	
O1s	530.9–533.9	7.7	2.6	6.2	3.0	O^- , $O=C$, $O-C=O$ $OH-C$, $O-Si$
C1s	284.4–284.4	78.9	94.3	85.8	93.3	$C-C$ (sp^2)
	285.1–285.4	4.2	—	1.7	—	$C-C$ (sp^3)
	286.5–288.9	6.5	2.3	4.7	2.8	$C-O$, $C=O$, $O-C-O$, $O=C-O$
N1s	398.3–407.0	1.8	0.3	1.1	0.5	$C=N-C$, NR_3 , $N\equiv C$, NO_x
Si2p	102.6	0.9	—	0.5	—	$SiO_xC_yH_z$
	103.5	—	0.5	—	0.4	SiO_2

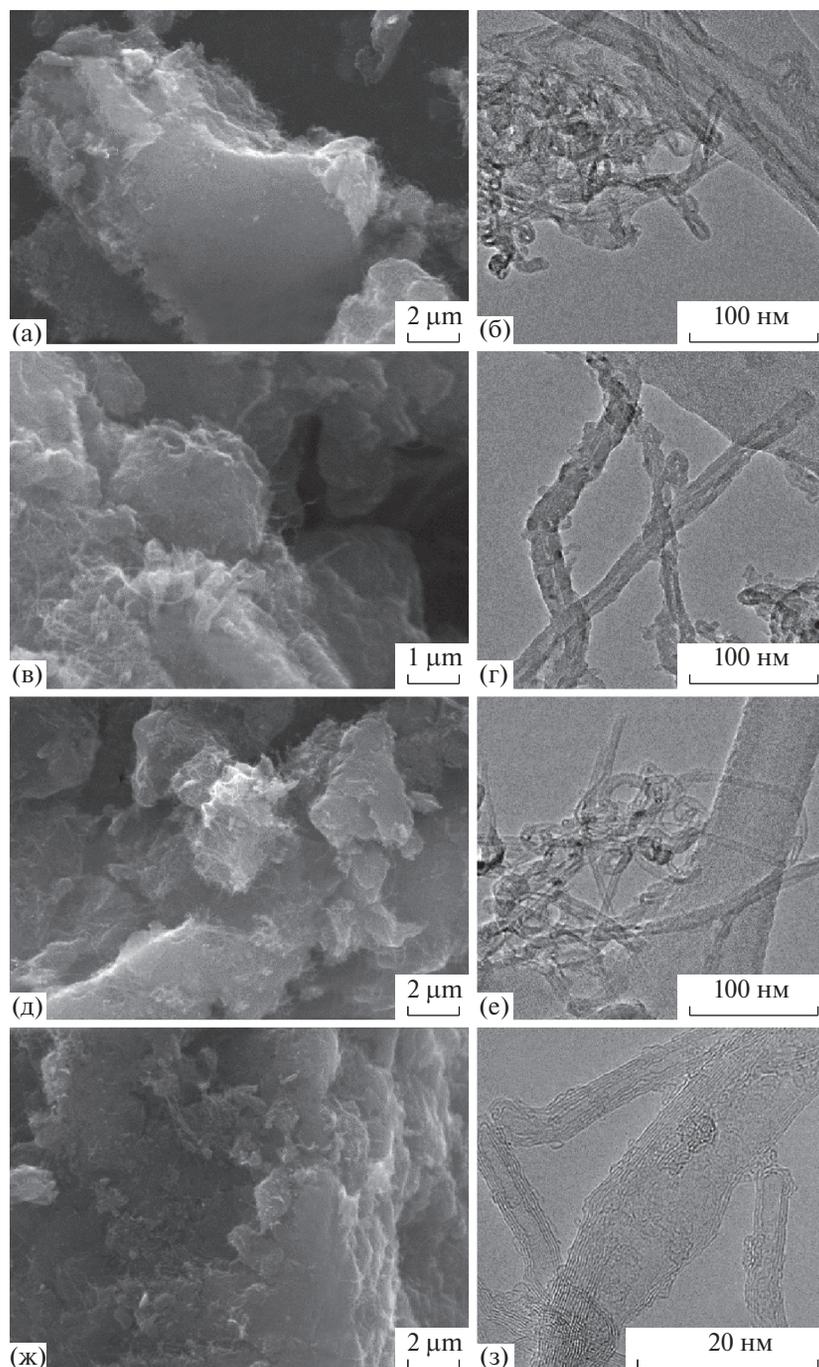


Рис. 3. Изображения СЭМ и ПЭМ УНТ_УНТ (а, б), УНТ_МГФ (в, г) и УНТ_УНТ_ИПС (д, е), УНТ_МГФ_ИПС (ж, з).

УНТ [12, 13]. Отношение I_D/I_G после ИП-спекания увеличилось от 0.56 для УНТ_МГФ до 0.95 для УНТ_МГФ_ИПС (рис. 5б). Вероятно, такой результат — следствие появления новой фазы ЛУС после ИП-спекания [8]. Отметим, что G -линия в спектрах наночастиц ЛУС смещается в область $1590\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, характерную для нанокластеров углерода [40, 41] или для “сворачивания” углеродных слоев [42].

Несмотря на то, что метод ИП-спекания подразумевает формирование образцов, плотность которых приближена к теоретической, при спекании УНТ_УНТ и УНТ_МГФ не удалось получить высокоплотных образцов. Полученные значения 0.85 и 0.81 г см^{-3} намного меньше, чем значения для консолидированных при различных параметрах ИП-спекания трубок, но превосходят плотность ИП-спекенных МГФ [8] (табл. 3). При

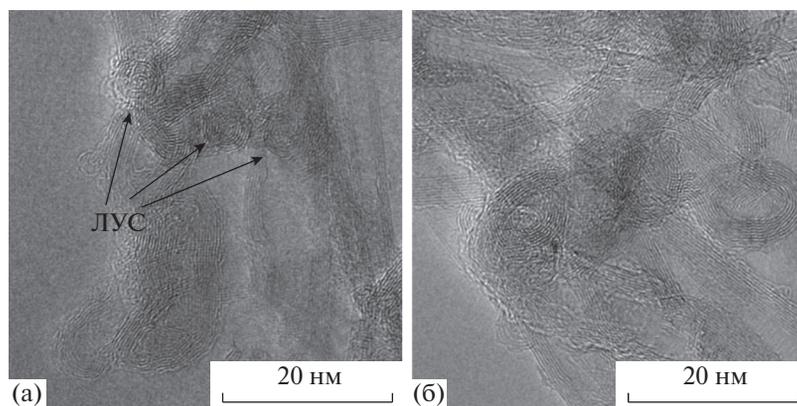


Рис. 4. Луковичные структуры углерода, содержащиеся в УНТ_МГФ_ИПС.

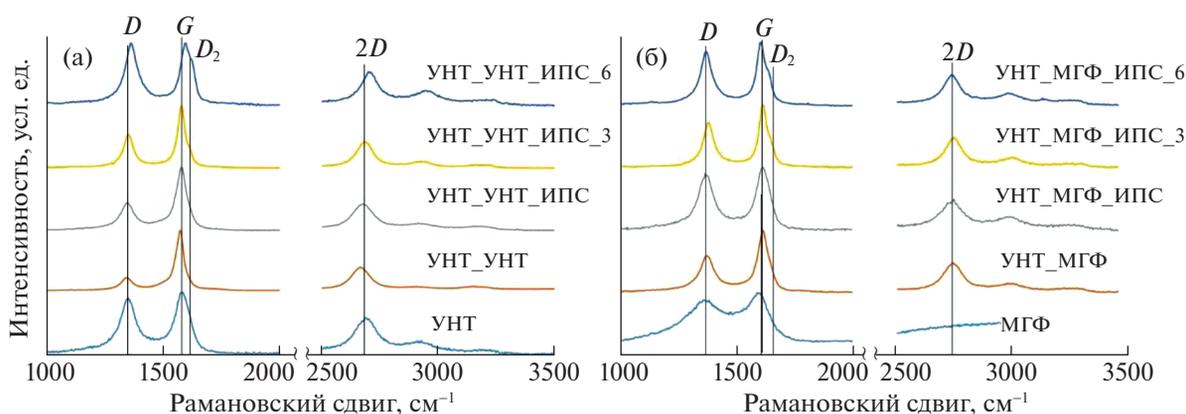


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния образцов ковалентно сшитых УНТ (а) и ковалентно сшитых УНТ и МГФ (б).

спекании (1100°C, 30 МПа) МГФ наблюдалось появление смеси фаз графена, ЛУС сферической и полигональной форм, что приводило к уменьшению объемной плотности образцов. При обработке УНТ плотность, как правило, возрастала с увеличением, как температуры, так и давления ИП-спекания. Образцы УНТ_УНТ_ИПС и УНТ_МГФ_ИПС имели промежуточное значение плотности между значениями для ИП-спеканных МГФ и УНТ.

После ИП-спекания электропроводность образцов УНМ достигает, как правило, высоких значений. Например, электропроводность двустенных УНТ (ИП-спекание при 1100°C, 100 МПа) составляет $1.65 \times 10^5 \text{ См м}^{-1}$ [12], а многостенных (ИП-спекание при 2000°C и 25 МПа) – $(3.3\text{--}5) \times 10^4 \text{ См см}^{-1}$ [23], при ИП-спекании (1200–1700, 30–100 МПа) УНТ с наночастицами Со удалось получить образцы с электропроводностями $(0.5\text{--}4.5) \times 10^3 \text{ См м}^{-1}$ [44]. Авторы [12, 23] связывали увеличение электропроводности с возникновением новых С–С-связей между отдельными УНТ. Однако электропроводность УНМ увели-

чивается и вследствие термической обработки [46, 25], и при прессовании [47, 26], и с увеличением плотности [48], поэтому факт увеличения электропроводности УНМ после ИП-спекания не может рассматриваться как прямое доказательство возникновения новых С–С-связей. Следуя этой логике, можно предположить, что изначально созданные ковалентные связи между отдельными УНТ будут способствовать увеличению электропроводности материалов.

Электропроводность образцов определяли в соответствии с методикой [44]. Для этого спекленные таблетки УНТ_УНТ_ИПС и УНТ_МГФ_ИПС зажимали между двумя медными электродами диаметром 2.2 мм. Сопротивление измеряли с использованием вольтметра V7-78/1 (АКИР, Россия). Электропроводности вычисляли с использованием измеренных значений сопротивления по формуле:

$$\sigma = L/RS,$$

где L – толщина образца, м; R – измеренное сопротивление, Ом; S – площадь контакта электро-

Таблица 3. Плотность (ρ) консолидированных образцов УНМ (T и P – условия ИП-спекания, МУНТ – Многостенные УНТ)

Образец	T , °C	P , МПа	ρ , г см ⁻³	Ссылка
УНТ_УНТ_ИПС	1100	30	0.85	Настоящая работа
УНТ_МГФ_ИПС	1100	30	0.81	»
УНТ (10–15 углеродных слоев)	1000	22	0.97	[13]
»	1300	22	1.39	»
»	1500	10	1.10	»
»	1500	16	1.37	»
»	1500	22	1.46	»
»	1800	22	1.60	»
МУНТ (20–30 нм диаметр)	2000	100	1.56	[20]
МУНТ	1100	40	1.95	[43]
МУНТ	1100	100	0.85	[44]
МУНТ	1700	50	2	[45]
МУНТ (30–40 нм диаметр)	2000	25	1.1	[23]
Графитовые чешуйки	1850	80	2.11	[5]
МГФ	1100	30	0.42	[8]

Таблица 4. Энергии связи (E_B) и атомные доли компонент в РФЭ-спектрах высокого разрешения окисленных в течение 3 и 6 ч образцов

Спектр	E_B , эВ	Доля, ат. %				Тип связи
		УНТ_УНТ_ИПС_3	УНТ_УНТ_ИПС_6	УНТ_МГФ_ИПС_3	УНТ_МГФ_ИПС_6	
O1s	531.1	2.5	3.4	3.8	5.9	$\underline{O}=\underline{C}-O$
	532.1	4.1	7.6	6.1	5.7	C, H–O–C, O–Si, O–N
	533.1	2.3	4.3	4.1	4.6	$O=\underline{C}-\underline{O}$
C1s	284.4–284.4	87.4	71.0	72.8	69.4	C–C (sp^2)
	285.1–285.4	0.4	6.5	6.3	6.8	C–C (sp^3)
	286.5–288.9	3.8	7.2	6.9	7.7	C–O, C=O, O–C–O, O=C–O

дов с анализируемым образцом, м². Для УНТ_УНТ_ИПС и УНТ_МГФ_ИПС значения электропроводности составили 42 и 57 См м⁻¹ соответственно.

Полученные значения существенно ниже 1.65×10^5 [12] и $(3.3-5) \times 10^4$ См·см⁻¹ [23], что обусловлено, вероятно, низкой плотностью образцов (табл. 3) и отсутствием связей между отдельными УНТ. Ковалентные связи C–O–Si–O–C были разрушены вследствие элиминирования кислорода при ИП-спекании (табл. 2), а предложенный подход оказался неэффективным.

Окисление спеченных таблеток УНТ_УНТ_ИПС и УНТ_МГФ_ИПС в газовой фазе не привело к растрескиванию или какой-либо другому разрушению этих таблеток, а сам метод может быть рекомендован для функционализации карбоксильными группами поверхности ИП-спекенных УНМ [8]. С увеличением времени окисления с 3

до 6 ч происходило увеличение содержания кислорода на поверхности УНТ_УНТ_ИПС с 8.4 до 15.3 ат. %, а на поверхности УНТ_МГФ_ИПС с 14.0 до 16.1 ат. %, что подтверждено методом РФЭС (табл. 4).

При деконволюции O1s РФЭ-спектров окисленных образцов [33], выделены три основных линии с энергиями 531.1, 532.1 и 533.1 эВ, соответствующих кислороду с двойной связью $\underline{O}=\underline{C}-O$ в карбоксильной группе, связям H–O–C, O–Si, O–N и кислороду с одинарной связью с углеродом $O=\underline{C}-\underline{O}$ в карбоксильной группе соответственно (табл. 4). При окислении УНТ_УНТ_ИПС происходит постепенное увеличение всех типов кислородсодержащих групп, в то время как при окислении УНТ_МГФ_ИПС увеличивается лишь концентрация карбоксильных групп (табл. 4). Одновременно с увеличением содержания кислорода в образце УНТ_УНТ_ИПС увеличивается

доля sp^3 -гибридизованных атомов углерода, которым соответствует энергия связи 285.1–285.4 эВ в $1s$ РФЭ-спектрах (табл. 4). Это происходит за счет увеличения доли краевых атомов углерода при окислении. В образце УНТ_МГФ_ИПС при увеличении времени окисления с 3 до 6 ч количество sp^3 -атомов углерода возрастает существенно меньше, что, вероятно, связано с большим содержанием sp^3 -гибридизованных атомов С исходных МГФ.

Отметим, что установленные значения содержания кислорода превосходили ранее найденные значения при окислении УНТ различной морфологии растворами кислот-окислителей [28, 29] или же их в газовой фазе HNO_3 [31] или O_3 [29]. При окислении в газовой фазе ИП-спеченных образцов МГФ удавалось достичь существенно большего содержания кислорода на поверхности, которые составили 17.8 после 3 ч обработки и 28.8 ат. % после 6 ч [8].

При обработке УНТ и/или МГФ происходит окисление поверхности с формированием поверхностных групп — гидроксильных, карбоксильных, кето-, и др. При увеличении времени окисления с поверхности УНМ элиминируется CO_2 — продукт полного окисления углерода. После ~3 ч окисления процессы фукционализации—дефукционализации с образованием CO_2 приходят в равновесие, дальнейшая модификация поверхности приводит лишь к удалению углерода, но не к изменению концентрации кислородсодержащих групп [28, 29, 33].

Отношение интенсивностей линий I_D/I_G в КР-спектрах после окисления УНТ_УНТ_ИПС увеличивалось до 0.45 (образец УНТ_УНТ_ИПС_3) и 0.86 (образец УНТ_УНТ_ИПС_6) (рис. 5а). У G -линии после окисления появлялось плечо ($\sim 1620\text{ см}^{-1}$), что соответствует росту доли краевых атомов углерода [49]. Отношение I_D/I_G для образца УНТ_МГФ_ИПС уменьшилось до 0.63 (образец УНТ_МГФ_ИПС_3) и потом увеличилось до 0.87 (образец УНТ_МГФ_ИПС_6) (рис. 5б). Вероятно, подобная тенденция связана с удалением из состава УНТ_МГФ_ИПС_3 всех графеновых листов и частиц ЛУС и, как следствие, с увеличением его структурированности. После дальнейшего окисления увеличивалась степень дефектности УНТ_МГФ_ИПС_6, связанная с разрушением тубулярной структуры УНТ [49].

При ИП-спекании УНМ происходят параллельно, как минимум, шесть процессов: поверхностная, объемная, межзеренная диффузии, испарение атомов и ионов с поверхности с образованием плазмы между зернами, перекристаллизация поверхности и в ряде случаев формирование новых фаз [50, 51]. Доминирование какого-либо процесса определяется температурой и давлением ИП-

спекания, а также природой УНМ [15]. Ранее мы предприняли попытку разделить вклад температуры и давления, используя первое начало термодинамики, и пришли к выводу, что вклад температуры — по сути выделяющееся джоулево тепло — имеет преимущественное значение [13].

Для образования новых углеродных фаз, как правило, необходимы экстремально высокие T и P [19, 21, 52]. Эффект от спекания, заключающийся в фазовом изменении, или существенное изменение физико-химических характеристик материала после спекания также в большей степени определяется температурой, так как для спекания необходим пробой, при котором будет формироваться плазма [15, 53]. Например, УНТ и фуллерены C_{60} при 1500°C и 80 МПа превращаются в наноалмазы [21, 54], а при 2400°C и 100 МПа — в графеновые листы [19]. Присутствие примесей металлов VIII группы катализирует превращение [54].

МГФ в представленных условиях ИП-спекания (1100°C , 30 МПа) превращались в новые фазы — графен и ЛУС. При более низком давлении 16 МПа и температуре 1600°C никаких трансформаций с МГФ не происходило [7]. Отметим, что графен не превращается в ЛУС при меньших температурах ИП-спекания 200, 250, 300 или 400°C [6]. Однако этот процесс осуществим при обработке лазером УНМ [54] или МГФ [55]. При ИП-спекании происходит испарение атомов углерода и кремния в газовую фазу. После перекристаллизации углерод формирует графеновые листы, а кремний остается в составе образцов в виде SiO_2 . Атомы углерода, вероятно, могут также испаряться с поверхности вновь сформировавшихся графеновых листов, при этом на месте “дырок” углеродные плоскости заворачиваются, уменьшая избыточную энергию нескомпенсированных атомов углерода, что приводит к формированию ЛУС [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ковалентно сшитые УНТ и УНТ с МГФ получены при кислотном гидролизе 3-аминопропилтриэтоксисилана в присутствии окисленных УНТ или смеси УНТ с МГФ. При последующем ИП-спекании при 1100°C и 30 МПа получены консолидированные нерассыпающиеся таблетки соответствующих углеродных композитов. Методом РФЭС установлено, что во время ИП-спекания ковалентные связи между отдельными углеродными частицами не сохраняются, а кремний входит в состав консолидатов в виде SiO_2 . В образце ковалентно “сшитых” УНТ и МГФ происходит фазовый переход с образованием ЛУС и графеновых листов. При ИП-спекании атомы углерода испаряются с поверхности УНТ и МГФ, после че-

го перекристаллизуются с совершенствованием графитовой структуры УНТ и формированием новых фаз. Наиболее существенное влияние на данный процесс оказывает температура.

Плотность полученных консолидированных материалов равна 0.85 и 0.81 г·см⁻³, что ниже теоретически рассчитанного значения для консолидированных УНТ и графита. Значения проводимости консолидированных образцов, рассчитанных как соотношение толщины образца к сопротивлению и площади контактов, составили 42 и 57 См м⁻¹ для УНТ и УНТ-МГФ спеченных образцов соответственно. Это свидетельствует о том, что описанный подход неэффективен для получения хорошо проводящих образцов УНТ или композитов УНТ с МГФ. Показано, что при увеличении времени обработки с 3 до 6 ч при газофазном окислении содержание кислорода на поверхности материалов увеличивалось от 8.4 до 15.3 ат. % для 3D-сшитых структур УНТ и от 14.0 до 16.1 ат. % для 3D-сшитых структур УНТ с МГФ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы чрезвычайно признательны Ю.А. Тамбовцевой за помощь в получении ковалентно “сшитых” образцов УНТ и УНТ с МГФ и А.С. Тябликову за помощь в ИП-спекании. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00217) с использованием оборудования, приобретенного по программе Развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Z., Wang L., Li Y., Feng Y., Feng W.* // *Compos. Sci. Technol.* 2019. V. 179. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.04.028>
2. *Крючков В.А., Крючков М.В., Выморков Н.В. и др.* // *Композиты и наноструктуры.* 2015. Т. 7 (3). С. 183.
3. *Caо M., Du C., Guo H. et al.* // *Composites A.* 2018. V. 115. P. 331. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.024>
4. *Gong Y., Ping Y., Li D. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 397. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.153>
5. *Nieto A., Lahiri D., Agarwal A.* // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 4068.
6. *Chakravarty D., Tiwary C.S., Woellner C.F. et al.* // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 8959. <https://doi.org/10.1002/adma.201603146>
7. *Strokova N., Savilov S., Xia H. et al.* // *Z. Phys. Chem.* 2016. V. 230. P. 1719. 2016. <https://doi.org/10.1515/zpch-2016>
8. *Suslova E.V., Epishev V.V., Maslakov R.I. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 535. P. 147724. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147724>
9. *Zhang F., Ahmed F., Holzhuter G., Burkel E.* // *J. Cryst. Growth.* 2012. V. 340. P. 1.
10. *Jun T.S., Park N.H., So D.S. et al.* // *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 2013. V. 23. P. 27.
11. *Yamamoto G., Sato Y., Takahashi T. et al.* // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. P. 1537.
12. *Laurent C., Chevallier G., Weibel A. et al.* // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 1812.
13. *Suslova E., Savilov S., Egorov A. et al.* // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2020. V. 293. P. 109807. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109807>
14. *Laurent C., Dinh T.M., Barthelemy M.C. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 3225.
15. *Suslova E.V., Chernuak S.A., Maksimov S.V., Savilov S.V.* // *Carbon.* 2020. V. 168. P. 597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.026>
16. *Borrell A., Fernández A., Merino C., Torrecillas R.* // *Int. J. Mat. Res.* 2010. V. 101. P. 112.
17. *Kanari M., Tanaka K., Baba S., Eto M.* // *Carbon.* 1997. V. 35. № 10–11. P. 1429.
18. *Uo M., Hasegawa T., Akasaka T. et al.* // *Bio Med. Mater. Eng.* 2009. V. 19. P. 11.
19. *Ham H., Park N.H., Kang I. et al.* // *Chem. Commun. (J. Chem. Soc. Sect. D).* 2012. V. 48. P. 6672.
20. *Zhang Z.H., Qi L., Shen X.B. et al.* // *Mat. Sci. Eng. A.* 2013. V. 573. P. 12.
21. *Zhang F., Shen J., Sun J. et al.* // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 1254.
22. *Ukhina A.V., Dudina D., Anisimov A.G. et al.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 12459.
23. *Ma R.Z., Xu C.L., Wei B.Q. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 1999. V. 34. P. 741.
24. *Li J.L., Bai G.Z., Feng J.W., Jiang W.* // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 2649.
25. *Kis A., Csanyi G., Salvétat J.P. et al.* // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. P. 153.
26. *Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенни Х.М.* // *Успехи физ. наук.* 2015. Т. 185 (3). С. 225.
27. *Hooijdonk E.V., Bittencourt C., Snyders R., Colomer J.F.* // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2013. V. 4. P. 129. <https://doi.org/10.3762/bjnano.4.14>
28. *Савилов С.В., Иванов А.С., Егоров А.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 2. С. 249.
29. *Савилов С.В., Иванов А.С., Черняк С.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. № 11. С. 1723.
30. *Chernyak S.A., Ivanov A.S., Strokova N.E. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. P. 17465. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05178>
31. *Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M.* // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 919.
32. *Savilov S.V., Strokova N.E., Ivanov A.S. et al.* // *Mat. Res. Bull.* 2015. V. 69. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.01.001>
33. *Chernyak S.A., Ivanov A.S., Podgornova A.M. et al.* // *PCCP.* 2018. V. 20. P. 24117. <https://doi.org/10.1039/C8CP05149F>
34. *Vieira K.O., Panzera T.H., Ferrari J.L., Schiavon M.A.* // *Mat. Res.* 2018. V. 21. № 6. P. e20180291. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0291>
35. *Bechtold M.X., Vest R.D., Plambeck L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. № 17. P. 4590. <https://doi.org/10.1021/ja01019a015>

36. *Ganguli S., Roy A.K., Anderson D.P.* // Carbon. 2008. V. 46. P. 806.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.008>
37. *Сморгонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И. и др.* // Физика тв. тела. 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 1579.
38. *Biru E.I., Iovu H.* Graphene Nanocomposites Studied by Raman Spectroscopy. 2017.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.73487>
39. *Varga M., Izak T., Vretenar V. et al.* // Carbon. 2017. V. 111. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.064>
40. *Bokova-Sirosh S.N., Pershina A.V., Kuznetsov V.L. et al.* // J. Nanoelectr. Optoelectr. 2013. V. 8. P. 106.
41. *Nemanich R.J., Solin S.A.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 392.
42. *Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S. et al.* // Carbon. 1998. V. 36. P. 821.
43. *Wang W., Yokoyama A., Liao S. et al.* // Mat. Sci. Engineer. C. 2008. V. 28. P. 1082.
44. *Savilov S.V., Chernyak S.A., Paslova M.S. et al.* // ACS Appl. Mat. Interfaces. 2018. V. 10. P. 20983.
45. *Qin C., Shi X., Bai S.Q. et al.* // Mat. Sci. Engineer. A. 2006. V. 420. P. 208.
46. *Yamamoto G., Shirasu K., Nozaka Y. et al.* // Carbon. 2014. V. 66. P. 219.
47. *Marinho B., Ghislandi M., Tkalya E. et al.* // Powder Technol. 2012. V. 221. P. 351.
48. *Суслова Е.В., Архипова Е.А., Калашник А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93 (10). С. 1551. *Suslova E.V., Arkhipova E.A., Kalashnik A.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 1960.
49. *Chernyak S.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al.* // PC-CP. 2017. V. 19. P. 2276.
<https://doi.org/10.1039/c6cp04657f>
50. *Khoshghadam-Pireyousefan M., Mohammadzadeh A., Heidarzadeh A.A., Brabazon D.* // Ref. Module Mat. Sci. Mat. Engineer. 2021.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11907-1>
51. *Hu Z.Y., Zhang Z.H., Cheng X.W. et al.* // Mat. Design. 2020. V. 191. P. 108662.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>
52. *Zhang F., Adam M., Ahmed F. et al.* // Diamond Rel. Mat. 2011. V. 20. P. 853.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.04.006>
53. *Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А.* // Российские нанотехнол. 2015. № 10 (9–10).
54. *Павлюченко П.Е., Серолян Г.М., Тренихан М.В., Дроздов В.А.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. С. 559.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220030317>
55. *Du J., Zhao R., Zhu Z.* // Phys. Status Solidi. A. 2011. V. 208. P. 878.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201026646>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.232

МОЛЕКУЛЯРНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ПИРОЛИЗ ПЛЕНОК
ПОЛИАМИДА НА Si(111) С ОБРАЗОВАНИЕМ β -SiC

© 2021 г. Р. Р. Амашаев^a, И. М. Абдулагатов^{a,*}, М. Х. Рабаданов^a, А. И. Абдулагатов^a

^a Дагестанский государственный университет, 367000, Махачкала, Россия

*e-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступила в редакцию 01.09.2020 г.

После доработки 20.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Проведено молекулярно-слоевое осаждение (МСО) тонких пленок полиамида с использованием прекурсоров 1,3,5-бензолтрикарбонилтрихлорида (тримезоилхлорида, ТМХ) и 1,2-этилендиамин (ЭДА) при температуре 120°C; постоянная роста пленки при данной температуре составляла 1.85 нм/цикл. Для определения характера роста пленки использованы *in situ* кварцевые пьезоэлектрические микровесы (КПМ). Установлен линейный рост пленки с увеличением количества МСО-циклов. Пиролиз МСО полиамидных пленок на Si(111) проведен при температурах 1100 или 1300°C и при давлении 10⁻⁷ Торр. В результате твердофазной реакции Si и C при 1300°C на поверхности получены тонкие гетероэпитаксиальные пленки кубического β -SiC (3C-SiC). Различные спектроскопические методы высокого разрешения использованы для определения элементного состава и кристаллической структуры полученных органических и керамических пленок.

Ключевые слова: карбид кремния, тонкие пленки, молекулярно-слоевое осаждение, полиамид, пиролиз

DOI: 10.31857/S0044453721070049

Благодаря уникальной комбинации механических, электрических, оптических и химических свойств карбид кремния (SiC) является одним из важных промышленных материалов [1]. Различные политипы SiC служат эффективными квантовыми излучателями как с оптической накачкой, так и с электрическим приводом в видимом и телекоммуникационном диапазонах волн [2, 3]. Карбид кремния SiC на кремнии может быть интегрирован в комплементарные структуры металл–оксид–полупроводник (КМОП) для производства продвинутых полевых [4, 5] и диффузионных транзисторов [6], а также оптических волноводов и кольцевых резонаторов [7]. С недавнего времени SiC считается перспективным материалом для изготовления электронной базы квантовых компьютеров [8, 9]. Кроме этого, SiC может быть использован для получения другого технологически важного материала – графена [10, 11].

Дальнейшее развитие технологии SiC в приложениях микроэлектромеханических систем (МЭМС) требует выращивания монокристаллического или поликристаллического 3C-SiC на подложках большой площади, которые совместимы с экономичными высокопроизводительными процессами серийного производства, используе-

мыми в микросхемах кремния и производстве интегральных схем [12]. Традиционно пленки карбида кремния осаждаются из газовой фазы методами магнетронного распыления [13], химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) [14], комбинацией различных плазмохимических методов и ХОГФ [15–17], карбонизации [18–20] и т.д. В другом способе, полиимидные пленки, полученные жидкофазным методом Ленгмюра–Блоджетт на кремниевой подложке, использовали для синтеза пленок SiC путем термической обработки в инертной атмосфере или вакууме [21–24]. Однако при использовании этих методов сталкиваются с проблемами, касающимися равномерности осаждения и состава пленок [25, 26], которые в конечном счете влияют на свойства полученных пленок [27].

В данной работе описан новый способ получения равномерных тонких пленок SiC [заявка на патент находится на рассмотрении] путем термообработки в вакууме или инертной среде тонких МСО-пленок полиамида на кремниевой подложке. Молекулярно-слоевое осаждение (МСО) – это метод осаждения из паровой фазы органических или гибридных органо-неорганических тонких пленок за счет термически стимулированных поверхностных реакций органических или ком-

бинации органических и неорганических прекурсоров [28]. Данный метод базируется на методе “молекулярного наслаивания”, известного также как атомно-слоевое осаждение (АСО), разработанного в 60-х годах прошлого столетия научной школой член-корреспондента АН СССР В.Б. Алесковского [29]. Основное преимущество МСО-технологии над другими методами осаждения состоит в обеспечении точного контроля толщины, состава и конформности осаждаемых пленок, как на наноструктурированных плоских подложках, так и на дисперсных материалах [30]. Данный способ получения тонких пленок не требует дорогостоящего оборудования и может быть относительно легко приспособлен для производства партиями или конвейерным способом. На данный момент разработаны процессы МСО полиимидов [31], полиамидов [32, 33], полимочевины [34], полиазометинов [35], полиэфиров [36] и т.д. Гибридные органо-неорганические алкоксидные МСО-пленки могут быть использованы для получения тонких оксид-графитных керамических покрытий [37, 38] и графитных пленок путем пиролиза полимерных МСО-пленок [39]. Использование полимерной пленки полиамида, нанесенной на кремниевую подложку методом МСО, в качестве прекурсора для синтеза пленок SiC, делает возможным точный контроль толщины и однородности пленки SiC благодаря контролю параметров исходной пленки. МСО-пленки полиамида в данной работе осаждали с использованием тримезоилхлорида и 1,2-этилендиамина с последующим пиролизом МСО-пленки при 1100 или 1300°C в вакууме для получения пленки карбида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МСО-пленки полиамида получали на оборудовании компании АСО НаноТех (г. Махачкала, Россия). Установка снабжена вакуумной камерой с горячими стенками, куда натекает вязкий поток инертного газа. Азот ультравысокой чистоты (УВЧ, 99.9999%) использовали в качестве газаносителя. В процессе МСО давление в реакторе поддерживали на уровне ~1.0 Торр. Для осаждения использовали 1,3,5-бензолтрикарбонил трихлорид (тримезоилхлорид (ТМХ), CAS номер 4422-95-1, 98%, Sigma-Aldrich) и 1,2-этилендиамин (ЭДА, CAS номер 107-15-3, 99.5%, Sigma-Aldrich). Прекурсоры загружали в контейнеры для дозирования в перчаточном боксе в атмосфере азота. Перед началом процесса все реагенты дегазировали.

В качестве подложек для осаждения МСО-пленок использовали полированные с одной стороны подложки Si(111) размером 1 × 1 см. Предварительно слой естественного оксида на поверхности Si травили 10%-ным водным раствором HF

в течение 10 мин, после чего полоскали в потоке дистиллированной воды. Естественный слой оксида удаляли для улучшения нуклеации и роста пленки карбида в процессе пиролиза. Для доставки паров ТМХ в реакционную зону температуру контейнера с реагентом и линию подачи нагревали до 115°C.

Перед осаждением подложки помещали в реактор, где выдерживали в течение 1 ч для дегазации. Временные параметры одного МСО-цикла ТМХ–ЭДА были 1/30/1/30, где 1 с – время напуска ТМХ или ЭДА, 30 с – продолжительность продувки азотом после напуска прекурсоров. Толщину осаждаемой пленки регулировали количеством МСО-циклов. Парциальное давление ТМХ поддерживали на уровне ~0.05 Торр, а ЭДА – ~0.12 Торр.

Мониторинг процесса осаждения проводили в режиме реального времени (*in situ*) методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) с использованием Inficon STM-2 разрешением ~0.37 нг/см² и резонансной частотой АТ-среза кристалла 6 МГц.

Спектроскопию комбинационного рассеяния (СКР) использовали для определения структуры полученных пленок до и после пиролиза. Для этого использовали спектрометр NTEGRA SPECTRA в диапазоне длин волн 1900–100 см⁻¹ с длиной волны возбуждения 532 нм.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) использовали для снятия изображения поверхности образцов и их поперечного среза. СЭМ-изображения снимали на оборудовании Sem-Tescan Mira, X-Max EDS 50. Опцию энергодисперсной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) с энергией электронов 5 кэВ использовали для определения элементного состава пленок.

Дифракцию рентгеновских лучей (ДРЛ) и дифракцию быстрых электронов на отражение (ДБЭО) использовали для определения кристалличности структуры пленки после пиролиза. Анализ ДБЭО проводили на оборудовании ЭД-75 с напряжением 71 кВ. Анализ ДРЛ проводили на дифрактометре Empyrian II, оснащенный медной трубкой (CuK_α, λ = 1.5405 Å) и линейным детектором Pixel^{id}.

Пиролиз МСО пленок проводили в вакуумном колпаке при давлении 10⁻⁷ Торр с использованием криогенного насоса. В качестве нагревательного элемента, на котором были размещены образцы пленок, использовали очищенную тонкую молибденовую пластину. Перед процессом пиролиза внутренние стенки системы дегазировали вакуумной лампой накаливания в течение 1 ч при давлении 10⁻⁷ Торр. Во время пиролиза в начале температуру довели до 450°C со скоростью нагрева 5 К/мин и временем задержки 30 мин. Затем до

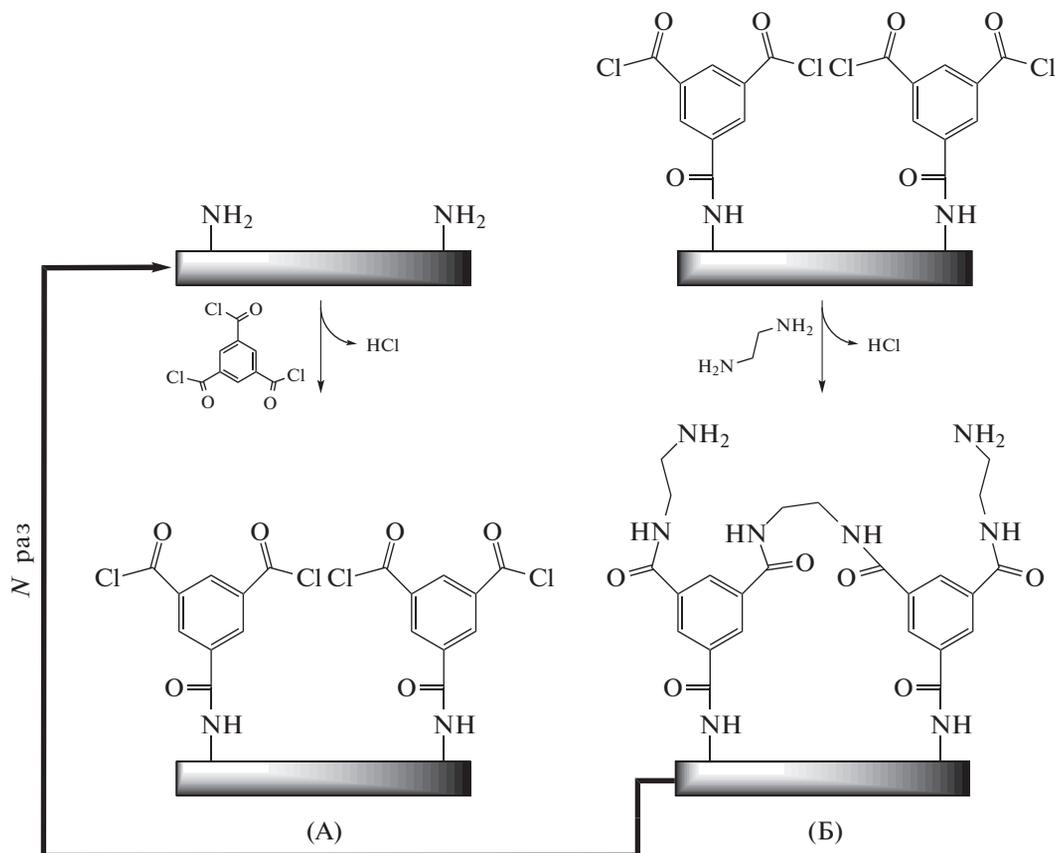


Рис. 1. Схема осаждения МСО полиамида с использованием ТМХ и ЭДА.

1100 и 1300°C со скоростью 10 К/мин и временем задержки 1 ч для каждой из пиковых температур. Задержку при 450°C проводили для избежания резкого выделения летучих компонентов при более высоких температурах [40], что могло привести к неравномерности распределения углерода после пиролиза. Охлаждение происходило естественным путем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

МСО полиамида: данные КПМ

Алифатические полимеры, в частности алифатические полиамиды, почти полностью разлагаются на летучие компоненты в инертной атмосфере и вакууме [41], в то время как пиролиз ароматических полимеров, например, ароматических полиамидов или полиимидов [42, 43], дает углеродный остаток более 50% от начальной массы в зависимости от степени ароматичности [40]. В связи с этим нами была разработана химия МСО для получения ароматического полиамида. Предлагаемая схема осаждения полиамида, состоящая из (А)–(Б) поверхностных реакций, представлена на рис. 1. В первой полуреакции (А) представлено взаимодействие хлорангидридных

групп ТМХ с поверхностными —NH_2 -группами ЭДА с образованием амидных связей и молекул HCl как продуктов поликонденсации. В следующей МСО-полуреакции (Б) напуск ЭДА ведет к реакции первичного амина —NH_2 с поверхностными хлорангидридными функциональными группами, в результате которых регенерируются начальные функциональные группы. Как показано на рисунке, гомофункциональная молекула ЭДА, может реагировать как с одной, так и двумя функциональными —NH_2 -группами одновременно [33]. В результате также образуются амидные связи и HCl . Варьирование количества МСО-циклов позволяет прецизионно контролировать толщину пленки полиамида.

На рис. 2 показаны КПМ-данные прироста массы в процессе МСО при температуре осаждения 120°C и временными параметрами цикла 1/30/1/30. На рис. 2а представлен сигнал КПМ в течение ~35 МСО-циклов ТМХ–ЭДА, показывающий линейный рост пленки в зависимости от времени (количества циклов). На рис. 2б показан сигнал КПМ для двух МСО-циклов, где виден прирост массы в результате индивидуального напуска реагентов. Отсюда прирост массы после напуска ЭДА в течение 1 с составил 2094 нг/см², а в

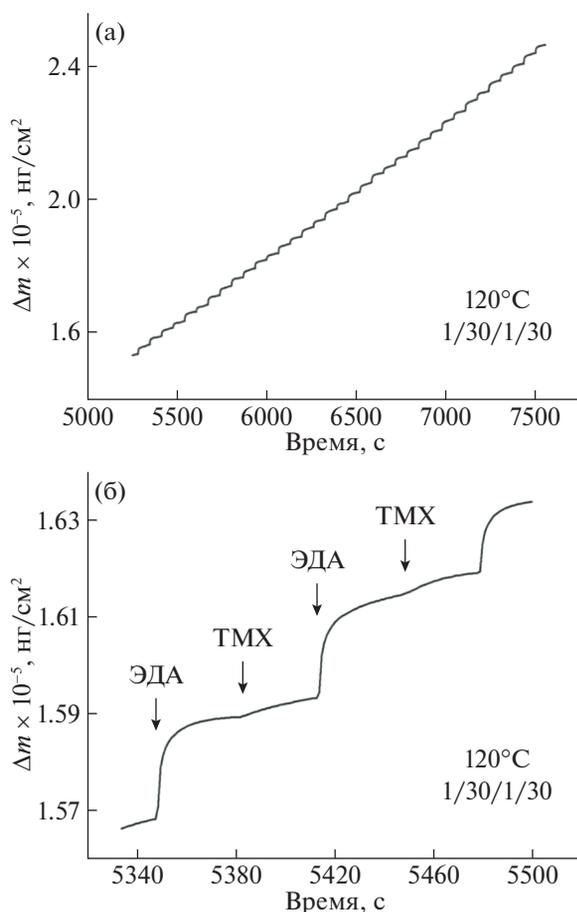


Рис. 2. КПМ-сигнал прироста массы в процессе МСО ТМХ–ЭДА при 120°C для 35 (а) и двух (б) МСО-циклов.

случае ТМХ – 397 нг/см² с общим приростом массы для одного МСО-цикла 2491 нг/см².

Относительно высокое значение прироста массы за цикл для системы МСО ТМХ–ЭДА, вероятно, связано с диффузией ЭДА и в меньшей степени ТМХ в пленку. Это можно объяснить уменьшением плотности сшивания полимера из-за относительно высокой температуры процесса МСО, вследствие чего полимер приобретает большую абсорбционную способность. Низкая плотность сшивания может быть результатом теплового движения гибких полимерных цепей, между которыми образуются небольшие пространства, в которые могут проникать молекулы прекурсоров [44]. Абсорбционные процессы косвенно подтверждаются КПМ-данными. Полученные данные КПМ не соответствуют предложенной схеме осаждения (рис. 1). Согласно схеме, прирост массы при напуске ТМХ должен быть в ~4.8 раза больше по сравнению с наблюдаемым в случае ЭДА. Значительно больший прирост массы после дозирования ЭДА может быть связан с меньшим размером молекулы ЭДА (3.75 Å) по

сравнению с более объемной молекулы ТМХ (7.26 Å), вследствие чего ЭДА, испытывая в меньшей степени влияние стерических эффектов, легче поглощается пленкой. Двойные реакции ЭДА с поверхностью также могут вносить вклад в меньший прирост массы при напуске ТМХ вследствие уменьшения количества поверхностных функциональных групп. Аналогичный пример, когда значительный прирост массы наблюдался во время МСО полимера, описывается в работе [45], где процесс МСО представляет собой трехступенчатый АБВ-цикл с использованием циклического азасилана (АС), малеинового ангидрида (МА) и Н₂О для осаждения органо-неорганических пленок. После 50 АБВ-циклов при 100°C прирост массы стабилизировался на уровне 1510 нг/(см² цикл).

В то же время значительный прирост массы может происходить также за счет физической конденсации реагентов и/или процессов по типу ХОГФ. Эксперимент показал, что прекращение дозирования прекурсора ТМХ в МСО-цикле приводило к деградации линейного прироста массы, что свидетельствует о минимальном вкладе конденсационных процессов и о обеспечении роста за счет поверхностных реакций.

Анализ МСО пленок: данные СКР

Образцы полиамида на Si(111) до и после пиролиза при 1100 и 1300°C анализировали с применением спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР). МСО-пленку осаждали на Si(111) при 120°C 300 циклами ТМХ–ЭДА с временными параметрами 1/30/1/30. Анализ полученной полиамидной пленки в диапазоне 1900–100 см⁻¹ показал следующие основные пики: 885, 995, 1292, 1338, 1364, 1432, 1552, 1594 и 1638 см⁻¹ (рис. 3). Схожий спектр КР наблюдали для пленки полиамида толщиной 200 нм, полученной методом МСО с использованием тримезоилхлорида и м-фенилендиамина [46], а также в работе, где полиамидная мембрана была получена из жидкой фазы [47]. Пик при 995 см⁻¹ является самым высоким. СКР-пик вблизи 1000 см⁻¹ характерен для всех производных бензола и связан с деформационными колебаниями С–Н в бензольном кольце [48]. Пики 1292 и 1432 см⁻¹ связаны с синфазными кручениями –СН₂-групп [49]. Пик 1552 см⁻¹ относится к колебаниям С–N–Н при изгибе плоскости. Наличие пика при 1338 см⁻¹ может быть связано с валентными колебаниями >C–N+• делокализованных поляронных носителей заряда [50]. Пик 1638 см⁻¹ относится к валентным колебаниям амидной группы –C=O (полоса амида I). Слабый пик при 1726 см⁻¹ относится к асимметричным валентным колебаниям карбонильной группы –C=O в составе производных

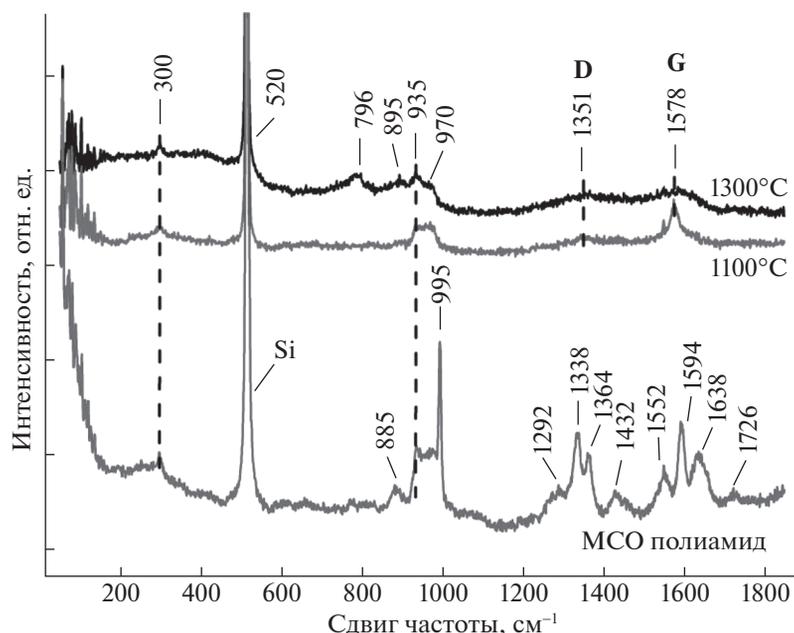


Рис. 3. Спектры КР образцов МСО-пленок полиамида на Si(111) до и после пиролиза.

ароматических соединений и в сложнэфирных группировках [51]. Второй по величине пик полиамида при 1594 см^{-1} относится к связи $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце. Пик при 885 см^{-1} может свидетельствовать о наличии валентных колебаний связей C -фенил и $\text{C}-\text{Cl}$ [51].

Для пленки, пиролизованной при 1100°C , спектры КР показали широкий пик при 1351 см^{-1} и более отчетливый пик при 1578 см^{-1} . Эти пики наблюдаются в спектрах аморфных углеродных материалов, содержащих нанокристаллические графитовые домены, и обозначаются как D (1351 см^{-1}) и G (1578 см^{-1}). Пики D и G характерны для углерода в sp^2 -гибридации. Пик D связан с колебательными модами sp^2 -атомов углерода в неупорядоченной углеродистой структуре [52, 53]. Пик G обусловлен валентными колебаниями связи $\text{C}-\text{C}$ sp^2 углерода как в ароматических кольцах, так и в углеродных цепях и отображает степень кристаллизации [54]. Более высокая интенсивность пика G по сравнению с пиком D, вероятно, связана с высокой степенью кристаллизации образовавшейся графитовой пленки [55].

При повышении температуры пиролиза до 1300°C появляются пики при 796 , 895 , 935 и 970 см^{-1} . Пик 796 см^{-1} обусловлен поперечными (ТО) оптическими колебаниями связей $\text{Si}-\text{C}$, а слабый пик при 970 см^{-1} может быть связан с продольными (ЛО) оптическими колебаниями $\text{Si}-\text{C}$. Пик при 895 см^{-1} относится к A_1 SiC [56]. Позиции пиков при 796 см^{-1} и 970 см^{-1} соответствуют кубическому карбиду кремния ($3\text{C}-\text{SiC}$) [57].

Снижение интенсивности пиков D и G (1351 и 1578 см^{-1} соответственно) можно объяснить твердофазной реакцией свободного углерода с кремниевой подложкой при повышении температуры от 1100 до 1300°C . Пики при 300 , 520 и 935 см^{-1} относятся к кремниевой подложке.

Отсутствие ЛО- и ТО-пиков SiC при 1100°C не означает полного отсутствия SiC. Согласно данным [58–60], образование тонкой пленки SiC возможно даже при температурах 800 – 950°C . Это может свидетельствовать о малой толщине образовавшейся пленки SiC и низкой чувствительности инструмента. Возможно, необходимо более длительное время термообработки (>1 ч) для полной реакции свободного углерода.

Морфология и состав пленок: СЭМ- и ЭДРС-анализ

На рис. 4а приведено СЭМ-изображение поперечного скола образца МСО полиамидной пленки на Si(111), полученной 300 циклами ТМХ–ЭДА при 120°C . Согласно данным рис. 4, толщина полученной пленки составила ~ 556.6 нм. Соответственно постоянная роста МСО-пленки составляет 1.85 нм/цикл. Согласно расчетам [61], длина структурного звена полиамида, полученного с использованием ТМХ и ЭДА, должна составлять ~ 1.3 нм. Значение постоянной роста выше длины структурного звена, предположительно, вследствие диффузии реагентов в процессе осаждения и возможных побочных процессов по типу ХОГФ.

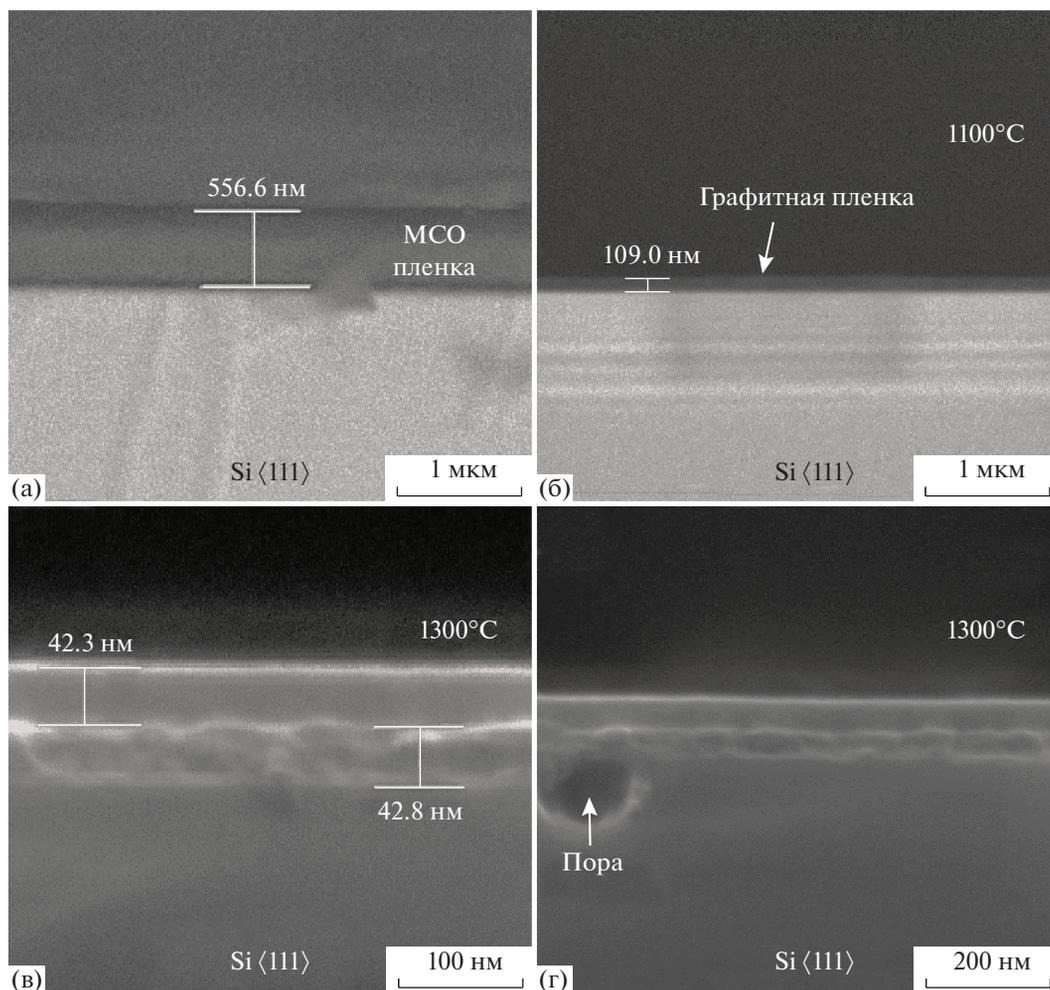


Рис. 4. СЭМ-изображение поперечного скола полиамидной МСО-пленки на Si(111): а – до термообработки, б – после пиролиза при 1100°C, в – после пиролиза при 1300°C; г – иллюстрация пустотного дефекта под пленкой, пиролизованной при 1300°C.

На рис. 4б представлено изображение образца МСО-пленки на Si(111) после пиролиза при 1100°C. После пиролиза наблюдалось уменьшение толщины пленки до 109 нм, что является ~5-кратным снижением толщины. Массовая доля углерода бензольного кольца в структурной единице ТМХ–ЭДА полиамида составляет 29.3%, т.е. почти треть от общей массы. В соответствии с работой [40], где, как сообщалось, бензольные кольца полимеров служат основным источником остаточного углерода после пиролиза, снижение толщины полиамидной пленки после пиролиза должно быть в 3 и более раз. Согласно СКР-данным (рис. 3) пленка представляет собой графитизированный углерод.

На рис. 4в показан поперечный срез пленки после пиролиза при 1300°C. На кремниевой подложке видны два гетерогенных слоя. Верхний слой имеет толщину ~42.3 нм, а нижний – ~43.8 нм. На основании СКР-данных можно предполо-

жить, что верхний слой состоит из непрореагировавшего графитизированного углерода, а нижний – из 3С–SiC. С другой стороны, данные два слоя могут быть слоями поликристаллического и монокристаллического β -SiC (3С–SiC), формирование которых наблюдалось в работе [22], где пленки SiC были получены карбонизацией полиимидных пленок Ленгмюра–Блоджетт на подложке Si(111), а также в работе [62], где пленки SiC на кремнии были получены методом ХОГФ.

СЭМ-анализ образцов, полученных при 1300°C, выявил также образование пустот под пленкой SiC, которые предположительно являются дефектами, вызванными диффузией Si из подложки в реакционную поверхность [63]. Одна из таких пустот изображена на рис. 4д. Схожую картину наблюдали, к примеру, при пиролизе полиимидных пленок Ленгмюра–Блоджетт при 1200°C на подложке кремния [22].

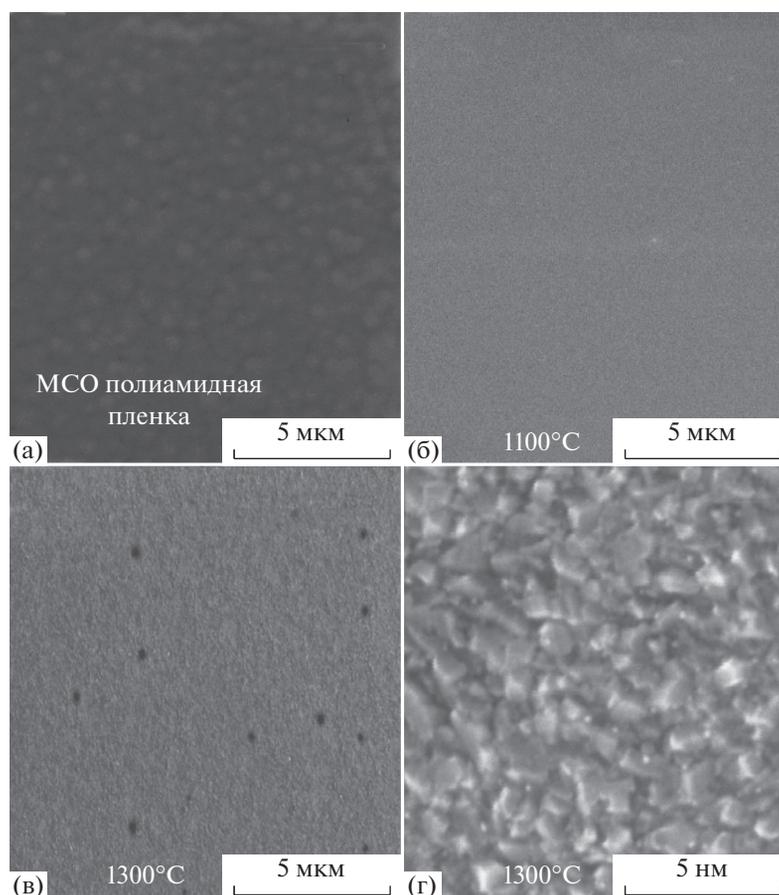


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности: а – полиамидной МСО-пленки толщиной 556.6 нм, б – после пиролиза при 1100°C, в – после пиролиза при 1300°C, г – 10-кратное увеличение для пленки при 1300°C.

На рис. 5 представлены СЭМ-изображения поверхности МСО-пленки до и после пиролиза при 1100 и 1300°C. На рис. 5а показана поверхность полиамидной МСО-пленки толщиной 556.6 нм, полученной при 120°C до пиролиза. СЭМ-изображение выявило характерную зернистую структуру пленки. Аналогичная морфология поверхности пленок и мембран ароматических полиамидов на основе тримезоилхлорида была отмечена в работах [64–66]. На рис. 5б показана поверхность пленки после пиролиза полиамидной пленки при 1100°C. Полученная при данной температуре пленка была относительно гладкая и без дефектов. На рис. 5в представлено изображение поверхности образца после пиролиза при 1300°C, где наблюдали образование ям на поверхности пленки. Аналогичные дефекты в системе SiC/Si в диапазоне температур от 1100 до 1300°C наблюдали в работах [67–69]. Более детальное изображение поверхности пленки после пиролиза при 1300°C, представленное на рис. 5г, свидетельствует о формировании шероховатого и гранульного рельефа поверхности, характерного для кристаллических пленок с большим размером зерен.

Элементный состав образцов до и после пиролиза определяли с помощью ЭДРС с энергией электронов 5 кэВ. Получен следующий элементный состав полиамидной МСО-пленки: С – 61.31 ат. %, N – 19.54 ат. %, O – 15.59 ат. %, Cl – 3.34 ат. % и Si – 0.22 ат. %. Присутствие незначительного количества кремния связано с высоким разрешением ЭДРС по глубине. Наличие примеси Cl в пленке может указывать на неполноту поверхностных реакций или неполную десорбцию HCl на этапе продувки. Рассчитанный состав структурного звена полиамида: С – 66.6 ат. %, N – 16.6 ат. % и O – 16.6 ат. %. Таким образом, определенный по ЭДРС элементный состав МСО полиамидной пленки хорошо согласуется с расчетным составом структурного звена ТМХ–ЭДА-полиамида. Из атомарного отношения N/O можно оценить степень сшивания полиамида, причем чем ближе отношение N/O к 1, тем выше степень сшивания полиамида. Отношение $N/O = 1.25$ указывает на высокую степень сшивания полиамидной МСО-пленки.

ЭДРС-анализ пленки после пиролиза при 1100°C показал следующий элементный состав:

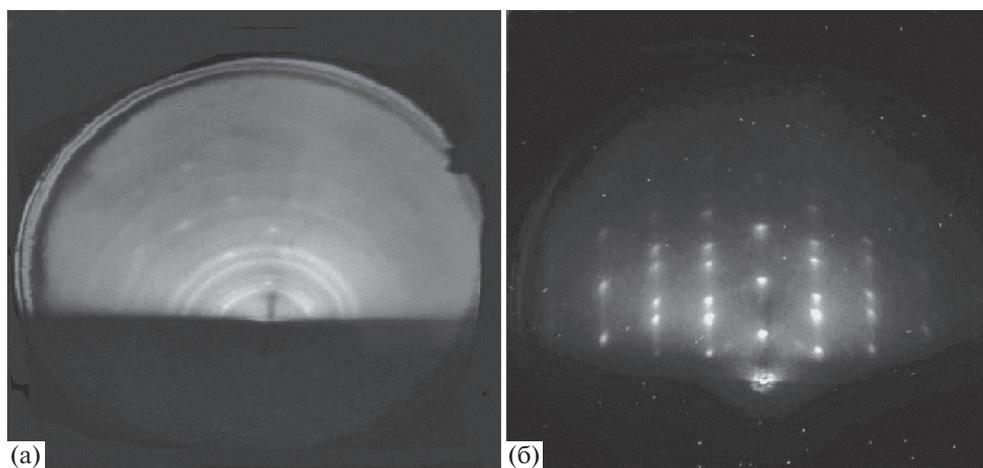


Рис. 6. ДБЭО-изображения, полученные пиролизом при 1300°C: а – поверхность поликристаллического SiC до вторичного пиролиза, б – в азимуте $\langle 110 \rangle$ после вторичного пиролиза при 1300°C.

C – 74.02 ат. %, N – 3.65 ат. %, O – 1.27 ат. % и Si – 21.06 ат. %. Как видно, пиролиз приводит к значительному увеличению содержания углерода и кремния. Снижение концентрации N и O после пиролиза обусловлено механизмом термического разложения ароматического полиамида, которое начинается с расщепления амидной связи и образования CO_2 , CO, HCN, CH_4 , H_2 , H_2O [40]. После пиролиза содержание хлора стало ниже чувствительности инструмента. В случае, если примеси Cl присутствуют в МСО-пленке в форме непрореагировавших хлорангидридных групп, атомы хлора могут реагировать с водородом органических компонентов при относительно низких температурах с образованием HCl и, тем самым, стимулировать карбонизацию [70]. После пиролиза при 1300°C элементный состав пленки составил: C – 50.03 ат. %, O – 0.59 ат. % и Si – 49.38 ат. %. В пленке отсутствовали примеси азота. Примеси кислорода, вероятно, присутствуют в форме карбоксильных и гидроксильных групп. Элементы C и Si в данном образце содержатся почти в равных пропорциях, что может свидетельствовать о том, что два обнаруженных слоя, представленные на рис. 4в и 4г, являются наноламинатом поликристаллического SiC (верхний слой) и монокристаллического 3C–SiC (нижний слой) с общей толщиной 86.1 нм. Для минимизирования влияния подложки на элементный состав, ЭДРС-анализ проводился при относительно низкой энергии электронов 5 кэВ.

*Кристаллическая структура пленок:
ДБЭО- и ДРЛ-анализ*

Методами дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) и дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ) определяли кристаллическую структуру пиролизованных образцов пленок. На рис. 6

представлена дифракционная картина поверхности образцов, полученных пиролизом при 1300°C. На рис. 6а представлено ДБЭО-изображение для образца пленки после пиролиза при 1300°C в течение 1 ч при пиковой температуре. Наличие колец на ДБЭО-изображении свидетельствует о поликристаллической природе поверхностной пленки. Схожий результат наблюдали в других работах, где пленки SiC были получены пиролизом при 1300°C [71, 72]. Появление данной картины связывали с формированием хаотично ориентированных микрокристаллов 3C–SiC. С целью получения дифракционной картины, характерной для упорядоченной структуры 3C–SiC, был проведен вторичный пиролиз того же образца при 1300°C и давлении 10^{-7} Торр в течение 1 ч. Исследование образцов пленок после вторичного пиролиза позволило обнаружить ДБЭО-картину, соответствующую 3C–SiC на кремнии по азимуту $\langle 110 \rangle$ (рис. 6б) [59, 73–75]. Данная ДБЭО-картина может указывать на двухосновную текстуру образовавшихся пленок, где преимущественно эпитакциально ориентированные кристаллиты достигают приповерхностную область [76]. Наблюдаемая ДБЭО-картина имеет четкие, яркие рефлексы и низкий уровень фона, что свидетельствует о высоком качестве полученных пленок 3C–SiC.

ДБЭО-анализ предоставляет информацию о кристалличности верхних монослоев пленки, в то время как ДРЛ дает информацию об объемной кристалличности. ДРЛ-дифрактограмма дважды пиролизованного при 1300°C образца пленки представлена на рис. 7. Пики при $2\theta = 35.8^\circ$ и 75.8° , согласно дифракционной карте ICSD (№ 98-002-4217), соответствуют дифракционным плоскостям $\langle 111 \rangle$ и $\langle 222 \rangle$ 3C–SiC. Из ICSD № 98-002-4217 интенсивности ДРЛ-пику для 3C–SiC

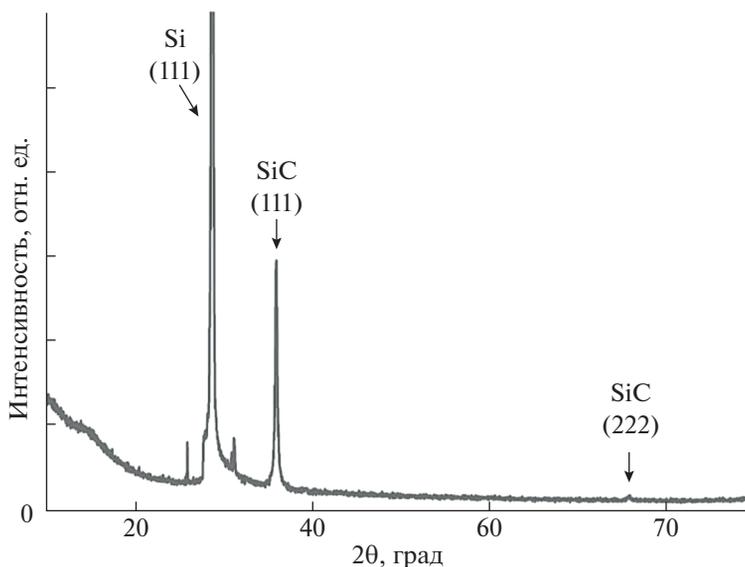


Рис. 7. ДРП-дифрактограмма образца, полученного отжигом при 1300°C на подложке Si(111).

приходятся как 100% ($2\theta = 35.8^\circ$) и 4.6% ($2\theta = 75.8^\circ$). Интенсивности пиков для пленки 3C–SiC, полученной пиролизом МСО-пленки, составили 100 и 6% соответственно. Пик при 25.9° можно отнести к графитоподобным структурам [77]. Значение полной ширины на уровне половинной амплитуды (FWHM) для пика при 35.8° составило 0.41° . В работе [78] для пленки 3C–SiC толщиной 83 нм значение FWHM составляло $0.4^\circ \pm 0.012^\circ$ ($2\theta = 35.75^\circ$), что близко к значению для пленки 3C–SiC, полученной в данной работе. ДРП-данные подтверждают формирование гетероэпитаксиальной пленки 3C–SiC путем пиролиза полиамидной МСО-пленки на Si(111) при 1300°C.

Таким образом, описан процесс получения тонких пленок 3C–SiC путем пиролиза МСО-пленок ароматического полиамида на Si(111). КПМ-данные мониторинга роста полиамидной МСО-пленки показали линейность роста пленки с увеличением количества циклов. Постоянная роста МСО-пленки при 120°C составила ~ 1.85 нм/цикл. Спектр КР пиролизованного в течение 1 ч при 1300°C образца показал пики, характерные для кристаллического 3C–SiC. СЭМ-изображения того же образца показали формирование двухслойной гетероструктуры. ДБЭО-анализ показал поликристаллическую природу верхнего слоя. ЭДРС-анализ указал на равное атомарное соотношение С и Si в данном образце. После вторичного пиролиза ДБЭО показала дифракционную, относящуюся к монокристаллическому 3C–SiC. ДРП-анализ показал два пика, характерных для 3C–SiC после вторичного пиролиза. Помимо этого, на границе SiC/Si и на поверхности пленки SiC были обнаружены дефектные поры,

что свидетельствует о необходимости оптимизации режимов пиролиза. Дальнейшие исследования равномерности и конформности синтеза пленок карбида кремния будут продолжены в следующих работах.

Авторы благодарят А.М. Исмаилова (кафедра физической электроники Дагестанского государственного университета) за помощь в получении ДБЭО-снимков и некоторую техническую помощь.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90045 (Р.Р. Амашаев) и частичной финансовой поддержке Правительства Российской Федерации в рамках гранта № ФЗНЗ-2020-0002 (И.М. Абдулагатов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saddow S.E., Agarwal A.* Advances in Silicon Carbide Processing and Applications. Artech House; 2004.
2. *Lukin D.M., Dory C., Guidry M.A. et al.* // Nature Photonics. 2020. V. 14. № 5. P. 330.
3. *Fuchs F., Stender B., Trupke M. et al.* // Nature Communications. 2015. V. 6. № 1. P. 7578.
4. *Duan B., Yang X., Lv J., Yang Y.* // IEEE Transactions on Electron Devices. 2018. V. 65. № 8. P. 3388.
5. *Jianwei W., Capano M.A., Melloch M.R., Cooper J.A.* // IEEE Electron Device Letters. 2002. V. 23. № 8. P. 482.
6. *Lotfi S., Li L.G., Vallin O. et al.* // Solid State Electronics. 2012. V. 70. № P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2011.11.019>
7. *Powell K., Shams-Ansari A., Desai S. et al.* // Opt Express. 2020. V. 28. № 4. P. 4938.

8. Weber J.R., Koehl W.F., Varley J.B. et al. // Journal of Applied Physics. 2011. V. 109. № 10. P. 102417.
9. Choudhary R., Biswas R., Pan B., Paudyal D. // MRS Advances. 2019. V. 4. № 40. P. 2217.
10. Presser V., Heon M., Gogotsi Y. // Advanced Functional Materials. 2011. V. 21. № 5. P. 810.
11. Hass J., de Heer W.A., Conrad E.H. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. V. 20. № 32. P. 323202.
12. Zorman C.A., Rajgopal S., Fu X.A. et al. // Electrochem Solid State Lett. 2002. V. 5. № 10. P. G99.
13. Ledermann N., Muralt P., Xantopoulos N., Tellenbach J.-M. // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 125. № 1–3. P. 246.
14. Brüttsch R. // Thin Solid Films 1985. V. 126. № 3–4. P. 313.
15. Tong L., Mehregany M., Tang W.C., editor Amorphous Silicon Carbide Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. IEEE Micro Electro Mechanical Systems; 1993; Fort Lauderdale, FL, USA.
16. Loboda M.J., Seifferly J.A., Dall F.C. // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1994. V. 12. № 1. P. 90.
17. Cheng Q.J., Xu S.Y., Long J.D., Ostrikov K. // Chemical Vapor Deposition. 2007. V. 13. № 10. P. 561.
18. Severino A., D'Arrigo G., Bongiorno C. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 2. P. 023518.
19. Watanabe Y., Horikawa T., Kamimura K. // Japan. J. Appl. Phys. 2014. V. 53. № 4. P. 045601.
20. Molina S.I., Morales F.M., Araújo D. // Materials Science and Engineering: B. 2001. V. 80. № 1. P. 342.
21. Yang B., Zhou Y., Cai W. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. № 11. P. 1445.
22. Luchinin V., Goloudina S., Pasyuta V. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 2017. V. 56. № 6. P. 06GH08.
23. Pan H., Guo H., Lu E. et al. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 1999. V. 101. P. 685. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(98\)00390-9](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00390-9)
24. Jin B., He P., Sheng Y., Yang B. // J. Physics and Chemistry of Solids. 2003. V. 64. № 2. P. 339.
25. Leal G., Campos T., Sobrinho A. et al. // Materials Research. 2014. V. 17. № 2. P. 472.
26. DeAnna R.G., Fleischman A.J., Zorman C.A., and Mehregany M. // J. Chem Vap Deposition 6. 1998. V. 6. № 4. P. 280.
27. Carballo J.M. Residual Stress Analysis in 3C–SiC Thin Films by Substrate Curvature Method: Theses and dissertations. University of South Florida, 2010.
28. George S.M., Yoon B., Dameron A.A. // Acc Chem Res. 2009. V. 42. № 4. P. 498.
29. Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M. // Chemical Vapor Deposition. 2015. V. 21. № 10–11–12. P. 216.
30. George S.M. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 1. P. 111.
31. Yoshimura T., Tatsuura S., Sotoyama W. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. № 4. P. 482.
32. Du Y., George S.M. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 24. P. 8509.
33. Adamczyk N.M., Dameron A.A., George S.M. // Langmuir. 2008. V. 24. № 5. P. 2081.
34. Loscutoff P., Zhou H., Clendenning S., Bent S. // ACS nano. 2009. V. 4. № 1. P. 331.
35. Yoshimura T., Tatsuura S., Sotoyama W. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. № 3. P. 268.
36. Ivanova T.V., Maydannik P.S., Cameron D.C. // J. Vacuum Science & Technology A. 2012. V. 30. № 1. P. 01A121.
37. Abdulagatov A., Terauds K., Travis J. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 34. P. 17442.
38. DuMont J.W., George S.M. // Ibid. 2015. V. 119. № 26. P. 14603.
39. Yang P., Wang G., Gao Z. et al. // Materials (Basel). 2013. V. 6. № 12. P. 5602.
40. Ehlers G.F.L., Fisch K.R., Powell W.R. // J. Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. 1970. V. 8. № 12. P. 3511.
41. Herrera M., Matuschek G., Kettrup A. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. V. 59. № 1–2. P. 385.
42. Hatori H., Yamada Y., Shiraishi M. et al. // Carbon. 1996. V. 34. № 2. P. 201.
43. Xie W., Pan W.-P., Chuang K. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2001. V. 64. № 2. P. 477.
44. Krongauz V. // Ibid. 2010. V. 102. № 2. P. 435.
45. Ju L. New Chemistries and Processing in Atomic and Molecular Layer Deposition of Inorganic and Hybrid Organic-Inorganic Thin Films: Theses and Dissertations. Lehigh University, 2018.
46. Higgs D.J., DuMont J.W., Sharma K., George S.M. // J. Vacuum Science & Technology A. 2018. V. 36. № 1. P. 01A117.
47. Kim H.J., Choi K., Baek Y. et al. // ACS Appl Mater Interfaces. 2014. V. 6. № 4. P. 2819.
48. Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. Chapter 9 – Benzene and Its Derivatives / Ed. by R.A. Nyquist, San Diego: Academic Press, 2001. P. 351.
49. Pud A.A., Fatyeyeva K.Y., Bardeau J.F. et al. // J. Macromolecular Science, Part A. 2007. V. 44. № 2. P. 183.
50. Furukawa Y., Ueda F., Hyodo Y. et al. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1297.
51. Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. 3 ed: Amer. Chem. Soc., 2002. 366 p.
52. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 7. P. 075414.
53. Maultzsch J., Reich S., Thomsen C. // Ibid. 2004. V. 70. № 15. P. 155403.
54. Ferrari A.C. // Ibid. 2000. V. 61. № 20. P. 14095.
55. Ohnishi T., Murase I., Noguchi T., Hirooka M. // Synthetic Metals. 1987. V. 18. № 1. P. 497.
56. Burton J.C., Sun L., Pophristic M. et al. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 11. P. 6268.
57. Nakashima S., Harima H. // Physica Status Solidi (a). 1997. V. 162. № 1. P. 39.
58. Yang B., Cai W., He P. et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 77. № 12. P. 6733.
59. Chen J., Steckl A.J., Loboda M.J. // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. 1998. V. 16. № 3. P. 1305.
60. Moro L., Paul A., Lorents D.C. et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 9. P. 6141.

61. GaussView. Version 6. 2016.
62. *Hisao Nakashima T.S.* // Japan. J. Appl. Phys. 1966. V. 5. № 10. P. 874.
63. *Kim K., Park C., Roh J. et al.* // J. Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2001. V. 19. № 5. P. 2636.
64. *Jusoh W.Z.A.W., Rahman S.A., Ahmad A.L., Mokhtar N.M.* // Comptes Rendus Chimie. 2019. V. 22. № 11. P. 755.
65. *Wang Y., Fang Z., Zhao S. et al.* // RSC Advances. 2018. V. 8. №. P. 22469.
66. *Pacheco F., Sougrat R., Reinhard M. et al.* // J. Membrane Science. 2016. V. 501. № 1. P. 33.
67. *Bosi M., Ferrari C., Nilsson D., Ward P.* // CrystEngComm. 2016. V. 18. № 39. P. 7478.
68. *Madapura S., Steckl A., Loboda M.* // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 3. P. 1197.
69. *Scholz R., Gösele U., Niemann E. et al.* // Diamond and Related Materials. 1997. V. 6. № 10. P. 1365.
70. *Fitzer K.M., Schaefer W.* The Chemistry of the Pyrolytic Conversion of Organic Compounds to Carbon in Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by *P.L. Walker*, New York: Marcel Dekker Inc., 1971. V. 7. P. 329.
71. *Dufour G., Rochet F., Stedile F.C. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 7. P. 4266.
72. *Pezoldt J., Cimalla V.* // Crystals. 2020. V. 10. № 6. P. 523.
73. *Kuzmina V., Soldatenko S., Sinelnikov A.* // Alternative Energy and Ecology (ISJAEE). 2018. P. 96.
74. *Teker K., Lee K.H., Jacob C. et al.* // MRS Proceedings. 2011. V. 640. P. H5.10.
<https://doi.org/10.15518/isjaee.2018.22-24.096-106>
75. *Learn A.J., Khan I.H.* // Thin Solid Films. 1970. V. 5. № 3. P. 145.
76. *Иевлев В.М., Куцев С.Б., Солдатенко С.А. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009 № 10. С. 48.
77. *Jurkiewicz K., Pawlyta M., Burian A.* // J. Carbon Res. 2018. V. 4. №. P. 68.
78. *Bantaculo R., Fukidome H., Suemitsu M.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. V. 79. № 1. P. 012004.

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ГАЛЛУАЗИТА

© 2021 г. Л. Ф. Атякшева^{а,*}, Т. И. Ибрагимзаде^а, И. А. Касьянов^а, А. Ю. Фастов^б, С. А. Фастов^с

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

^б ООО “Молекулярные технологии и новые материалы”, Москва, Россия

^с ООО “Нанотехнологии и инновации”, Москва, Россия

*e-mail: Atyaksheva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

После доработки 24.09.2020 г.

Принята к публикации 09.11.2020 г.

Показано, что величина адсорбции и тип изотерм адсорбции, а также каталитическая активность и термостабильность щелочной фосфатазы на поверхности галлуазита зависят от текстуры алюмосиликатных нанотрубок. Максимальные величины предельной адсорбции получены на образцах с наименьшей удельной поверхностью (28 и 50 м²/г) и составляют соответственно 18 и 23 мг/г или 0.69 и 0.54 мг/м². Установлено, что адсорбционные слои щелочной фосфатазы на поверхности галлуазита более стабильны, чем фермент в растворе; эффективные константы скорости инактивации при температуре 59°C для гетерогенных образцов изменяются в пределах 0–2.3 × 10⁻⁴ с⁻¹, а в растворе в оптимуме рН стабильности фермента – 12.5 × 10⁻⁴ с⁻¹; каталитическая активность адсорбционных слоев щелочной фосфатазы составляет не более 1% активности нативного фермента.

Ключевые слова: щелочная фосфатаза, галлуазит, изотермы адсорбции, каталитическая активность, термостабильность

DOI: 10.31857/S0044453721070050

Природный глинистый минерал галлуазит состоит из слоев оксидов алюминия и кремния, закрученных в трубки, причем слой кремнезема находится на внешней стороне трубки, а слой оксида алюминия – на внутренней [1]. Галлуазит является высокоэффективным адсорбентом благодаря уникальной трубчатой структуре и способности иметь различные заряды на внутренней и наружной поверхности нанотрубок. Первыми ферментами, иммобилизованными на галлуазите, были α-амилаза и уреаза [2]. В последние 10 лет иммобилизацией на галлуазитах получены активные и стабильные биокатализаторы на основе хлоропероксидазы [3], лакказы [4], липазы [5, 6], α-амилазы [7], пероксидазы [8]. На щелочной фосфатазе, интеркалированной в нанотрубки проведена реакция биоминерализации [9].

Цель данной работы – исследовать адсорбцию щелочной фосфатазы на образцах галлуазита, различающихся параметрами пористой структуры, и сравнить каталитические свойства и термостабильность фермента в растворе и на поверхности образцов галлуазита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована адсорбция щелочной фосфатазы слизистой кишечника быка. Щелочная фосфатаза – димерный фермент, относительная молекулярная масса протомера 69000, рI 5.7. Использован лиофилизированный препарат (SIGMA) с содержанием белка 25%.

Адсорбционные измерения. Адсорбцию проводили из водных растворов фермента в интервале концентраций 50–800 мкг/мл. К 50 мг адсорбента добавляли 5 мл раствора фермента и оставляли в холодильнике на 5 суток. Величину адсорбции рассчитывали по разности концентраций фермента в исходном и конечном растворах. После окончания адсорбции образцы промывали несколько раз водой для удаления остатков фермента, добавляли по 5 мл воды и оставляли в холодильнике на 5 суток для проверки обратимости адсорбции. Величина десорбции фермента не превышала 2%, т.е. в исследованных условиях адсорбция щелочной фосфатазы практически необратима.

Определение концентрации щелочной фосфатазы. Содержание активного фермента определяли по скорости гидролиза динатриевой соли *n*-нитрофенилфосфата в 0.05 М карбонатном буфере

Таблица 1. Текстуальные параметры исследованных образцов галлуазита

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	D_1 , нм	D_2 , нм
Галлуазит-1	28	2	0.14	3.5	50
Галлуазит-2	50	7	0.15	3.5	12
Галлуазит-3	250	80	0.18	3.5	25
Галлуазит-4	215	25	0.19	3.5	50

Таблица 2. Предельные адсорбции щелочной фосфатазы и площадки, приходящиеся на молекулу фермента на поверхности галлуазита

Образец	$S_{\text{БЭТ}} - S_{\text{микро}}$, м ² /г*	Предельная адсорбция		$S_{\text{молекулы}}$, нм ²
		мг/г	мг/м ²	
Галлуазит-1	26	18	0.69	330
Галлуазит-2	43	23 (12**)	0.54	430
Галлуазит-3	170	14 (6**)	0.08	2800
Галлуазит-4	190	8	0.04	5500

* $S_{\text{БЭТ}} - S_{\text{микро}}$ – поверхность, теоретически доступная для адсорбции.

** расчет по начальному участку изотермы адсорбции.

(рН 8.5). Использовали насыщающие концентрации субстрата (3.5 мМ). Ферментативную реакцию проводили в стеклянной кювете ($l = 1$ см). Скорость накопления окрашенного продукта реакции – *n*-нитрофенола – определяли фотометрированием при $\lambda = 400$ нм. Предварительно строили калибровочные зависимости.

Определение параметров уравнения Михаэлиса–Ментен. Константа Михаэлиса (K_M) и максимальная скорость (V), характеризующие каталитические свойства ферментов, определяли для щелочной фосфатазы в растворе и на поверхности образцов галлуазита в реакции гидролиза синтетического субстрата (динатриевая соль *n*-нитрофенилфосфата, SIGMA). Ферментативную реакцию проводили в фосфатном буфере (рН 7.5), интервал концентраций субстрата 0.15–1 мМ. Для обработки экспериментальных данных использовали линейное уравнение Лайнуивера–Берка.

Термоинактивация щелочной фосфатазы. Растворы фермента в фосфатном буфере (рН 7.5, оптимум рН стабильности фермента) и гетерогенные образцы подвергали термообработке при 59°C. Время термообработки варьировали от 15 мин до 2 ч. Полученные зависимости активности фермента от времени термообработки обрабатывали в координатах кинетического уравнения первого

порядка и определяли эффективные константы скорости термоинактивации.

Физико-химические методы исследования. Определение параметров пористой структуры галлуазита проводили на сорбтометре ASAP 2010 (Micromeritics, США). Предварительно образцы вакуумировали при 50°C в течение 10 ч.

Электронные микрофотографии образцов галлуазита получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6000 NeoScope.

Адсорбенты. Исследовали 4 образца галлуазита (производитель ООО “МТиНМ”, Россия), текстурные параметры которых приведены в табл. 1.

Значения D_1 и D_2 – положения максимумов на кривых распределения объемов пор по их размерам (рис. 1). Считается, что первый максимум соответствует порам внутренней поверхности галлуазита, включая и межслоевые пространства, а второй максимум – среднему размеру внутренних диаметров нанотрубок [10]. Приведенные на рис. 2 электронные микрофотографии свидетельствуют о различной морфологии исследованных образцов галлуазита. Образец 1 состоит в основном из трубчатых структур, тогда как в других образцах помимо трубчатых структур присутствуют сферические и пластинчатые структуры, а также их агрегомеры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции щелочной фосфатазы на образцах галлуазита. При адсорбции на образцах 1 и 4 получены изотермы L-типа, а на образцах 2 и 3 – двухступенчатые изотермы. Все изотермы адсорбции обработаны в линейных координатах уравнения Ленгмюра и рассчитаны предельные величины адсорбции фермента. В случае образцов галлуазит-2 и галлуазит-3 определены два значения предельной адсорбции. Полученные величины приведены в табл. 2.

Изотермы адсорбции ферментов на образцах галлуазита ранее получены для липазы [5, 6], лизоцима [6] и пероксидазы [8], однако авторы этих публикаций изотермы никак не обрабатывали.

Из приведенных на рис. 3 и в табл. 2 данных следует, что максимальные адсорбции получены на образцах, обладающих меньшей удельной поверхностью. Причем, если в расчете на единицу массы адсорбция различается в 2–3 раза, то в расчете на единицу поверхности – практически на порядок. На порядок различаются и рассчитанные из предельной адсорбции площадки, приходящиеся на одну молекулу фермента на поверхности этих образцов (табл. 2). По-видимому, наличие значительных количеств микропор в образцах 2 и 3 препятствует закреплению молекул белка на поверхности. Полученные нами пре-

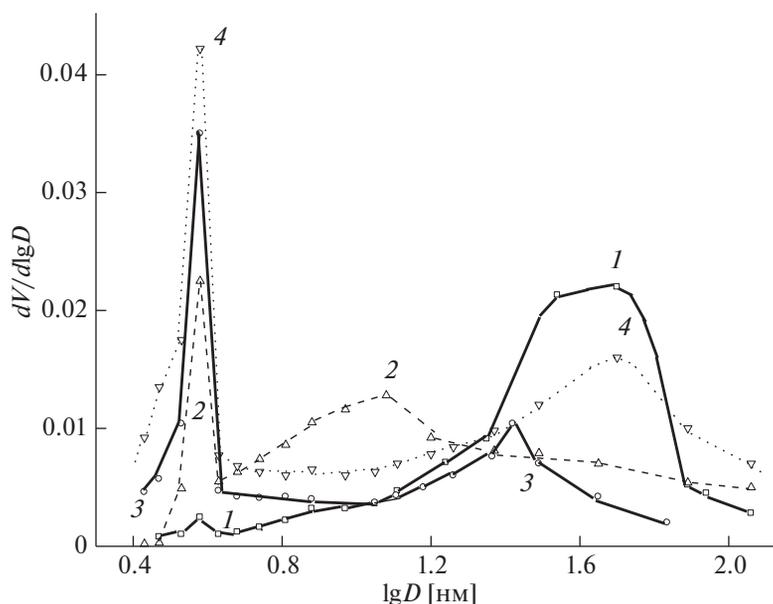


Рис. 1. Кривые распределения объемов пор образцов галлуазита по их размерам. Номер кривой соответствует номеру образца.

дельные адсорбции можно сравнить с величинами адсорбции α -амилазы и уреазы на галлуазите ($S_{БЭТ} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$ и внутренний диаметр 20 нм [2]). Величины адсорбции составили 15 и 11.7 мг/г соответственно для уреазы и α -амилазы. В расчете на единицу поверхности – 0.25 и 0.20 мг/м², что вполне укладывается в найденную нами тенденцию уменьшения адсорбции с увеличением удельной поверхности. К сожалению, в других работах по адсорбции ферментов на галлуазитах [3–9] нет сведений о текстурных характеристиках образцов.

В табл. 3 приведены параметры уравнения Михаэлиса–Ментен, характеризующие каталитические свойства фермента в растворе и на поверхности исследованных образцов галлуазита.

Проведенное исследование показало, что щелочная фосфатаза на поверхности галлуазита сохраняет не более 1% по сравнению с активностью в растворе (см. табл. 3). По литературным данным лакказы на поверхности галлуазита сохраняла ~20% активности [4], липаза – до 80% [5]. Константа Михаэлиса в случае гетерогенных образцов возрастает в несколько раз по сравнению с полученной для фермента в растворе, что характерно для иммобилизованных ферментов. В литературе приведены параметры уравнения Михаэлиса–Ментен для хлоропероксидазы, иммобилизованной на галлуазите в реакции хлорирования монохлордимедона [3]. Аналогичные параметры для нативного фермента не сообщаются.

Интересные результаты получены при проведении ферментативной реакции последовательно

на одном и том же образце. Как видно из рис. 4, образцы, сохранившие минимальную активность (галлуазит-1 и галлуазит-4) не теряют активности при проведении шести последовательных циклов на одном и том же образце. Два других образца, сохранивших активность в большей степени, постепенно теряли активность, если каталитическую реакцию проводили последовательно на одном и том же образце. Различается и термостабильность гетерогенных биокатализаторов. Кинетические зависимости термоинактивации щелочной фосфатазы при 59°C в буферном растворе (7.5) и фермента на поверхности исследованных образцов галлуазита приведены на рис. 5. Рассчитанные из экспериментальных данных эффективные константы скорости термоинактивации

Таблица 3. Параметры уравнения Михаэлиса–Ментен (K_M и V) и эффективные константы скорости инактивации фермента ($k_{эфф}$) при 59°C в буферном растворе (рН 7.5) и на поверхности образцов галлуазита

Фермент	K_M , мМ	V_{max} , мкмоль/(мин мг белка)	$k_{эфф} \times 10^4$, с ⁻¹
В растворе, рН 7.5	0.1	146	12.3
На галлуазите-1	0.3	0.4 (~0.3%*)	стабилен**
На галлуазите-2	0.8	1.4 (~1%*)	1.2
На галлуазите-3	0.7	1.2 (~0.8%*)	2.3
На галлуазите-4	0.6	0.2 (~0.1%*)	стабилен**

* доля активности по сравнению с активностью в растворе.

** не теряют активности после 2 ч термообработки при 59°C.

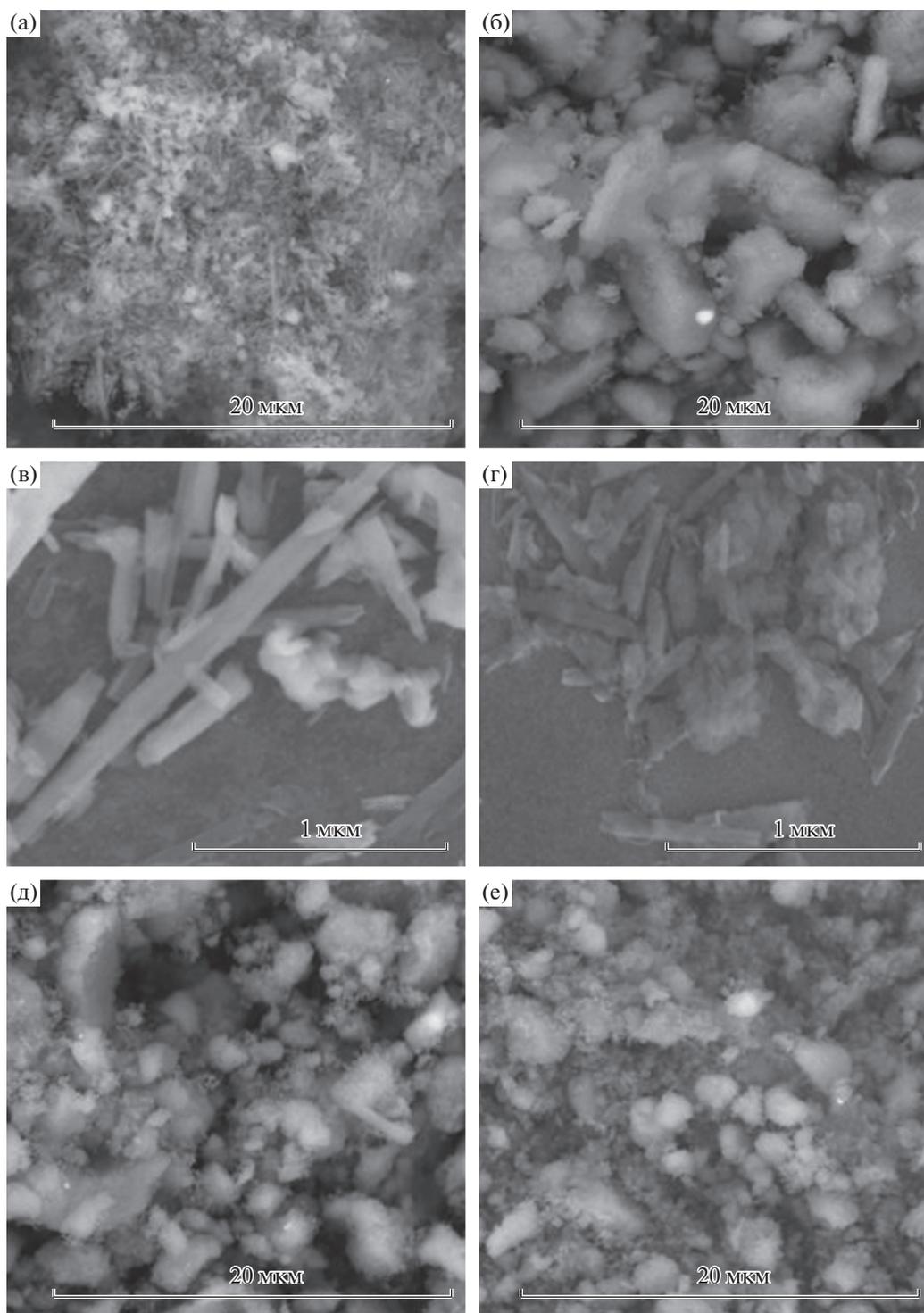


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов: галуазит-1 (а, в); галуазит-2 (б, г); галуазит-3 (д) и галуазит-4 (е).

ции приведены в табл. 3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что фосфатаза на поверхности галуазита более стабильна при воздействии повышенных температур. В буферном растворе в оптимуме рН стабильности (рН 7.5) при 59°C фермент теряет половину активности менее,

чем за 15 мин, а фосфатаза на поверхности образцов 1 и 4 не теряет первоначальной активности, по крайней мере, в течение 2 ч. Фермент на поверхности образца галуазит-2 не теряет активности после 15 мин выдержки при 59°C, а на галуазит-3 потеря активности начинается с первых минут термо-

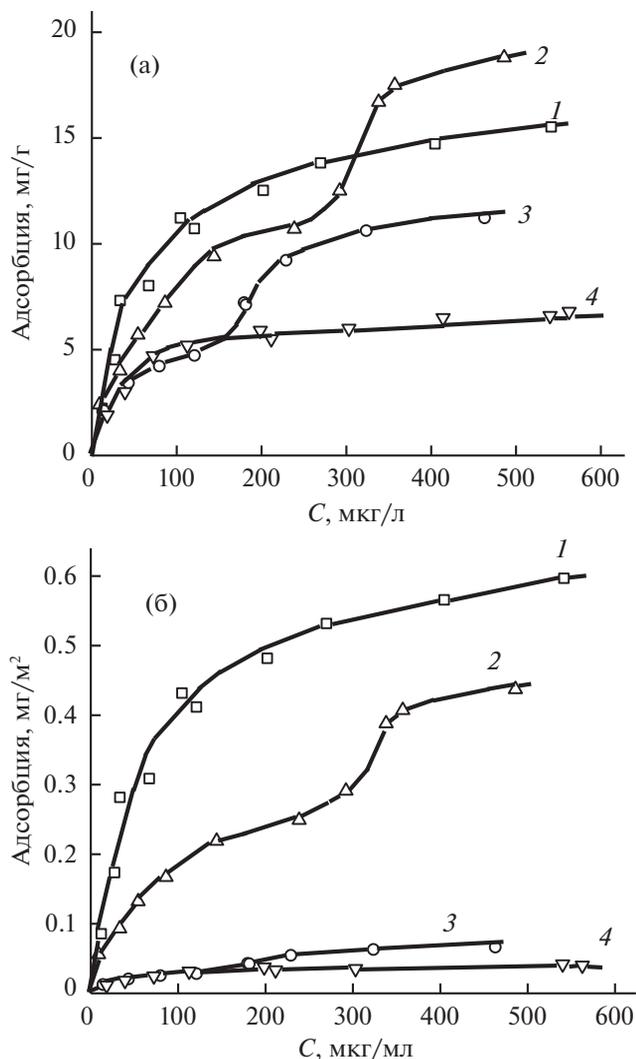


Рис. 3. Изотермы адсорбции щелочной фосфатазы на образцах галлуазита в расчете на единицу массы (а) и единицу поверхности (б). Номер зависимости соответствует номеру образца.

обработки. Константа скорости инактивации щелочной фосфатазы в растворе в 5–10 раз выше, чем на образцах 3 и 2 (соответственно 12.3×10^{-4} , 2.3×10^{-4} и $1.2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Термостабильность адсорбционных слоев ферментов – одно из преимуществ гетерогенных биокатализаторов. Это свойство отмечено ранее и для ферментов, иммобилизованных на поверхности галлуазита [3, 5, 6].

Таким образом, максимальные величины адсорбции щелочной фосфатазы (в расчете на единицу массы и на единицу поверхности) получены на образцах галлуазита с небольшой величиной удельной поверхности (28 и 50 м²/г). Установлено, что десорбция ферментов с поверхности галлуазитов составляет не более 2%, а каталитическая активность – не более 1% по сравнению с активностью нативного фермента. Щелочная

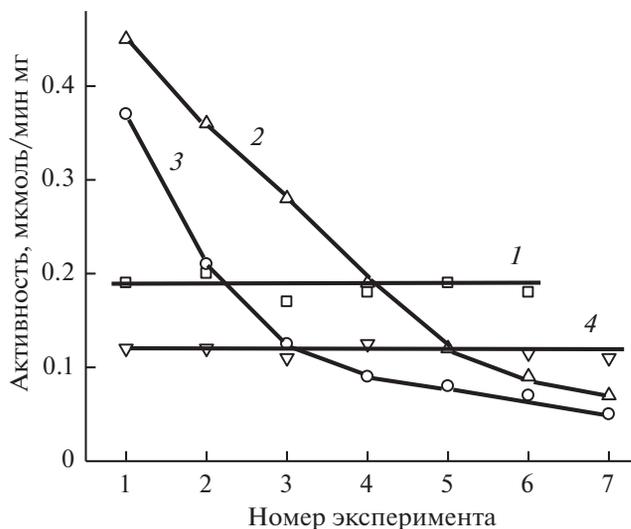


Рис. 4. Каталитическая активность щелочной фосфатазы на поверхности галлуазита при последовательном проведении эксперимента. Номер зависимости соответствует номеру образца.

фосфатаза на поверхности всех исследованных образцов галлуазита более устойчива к воздействию повышенных температур, чем в растворе. По другим свойствам образцы можно разделить на две группы и выделить общие свойства адсорбционных слоев щелочной фосфатазы для каждой группы.

К первой группе отнесены образцы, у которых внутренние диаметры нанотрубок максимальные, – галлуазит-1 ($S_{\text{БЭТ}} = 28 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{max}} = 50 \text{ нм}$) и галлуазит-4 ($S_{\text{БЭТ}} = 215 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{max}} = 50 \text{ нм}$). Для этих образцов характерны изотермы адсорбции L-типа и постоянство активности фермента при многократном проведении реакции на одном и том же образце, а также сохранение каталитической активности фермента на поверхности образцов после обработки при 59°C в течение 3 ч.

Ко второй группе отнесены образцы с меньшими внутренними диаметрами нанотрубок – галлуазит-2 ($S_{\text{БЭТ}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{max}} = 12 \text{ нм}$) и галлуазит-3 ($S_{\text{БЭТ}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{max}} = 25 \text{ нм}$). Для этих образцов характерны двухступенчатые изотермы адсорбции, падение каталитической активности при многократном проведении ферментативной реакции на одном и том же образце и значительно меньшая термостабильность фермента на поверхности этих образцов по сравнению с образцами галлуазит-1 и галлуазит-4.

Проведенное исследование показало, что особенности адсорбции щелочной фосфатазы (а, возможно, и других ферментов) и свойства адсорбционных слоев ферментов в значительной степени определяются текстурными параметрами образцов галлуазита.

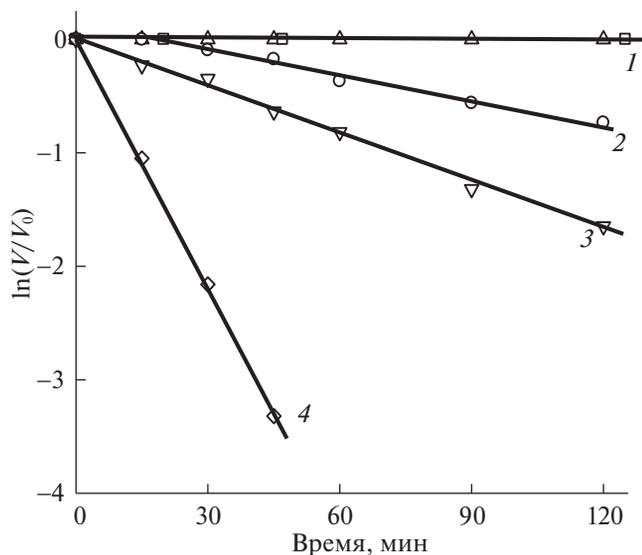


Рис. 5. Кинетические зависимости в координатах уравнения первого порядка для термоинактивации щелочной фосфатазы на поверхности галлуазита-1 и галлуазита-4(1), галлуазита-3 (2), галлуазита-2(3) и в растворе (4).

Исследование текстурных и морфологических характеристик образцов галлуазитов выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10160).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joussein E. // *Developments in Clay Science* 2016. V. 7. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00023-6>
2. Zhara. K., Zhanga B., Liua L. et al. // *Catal. Commun.* 2010. V. 12. P. 259.
3. Fan H., Hu M., Li S. et al. // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 163. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.016>
4. Kadam A.A., Jang J., Jee S.C. et al. // *Carbohydrate Polymers.* 2018. V. 194. P. 208.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.046>
5. Wang H., Zhao X., Wang S. et al. // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1392. P. 20.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.201503002>
6. Sun J., Yendluri R., Liu K. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016.
<https://doi.org/10.1039/c6cp07450b>
7. Pandey G., Munguambe D.M., Tharmavaram M. et al. // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 136. P. 184.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.201611034>
8. Zhai R., Zhang B., Wan Y. et al. // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 214. P. 304.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.073>
9. Pietraszek A., Karewicz A., Widnic M. et al. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2019. V. 173. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.09.040>
10. Pasbakhsh P., Churchman G.J., Keeling J.L. // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 74. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.074.33;544.723.5

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ CO_2 ИЗВЕСТКОВЫМ СОРБЕНТОМ
В ПРОТОЧНОМ АДСОРБЕРЕ

© 2021 г. В. С. Деревщиков^{a,b,c,*}, Е. Д. Казакова^{a,b}, Ж. В. Веселовская^a,
Д. А. Яценко^a, Д. В. Козлов^a

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

^c Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: derevshchikov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.09.2020 г.

После доработки 17.09.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Исследованы закономерности хемосорбции CO_2 сорбентом диоксида углерода известковым гранулированным поглотителем Draeger 800+. Изучена динамика изменения текстурных характеристик, фазового и химического составов материала в процессе хемосорбции на уровне индивидуальных гранул сорбента. Проведено исследование зависимости времени защитного действия сорбента от высоты его слоя, а также от скорости потока и концентрации углекислого газа в исходной газовой смеси. На основе экспериментальных данных получено эмпирическое уравнение, которое можно использовать для предсказания защитного времени слоя гранул поглотителя Draeger 800+ при известных значениях времени контакта и концентрации диоксида углерода в газовой смеси.

Ключевые слова: сорбент, натронная известь, диоксид углерода, время защитного действия, наркозный аппарат

DOI: 10.31857/S0044453721070098

В современной медицинской анестезиологической практике для проведения ингаляционного наркоза используют наркозные аппараты, работающие по принципу полужакрытого и закрытого контуров. При этом наркозно-дыхательная смесь циркулирует между пациентом и наркозной установкой [1]. Накопление углекислого газа в наркозно-дыхательной смеси, происходящее в результате дыхания, отрицательно влияет на здоровье пациента. В частности, было показано, что углекислый газ в концентрации более 1 об. % увеличивает частоту дыхания человека, которая нормализуется при снижении концентрации CO_2 во вдыхаемом воздухе [2]. Для предотвращения роста концентрации диоксида углерода в газовой смеси в контуры наркозных установок встраивают адсорберы со сменным известковым поглотителем (сорбентом) углекислого газа [3–7].

К сорбентам диоксида углерода для применения в процессах ингаляционной анестезии предъявляются следующие основные требования: сорбент должен иметь высокую сорбционную динамическую емкость по CO_2 , сорбент должен быть механически прочным и не образовывать пыли, сорбент должен обеспечивать цветоиндикацию при дезактивации.

В настоящее время наиболее часто в качестве твердого сорбента для удаления CO_2 в наркозных аппаратах используют гранулированные материалы на основе натронной извести [7]. В ее состав входят $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (основной компонент), NaOH (активатор) и вода. Массовая доля NaOH в натронной извести обычно составляет около 3 мас. %, при этом влажность материала находится в пределах от 10 до 20 мас. %. Следует отметить, что известковые хемосорбенты применяют не только в наркозных аппаратах, но также и в других дыхательных системах с замкнутым контуром, таких как гипербарические камеры и ребризеры, а также в устройствах противопожарной безопасности и горноспасательном оборудовании [8–13].

Процесс поглощения диоксида углерода натронной известью можно представить следующими стадиями:

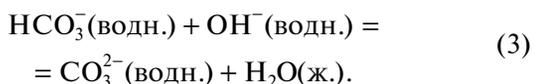
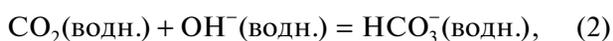
1) внешняя диффузия CO_2 через пограничный (газовый) слой к поверхностной пленке водного щелочного раствора, содержащего ионы Ca^{2+} и Na^+ ;

2) растворение углекислого газа в поверхностной водной пленке и его превращение в гидрокарбонат-ионы и карбонат-ионы;

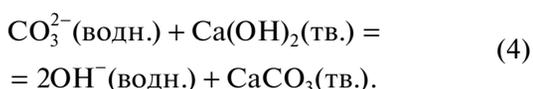
3) взаимодействие карбонат-ионов с катионами кальция, находящимися в поверхностной водной пленке, с образованием карбоната кальция;

4) продвижение зоны химической реакции внутрь зерна.

Растворение углекислого газа в щелочных водных растворах сопровождается протеканием следующих процессов [14]:

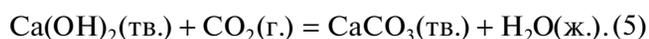


Растворимость гидроксида натрия существенно выше растворимости гидроксида кальция, поэтому в NaOH-содержащих известковых сорбентах концентрация OH^- в поверхностной водной пленке выше, чем в известковых сорбентах без добавления щелочного гидроксида. В связи с этим, добавление гидроксида натрия в состав поглотителя существенно ускоряет реакцию (3). Далее происходит регенерация гидроксид-ионов по реакции:



Таким образом, гидроксид натрия выступает катализатором поглощения CO_2 : ускоряет процесс образования продукта реакции по реакции (3) и регенерируется по (4).

В целом, процесс поглощения газообразного CO_2 натронной известью можно описать следующей суммарной реакцией:



На сорбционные характеристики известковых поглотителей CO_2 , такие как сорбционная емкость и защитное время сорбента, влияют как физико-химические свойства материала (размер частиц, пористость и площадь поверхности), так и рабочие условия процесса (скорость потока газа, концентрация CO_2 , температура и влажность газовой смеси) [11].

Процесс хемосорбции CO_2 сопровождается изменением текстуры материала, но до сих пор эволюция характеристик пористой структуры хемосорбентов на основе натронной извести в ходе сорбционного процесса не была детально исследована. В данной работе представлены результаты изучения хемосорбции CO_2 коммерческим известковым сорбентом Draeger 800+ на уровне отдельных гранул и слоя сорбента. Подробно обсуждается влияние процесса сорбции CO_2 на изменения химического и фазового составов материала, а также его текстуры и пористой структу-

ры. Кроме того, в работе получены зависимости защитного времени сорбента от высоты слоя, скорости потока газа и концентрации CO_2 в газовой смеси, на основе которых предложено универсальное уравнение, которое можно использовать при проектировании дыхательных систем с замкнутым контуром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе мы исследовали известковый сорбент Draeger 800+ фирмы Draegerwerk (Германия), широко распространенный на российском медицинском рынке поглотителей CO_2 . Гранулы Draeger 800+ представляют собой полусферические частицы диаметром 4 мм.

Массовое содержание элементов в образцах сорбентов (Li, K, Ca, Y, Al и др.) было определено с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа на приборе ARL Perform'X (Thermo Scientific). Химический состав сорбентов был также охарактеризован методом синхронного термического анализа (СТА) на приборе STA 449 Jupiter (Netzsch, Германия). Образцы нагревали в токе воздуха со скоростью $10^\circ\text{C} \text{ мин}^{-1}$.

Данные по пористой структуре материалов в области микро-мезопор были получены из изотерм адсорбции-десорбции азота, измеренных при 77 К на анализаторе площади поверхности и размера пор Nova 1200e. Перед измерением образцы дегазировали при 120°C в вакууме не менее 2 ч. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Барретта–Джойнера–Халенды. Для характеристики пористой структуры образцов в области мезопор и макропор использовали метод ртутной порометрии. Эксперименты проводили на установке Micromeritics Autopore VI2500.

Морфологию образцов сорбента изучали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микроскоп Jeol JSM-6460 LV.

Рентгенофазовый анализ (РФА) в процессе хемосорбции CO_2 проводили *in situ* на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия). Источником излучения является рентгеновская трубка с медным анодом, средняя длина волны излучения $\text{CuK}_\alpha = 0.154184 \text{ нм}$ ($\text{CuK}_{\alpha 1} = 0.15406 \text{ нм}$, $\text{CuK}_{\alpha 2} = 0.154439 \text{ нм}$), ток генератора 40 мА, напряжение 40 кВ. Измерения проводились в камере Anton Paar XRK 900. В камере сорбент насыщали 10 об. % CO_2 в токе увлажненного гелия при комнатной температуре. Фазовый анализ проводился с использованием базы данных ICSD: использовались карточки 34240 для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 73446 для CaCO_3 . Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для фаз оценивали из уширения дифракционных максимумов (ширина на половине высоты) по формуле Шеррера с коэффициентом 0.9. Количественный

фазовый анализ проводился методом Ритвельда в программе Топаз (Bruker).

Сорбционную динамическую емкость хемосорбентов определяли с помощью проточной установки. Принцип работы установки основан на пропускании потока газа с известным содержанием диоксида углерода и паров воды через слой сорбента, помещенного в вертикальный реактор. В качестве реактора был использован адсорбер от детского наркотического аппарата Chigana (Словакия). Внутренний диаметр реактора – 66 мм. Высоту слоя сорбента варьировали от 10 до 58 мм. Объемная скорость подачи CO_2 и воздуха в реактор задавалась двумя регуляторами расхода газов РРГ-12 производства ООО “Элтчприбор”. Скорость подачи газовой смеси варьировали в диапазоне от 52 до 1075 л/ч. Время контакта газовой смеси с сорбентом (τ) рассчитывали как отношение объема слоя хемосорбента к объемной скорости подачи газовой смеси.

Влажность воздуха при испытании сорбента поддерживали на уровне 80% при 37°C с помощью увлажнителя “Fisher&Paykel”. Содержание CO_2 в потоке варьировали в диапазоне от 1 до 7 об. %. Для определения содержания уровня CO_2 в газовой смеси на выходе из реактора использовали преобразователь ИПДУ-02 и газоанализатор ПКУ-8 компании “ЭкоСис”.

Время защитного действия сорбента $t_{\text{защ}}$ (в минутах) в данной работе определяли как время пропускания газовой смеси, соответствующее выходной проскоковой концентрации диоксида углерода, равной 1 об. %. Сорбционную динамическую емкость $A_{\text{дин}}$ (в мас. %) рассчитывали по следующей формуле:

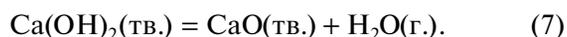
$$A_{\text{дин}} = \frac{UM}{V_M m_{\text{сорб}}} \int_0^{t_{\text{защ}}} (C_0 - C) dt \times 100\%, \quad (6)$$

где U – скорость подачи газовой смеси в реактор, л мин⁻¹; C_0 и C – концентрации CO_2 на входе и на выходе из реактора, об. %; M – молярная масса CO_2 , г моль⁻¹; V_M – мольный объем газа, л моль⁻¹; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента, г.

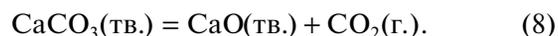
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Элементный состав коммерческого сорбента Draeger 800+ был установлен методом рентгеновской флуоресценции. Основным элементом, входящим в состав коммерческого поглотителя, является кальций. При пересчете на гидроксид кальция содержание последнего составляет 75–80 мас. %. Содержание Na в составе образцов Draeger 800+ превышает 1 мас. % – такое высокое значение связано с тем, что производители вводят в состав материала едкий натр для улучшения его сорбционной способности [7].

Из данных СТА следует, что при 100°C происходит удалением воды с поверхности сорбента, далее в области 500°C происходит разложение гидроксида кальция по реакции:



Кроме того, наблюдается небольшая потеря массы образца в области 750°C в результате термического разложения карбоната кальция:



Сопоставление результатов СТА и рентгенофлуоресцентного анализа позволяет заключить, что исследованный сорбент содержит 80 мас. % гидроксида кальция, 16 мас. % воды, 1.5 мас. % гидроксида натрия и 1 мас. % карбоната кальция. Остальное (1.5 мас. %) – компоненты, состав которых нам установить не удалось.

Для определения скорости хемосорбции CO_2 отдельными гранулами сорбционный процесс изучали в дифференциальном реакторе. Гранулы сорбента равномерно распределяли в один слой по решетке реактора (масса сорбента – 3 г). Далее, через реактор пропускали газозвушную смесь с объемной скоростью подачи 100 л ч⁻¹ при температуре 37°C. Концентрация CO_2 в газозвушной смеси составляла 1 об. % или 7 об. %. Каждый образец сорбента выдерживали в реакторе заданное время, после чего его извлекали из реактора и помещали в герметичный бюкс.

Скорость накопления CaCO_3 в гранулах сорбента определяли с использованием метода СТА. Содержание CaCO_3 и Ca(OH)_2 в образцах определяли по соответствующей области потери массы на кривых в термогравиметрическом эксперименте (см. реакции (7) и (8)). Из рис. 1 видно, что скорость образования продукта существенно снижается после 1 ч хемосорбции и практически не зависит от концентрации углекислого газа в исследованном диапазоне концентраций (1–7 об. %).

Согласно данным РФА *in situ* (рис. 2), исходный образец содержит частицы гидроксида кальция и небольшое количество CaCO_3 с размерами ОКР 25–30 нм для обеих кристаллических фаз. Изменения интенсивности дифракционных максимумов во время процесса хемосорбции CO_2 указывает на снижение содержания гидроксида кальция с 84 до 16 мас. % и стехиометрическое увеличение содержания карбоната кальция в образце. Из РФА следует, что образец после хемосорбции содержит кристаллиты Ca(OH)_2 с размерами ОКР 50 нм и CaCO_3 с размерами ОКР 10 нм.

Текстура образцов сорбента до и после сорбции CO_2 была исследована методами низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии и СЭМ. По данным низкотемпературной адсорбции азота образцы сорбента до и после

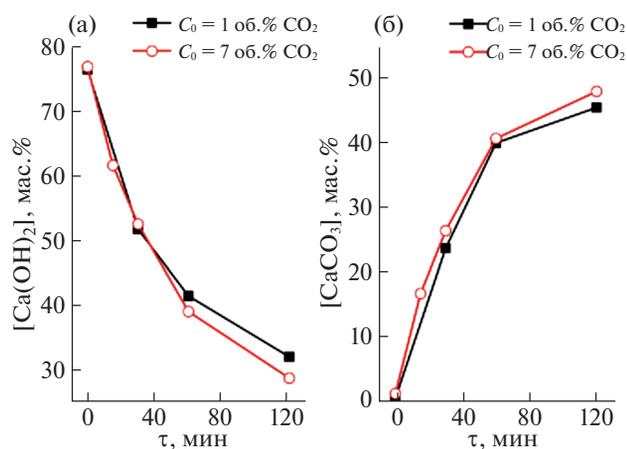


Рис. 1. Динамика изменения массового содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (а) и CaCO_3 (б) в ходе хемосорбции CO_2 на грануле сорбента.

сорбции CO_2 не содержат микропор и характеризуются преимущественно макропористой структурой, причем в образцах присутствуют макропоры с размером более 200 нм. По результатам исследования образцов сорбента методом ртутной порометрии было установлено, что в процессе хемосорбции CO_2 происходит уменьшение общего объема пор и удельной площади поверхности материала (табл. 1). В результате хемосорбции CO_2 уменьшается объем пор сорбента с размером в диапазоне 0.03–0.1 мкм, но увеличивается объем пор с размером 0.1–0.5 мкм. Сравнение изображений СЭМ до и после 120 мин сорбции CO_2 (рис. 2) указывает на укрупнение частиц на поверхности сорбента, что согласуется с данными ртутной порометрии.

Наблюдаемые изменения в текстуре сорбента связаны с протеканием реакции (5), которая характеризуется увеличением мольного объема твердого тела. Критерий Пиллинга–Бедворта ($K_{\text{П-Б}}$) для этой реакции составляет 1.1. Таким образом, при полном протекании реакции (5) общий объем твердого тела увеличится на 10%. Это согласуется с данными РФА, по которым размер кристаллитов агрегатов увеличивается.

Таблица 1. Зависимость удельной площади поверхности (S) и общего объема пор (V) сорбента от времени сорбции CO_2 (τ)

τ , мин	S , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	V , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$
0	26	0.36
15	22	0.33
30	22	0.33
60	18	0.31
120	15	0.29

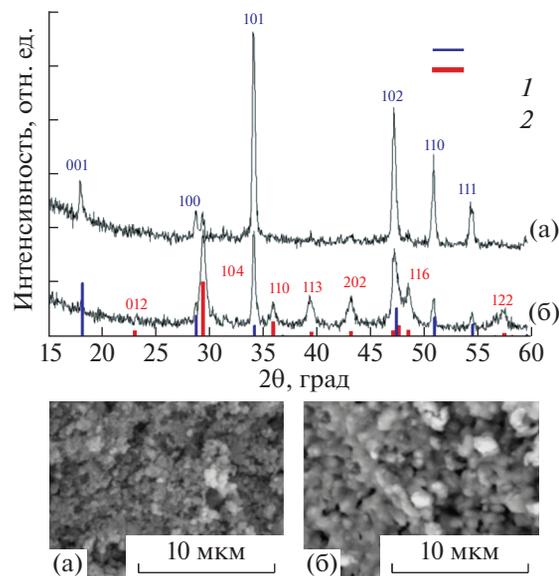


Рис. 2. Дифракционные картины (сверху) и СЭМ микрофотографии (снизу) образцов сорбента до (а) и после (б) 120 мин хемосорбции CO_2 . Штрих-диаграммы соответствуют пикам кристаллических фаз $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1) и CaCO_3 (2).

Вероятно, что именно рост кристаллитов и увеличение мольного объема твердого тела в ходе реакции (5) приводит к частичному заполнению пор материала. Образование дополнительного объема макропор с размерами 0.1–0.5 мкм может быть следствием перераспределения частиц для релаксации напряжений, возникающих в грануле сорбента из-за увеличения объема агрегатов в результате протекания химической реакции (5).

По результатам сорбционных экспериментов были определены времена защитного действия слоя сорбента ($t_{\text{защ}}$ — время до проскоковой концентрации 1 об. %) при различной скорости подачи газовой смеси U , высоте слоя сорбента L и концентрации CO_2 на входе в реактор C_0 (табл. 2). В таблице также представлены значения динамической сорбционной емкости материала ($A_{\text{дин}}$) на момент достижения проскоковой концентрации 1 об. % CO_2 на выходе из адсорбера. Первая серия экспериментов (№ 1–6 в табл. 2) была направлена на варьирование скорости подачи газовой смеси при постоянстве остальных параметров эксперимента. Было показано, что при увеличении скорости подачи газа время защитного действия сорбента и динамическая емкость сорбента уменьшаются. При самой высокой скорости подачи газовой смеси (1075 л ч^{-1}) выходная концентрация CO_2 не опускалась до нуля, т.е. CO_2 проходит через слой хемосорбента, который не успевает его полностью поглотить.

Также были проведены эксперименты с различной высотой слоя сорбента (№ 7–9 в табл. 2).

При использовании слоя сорбента с высотой 1 см выходная концентрация не опускается до нуля и очень быстро достигает значения 1 об. %. Результаты экспериментов № 1–9 укладываются в общую тенденцию: чем больше время контакта, тем выше значение защитного времени слоя сорбента. Результаты серии сорбционных экспериментов с различной концентрацией CO_2 (№ 10–12 в табл. 2) указывают на то, что при уменьшении концентрации CO_2 в смеси увеличивается время защитного действия слоя сорбента.

Для описания динамики сорбции слоем сорбента мы использовали уравнение Шилова [15]:

$$t_{\text{заш}} = K \frac{\tau}{\phi_0} - \tau_0, \quad (9)$$

где $t_{\text{заш}}$ – защитное время слоя сорбента до заданной проскоковой концентрации газа-сорбтива; τ – время контакта газовой смеси со слоем сорбента (мин); ϕ_0 – объемная доля газа-сорбтива в исходной смеси ($\phi_0 = C_0/100\%$); K – константа, зависящая от предельной сорбционной емкости и насыпной плотности материала; τ_0 – время формирования фронта сорбции (мин).

На рис. 3 представлены результаты экспериментов № 1–11 в координатах уравнения Шилова ($t_{\text{заш}} - \tau/\phi_0$). Можно видеть, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются линейной зависимостью. Из уравнения линейной аппроксимации были определены значения констант уравнения Шилова (9): $K = 133$, $\tau_0 = 21$ мин. Полученные константы можно использовать на практике для расчета времени защитного действия сорбента Draeger 800+ (до выходной концентрации 1 об. %), если известны значения времени контакта газовой смеси со слоем сорбента и объемной доли CO_2 в исходной газовой смеси.

Таким образом, изучены закономерности изменения состава и структурных характеристик сорбента Draeger 800+, широко используемого в Российской Федерации для очистки воздушно-дыхательных смесей от диоксида углерода для анестезиологии, в процессе сорбции CO_2 . Показано, что образование более крупных кристаллитов CaCO_3 чем у предшественника и его последующее накопление в процессе хемосорбции CO_2 приводит к перестройке текстуры, уменьшению общего объема пор материала от 0.36 до 0.29 $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$ и площади удельной поверхности от 26 до 15 $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$. Скорость накопления CaCO_3 из-за уменьшения поверхности доступной газу существенно уменьшается после 60 мин хемосорбции. Размер ОКР по данным РФА кристаллитов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ увеличивается с 10 до 50 нм.

Полученные экспериментальные зависимости времени защитного действия сорбента от входной скорости потока, концентрации CO_2 в газо-

Таблица 2. Результаты исследования сорбции CO_2 слоем сорбента Draeger 800+

№	U , л ч ⁻¹	L , см	C_0 , об. %	τ , с	$t_{\text{заш}}$, мин	$A_{\text{дин}}$, мас. %
1	52	5.8	7	14.5	445.1	34.7
2	97	5.8	7	7.8	207.5	30.9
3	155	5.8	7	4.9	128.5	29.1
4	342	5.8	7	2.2	50	26.4
5	538	5.8	7	1.4	25.5	20.9
6	1075	5.8	7	0.7	4	5.7
7	100	1.0	7	1.3	21.8	2.8
8	100	3.0	7	3.9	105.3	15.0
9	100	5.0	7	6.5	187.5	28.7
10	250	5.8	7	3.0	73.5	26.8
11	250	5.8	5	3.0	115.2	28.6
12	250	5.8	1	3.0	1263.5	51.0

вой смеси и высоты слоя хорошо описываются эмпирическим уравнением Шилова. По результатам линейной аппроксимации экспериментальных данных были определены коэффициенты уравнения Шилова, полученная зависимость может быть использована для оценки времени защитного действия сорбента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Новосибирской области РФ в рамках научного проекта № 19-43-543013. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда в

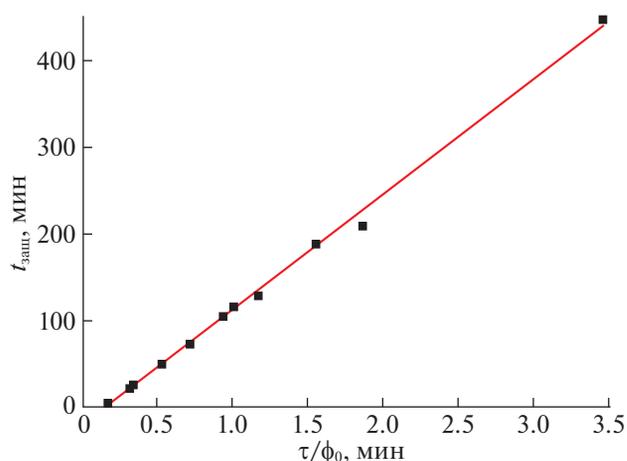


Рис. 3. Зависимость защитного времени сорбента ($t_{\text{заш}}$) от параметра τ/ϕ_0 (τ – время контакта газовой смеси со слоем сорбента, ϕ_0 – объемная доля CO_2 в исходной смеси): символы – экспериментальные значения (табл. 2), прямая – результат линейной аппроксимации по методу наименьших квадратов.

рамках научного проекта № 19-73-00079, а также при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект АААА-А17- 117041710087-3).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Морган-мл. Дж.Э., Мэгид С.М.* Клиническая анестезиология. Кн. 1 / пер. с англ. 2-е изд., испр. М.: Бином, 2001. С. 28.
2. *Jonathan L.S., David G.K., Randal J.K.* // J. Chem. Health Safety. 2009. V. 16. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.jchas.2008.06.003>
3. *Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин Б.В. и др.* Известковые поглотители нового поколения. – М.: Изд. дом “Спектр”, 2012. С. 9.
4. *Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Дворецкий С.И. и др.* Известковые хемосорбенты. Получение. Свойства. Применение. М.: Издательский дом “Спектр”, 2015. С. 5.
5. *Murray J.M., Renfrew C.W., Bedi A. et al.* // Anesthesiology. 1999. V. 91. P. 1342.
6. *Виталев Н.А., Родионов В.Я., Прокофьев А.Д.* // Новости хирургии. 1997. № 4. С. 21.
7. *Каташинский О.Ю., Золотарев А.И., Графов А.П. и др.* // Акт. проб. транс. мед. 2012. № 4 (30). С. 91.
8. *Harvey D., Pollock N.W., Gant N. et al.* // Diving Hyperb. Med. 2016. V. 46. № 2. P. 92.
9. *Sieber A., Pyle R.* // Underwater Tech. 2010. V. 29. № 2. P. 73.
<https://doi.org/10.3723/ut.29.073>
10. *Gai W.M., Deng Y.F., Du Y.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 40. 10794.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02314>
11. *Du Y., Gai W.M., Jin L.Z.* // J. Clean. Prod. 2018. V. 176. P. 216.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02314>
12. *Isa M.C., Yusoff N.H.N., Yati M.S.D. et al.* // Defence S&T Tech. Bull. 2012. V. 5. № 1. P. 1–10.
13. *Юркевич А.А., Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф.* Технологические основы производства химических компонентов систем жизнеобеспечения. СПб.: Менделеев. 2014. С. 288.
14. *Danckwerts P.V., Kennedy A.M.* // Chem. Eng. Sci. 1958. V. 8. №. 3–4. P. 201.
15. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: СО РАН, 2002. С. 371.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.6:544.2/7: 54-14/-16: 548.3/5

Посвящается памяти В.Д. Александрова (31.08.1942–16.06.2020)

КРИСТАЛЛЫ *n*-КВАТЕРФЕНИЛА: ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
И ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ И ПАРОВОЙ ФАЗЕ

© 2021 г. В. А. Постников^{a,*}, А. А. Кулишов^a, М. С. Лясникова^a, Г. А. Юрасик^a, А. С. Степко^a,
П. В. Лебедев-Степанов^a, О. В. Борщев^b

^a Российская академия наук, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”, Москва, Россия

^b Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова,
Москва, Россия

*e-mail: postva@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.08.2020 г.

После доработки 24.08.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Представлены результаты исследования роста кристаллических пленок *n*-кватерфенила в условиях парового физического транспорта. Экспериментально изучена поверхностная энергия их наиболее развитой грани (001) методом контактного угла смачивания. В приближении метода атомно-силового поля OPLS определены значения поверхностной энергии граней кристалла *n*-кватерфенила (100), (010), (110) и (001). С учетом кристаллического строения и полученных значений поверхностной энергии граней проведен анализ морфологии кристаллов. В рамках классической нуклеационной теории исследованы параметры зародышеобразования кристаллов *n*-кватерфенила в экспериментальных условиях роста из растворов на межфазной границе “раствор–воздух” и из паровой фазы (метод парового физического транспорта).

Ключевые слова: органические полупроводниковые кристаллы, кристаллическая структура, рентгенодифракционный анализ, рост кристаллов, поверхностные свойства, зародышеобразование

DOI: 10.31857/S0044453721070220

Линейные сопряженные олигомеры представляют большой интерес для задач органической электроники и фотоники с точки зрения возможности получения на их основе органических полупроводниковых кристаллов с высоким структурным совершенством [1–4]. В формировании кристаллов основную роль играют их поверхностные свойства и внешние условия ростовой среды. В условии термодинамического равновесия внешний облик кристалла (габитус) определяется принципом Гиббса–Кюри–Вульфа [5]. В реальных условиях кристаллы линейных олигомеров при взаимодействии с внешней средой, как правило, имеют выраженную двумерную (пленки, пластины) или одномерную (иглы, стержни) анизотропию роста [6]. Линейные олигомеры, у которых кристаллическая структура состоит из параллельных плотноупакованных в “паркетно-елочном” порядке молекулярных слоев, склонны к 2D-кристаллизации на границе раздела фаз [7–10]. По этой причине в настоящее время уделяется пристальное внимание методам роста из растворов, позволяющим получать обширные ультратонкие (в пределе 1–3 монослоев) монокристаллические пленки [2, 3, 11]. В случае низкой растворимости для получения крупных монокристаллических пленок целесообразно использовать метод парового физического транспорта (ПФТ) [1, 12]. В условиях метода ПФТ скорость роста кристаллов и степень их химической чистоты существенно выше, чем в растворных способах, однако в данном случае для крупных кристаллических пленок гораздо сложнее добиться качественной огранной морфологии боковых граней и стабильного роста на межфазной границе с подложкой [10].

Молекула *n*-кватерфенила состоит из четырех сопряженных фенильных групп и характеризуется высоким внешним квантовым выходом фотoluminesценции в растворах и кристаллическом состоянии [8]. При низкой растворимости (0.2 г/л в толуоле при 20°C) методы роста из растворов позволяют выращивать образованные спонтанным образом монокристаллы *n*-кватерфенила длиной до 8 мм и толщиной ~50 мкм в течение 25 сут [4, 8]. При высыхании в течение несколь-

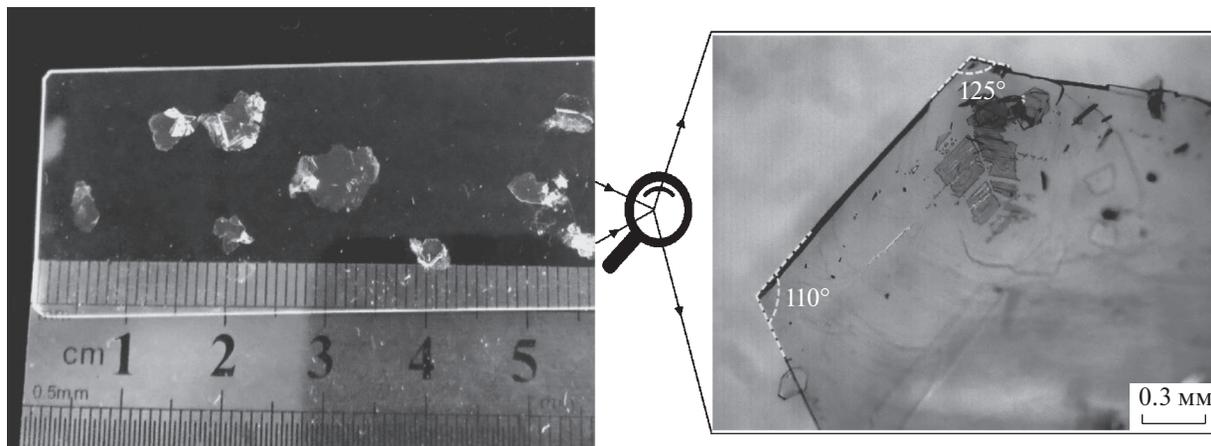


Рис. 1. Кристаллические пленки *n*-кватерфенила, выращенные методом ПФТ.

ких часов на подложке капли раствора при постоянной температуре могут сформироваться монокристаллические пленки длиной до 2 мм, толщина которых может составлять 5–10 мономолекулярных слоев [13], однако данный процесс пока плохо воспроизводим, поскольку в целом закономерности образования и роста такого рода объектов еще мало изучены. Результаты теоретического моделирования методами теории функционала электронной плотности поверхностных свойств кристаллов нескольких гомологических семейств линейных олигомеров, в том числе и *n*-кватерфенила, представлены в работах Набока и его соавт. [14–16]. На основании полученных значений поверхностной энергии основных низко индексных граней кристаллов с использованием принципа Гиббса–Кюри–Вульфа предсказана равновесная форма кристаллов рассматриваемых линейных олигомеров. Однако исследований, посвященных анализу зародышеобразования органических кристаллов в реальных условиях роста с учетом анизотропии поверхностных свойств и структуры кристаллов в литературе немного [17–21], а для линейных сопряженных олигомеров они почти отсутствуют.

Данная работа посвящена исследованию поверхностных свойств кристаллов *n*-кватерфенила методом атомно-силового поля OPLS и анализу в рамках классической теории нуклеации [22–24] параметров образования кристаллических зародышей из раствора на границе раздела “жидкость–воздух” и из паровой фазы. Представлены результаты по выращиванию монокристаллических пленок *n*-кватерфенила в условиях парового физического транспорта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для выращивания кристаллов использовали *n*-кватерфенил, синтезированный по

схеме металлоорганического синтеза в условиях Сузуки [8]. Использовали толуол (“ос.ч.”) и изопропанол (“ч.д.а.”). В качестве инертного газа для продувки ростовой трубы в процессе роста кристаллов использовали азот (марки б) производства НИИ КМ (Москва).

Рост кристаллов. Для получения кристаллических пленок *n*-кватерфенила из раствора применяли метод “растворитель–осадитель”, детали которого и особенности роста кристаллов ранее описаны в работах [4, 8]. Для анализа морфологии граней кристаллов привлекали выращенные из капель раствора толуола на стеклянных подложках в условии медленного изотермического испарения микрокристаллы с правильной ограниченной формой [13]. Крупные кристаллические пленки также получали методом парового физического транспорта (ПФТ) на ростовой установке в двухзонном исполнении: в “горячей” зоне при $T_0 = 523$ К располагали стеклянную лодочку с веществом в порошкообразном мелкокристаллическом состоянии, а “холодную” зону для роста кристаллов поддерживали при температуре на 40 К ниже T_0 . Крупные кристаллические пленки длиной до 10 мм и толщиной до 20 мкм (рис. 1) выращивали в течение 48 ч в слабом потоке азота (0.2 л/ч). Формирование крупных свободно лежащих кристаллов (отсутствие адгезии с поверхностью ростовой трубы) происходило на узком участке в начале “холодной” зоны (перешеек между “горячей” и “холодной” зонами 2–3 см).

Оптическая микроскопия. Морфологию кристаллических пленок и их толщину изучали с помощью лазерного сканирующего конфокального микроскопа Olympus LEXT OLS 3100.

Рентгеноструктурный анализ. Структуру наиболее крупных монокристаллических пленок *n*-кватерфенила, выращенных методом ПФТ, исследовали на порошковом рентгеновском ди-

фрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$. Скорость записи 2 град/мин. Предварительно выполняли ламинирование кристаллических образцов на кварцевую подложку за счет сил межмолекулярного взаимодействия и рентгенодифракционное отражение фиксировали от плоской поверхности кристаллов.

Поверхностные свойства растворов и кристалла. Исследования поверхностного натяжения растворов и краевого угла смачивания проводили на оптическом приборе ОСА 15ЕС (Dataphysics, Германия) при 22–24°C. Поверхностное натяжение насыщенного раствора *n*-кватерфенила в толуоле определяли по методу висячей капли. Во избежание испарения каплю раствора выдавливали внутрь небольшой герметичной кварцевой кюветы с прозрачными стенками. Поверхностное натяжение капли насыщенного раствора также определяли в условиях атмосферы, насыщенной парами изопропилового спирта, который предварительно наливали на дно кварцевой кюветы.

Поверхностную энергию σ_{001}^V определяли только для наиболее развитой грани (001) с помощью модифицированного уравнения Юнга с использованием экспериментально измеренных значений краевого угла смачивания θ_{001} дистиллированной водой [25]: $\cos \theta_{001} = -1 + 2(\sigma_{001}^V \sigma_w^d)^{1/2} / \sigma_w$, где $\sigma_w = 72.8 \text{ мДж/м}^2$ и $\sigma_w^d = 21.8 \text{ мДж/м}^2$ [26] – поверхностное натяжение воды и вклад дисперсионных сил в данную величину соответственно. Для измерений использовали несколько наиболее крупных кристаллических пленок *n*-кватерфенила, выращенных методом ПФТ.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛА

Поверхностную энергию граней кристалла *n*-кватерфенила рассчитывали методом атомного силового поля OPLS [27]. В расчетах использовали рентгеноструктурные данные монокристалльного эксперимента [8] о взаимном расположении молекул в кристалле, а также – о положениях атомов в молекуле, на основе чего строили параллельные молекулярные бислои (кластеры), лежащие в одной из трех кристаллографических плоскостей (001), (010), (110) или (100), содержащие 78 молекул в случае расчета энергии плоскости (001) и по 54 молекулы в трех остальных указанных ориентациях плоскостей. Определяли полную ван-дер-ваальсову энергию ориентированного бислоя U_{hkl} . Далее аналогично вычисляли энергию идентичных монослоев, составляющих бислой, U_{1hkl} . Энергия связи бислоев равна $\Delta U_{hkl} = U_{hkl} - 2U_{1hkl}$. В модели принято, что положительно определенная энергия когезии равна $-\Delta U_{hkl}$, а поверхностная энергия равна отношению энер-

Таблица 1. Поверхностные свойства растворителей и насыщенных растворов *n*-кватерфенила (20°C), мДж/м²

Растворитель	σ_L	σ_L^i	σ_{LV}	σ_{LV}^i
Толуол	29.1 28.5 [28]	26.4	27.7	26.0
Изопропанол	21.8 21.7 [28]	–	–	–

Обозначения: σ_L и σ_L^i – поверхностное натяжение чистого растворителя на открытом воздухе и внутри кварцевой кюветы с атмосферой, насыщенной парами изопропанола соответственно; σ_{LV} и σ_{LV}^i – поверхностное натяжение насыщенного раствора толуола в воздухе, насыщенном парами толуола и смесью паров толуола и изопропанола соответственно.

гии когезии к удвоенной площади монослоя: $\sigma_{hkl} = -\Delta U_{hkl} / 2S_{1hkl}$ [25, 26].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поверхностные свойства. В табл. 1 представлены полученные данные о поверхностном натяжении чистых растворителей и насыщенного раствора *n*-кватерфенила в толуоле. Для оценки воздействия диффузии изопропанола на поверхностные свойства жидкой фазы в условиях роста кристаллов на границе раздела раствор–воздух (метод “растворителя–осадителя” [7–9, 23]) нами проведены соответствующие исследования по методу висячей капли, выдавливаемой внутрь закрытой кварцевой кюветы с небольшим количеством изопропилового спирта на дне. Как видно из табл. 1, наличие в атмосфере насыщенных паров изопропанола приводит к заметному снижению поверхностного натяжения как чистого толуола (σ_L^i), так и его раствора с *n*-кватерфенилом (σ_{LV}^i).

В табл. 2 представлены рассчитанные по методу OPLS значения поверхностной энергии низкоиндексных граней кристалла *n*-кватерфенила. Для сравнения также представлены имеющиеся соответствующие литературные сведения [14–16]. Определенные методом атомного силового поля значения поверхностной энергии граней, как видно из табл. 2, оказались ниже литературных, однако наблюдается согласование соответствующих величин относительно анизотропии значений для рассмотренных кристаллографических направлений. Также в табл. 2 представлено значение поверхностной энергии σ_{001}^V , определенное на основе измерений контактного угла смачивания капель воды. Как видно, экспериментальная оценка величины σ_{001}^V для реального кристалла оказалось приблизительно в середине диапазона значений, рассчитанных для идеальной кристаллической поверхности. В ходе экспе-

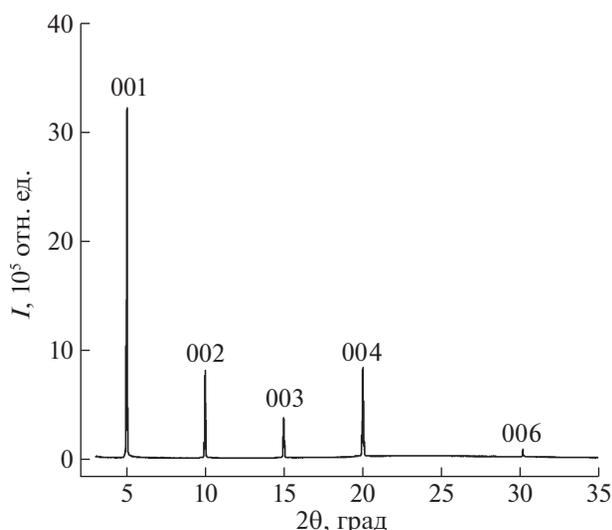
Таблица 2. Поверхностная энергия граней кристалла *n*-кватерфенила, мДж/м²

σ_{100}^V	σ_{010}^V	σ_{110}^V	σ_{001}^V	
(расч.)	(расч.)	(расч.)	(расч.)	(эксп.)
81.7	92.0	79.2	71.0	81.1 ± 1.2
124 [14–16]	140 [14–16]	124 [14–16]	96 [14–16]	

риментов также установлено, что на поверхности кристаллов *n*-кватерфенила капля насыщенного раствора толуола практически полностью растекается ($\theta_{001} \approx 0$).

Рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура и габитус кристаллов. Рентгеновская дифрактограмма монокристаллической пленки *n*-кватерфенила, выращенной методом ПФТ, приведена на рис. 2. Спектр дифракционных рефлексов представляет собой набор узких пиков, положение которых кратно положению первого максимума при $2\theta_1 = 5.0^\circ$. Согласно экспериментальным данным [8], наблюдаемая дифракционная картина соответствует отражению от семейства плоскостей (00*l*). Расчет межплоскостного расстояния по уравнению Вульфа–Брэгга для первого максимума дает значение толщины мономолекулярного слоя в ориентации (001) $h_{001} \approx 1.77$ нм.

Кристаллическая структура *n*-кватерфенила состоит из стопки эквивалентных монослоев, параллельных плоскости (001) [8]. Анизотропия роста кристаллов обусловлена анизотропным характером межмолекулярных связей. Наиболее сильные связи соответствуют боковым взаимо-

**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма монокристаллической пленки *n*-кватерфенила, выращенной методом ПФТ.

действиям между молекулами внутри монослоев (00*l*) в направлениях [100], [010], [110]. В данных направлениях скорость роста кристаллов *n*-кватерфенила наиболее высокая. Когезионное взаимодействие между соседними монослоями в семействе плоскостей (00*l*) обеспечивается более слабыми торцевыми контактами между молекулами. Таким образом, среди низкоиндексных плоскостей поверхностная энергия грани (001) в кристалле является минимальной, что обуславливает наиболее низкую скорость роста кристаллов в направлении нормали к данной грани. Между геометрией упаковки молекул и габитусом выращенных из раствора кристаллов (рис. 3а, 3б) нетрудно определить взаимосвязь.

В качестве примера на рис. 3а и 3б представлены выращенные из растворов плоские кристаллы с типичными формами: параллелограмм с внутренними углами $\sim 70^\circ$ и $\sim 110^\circ$ (рис. 3а) и многоугольник (для микрокристалликов, как правило, шестиугольник) с внутренними углами $\sim 110^\circ$ и $\sim 125^\circ$ (рис. 3б). Рассмотрим структурную модель кристаллической упаковки молекул *n*-кватерфенила [8]. Выделим внутри монослоя (001) компактный шестиугольный кластер молекул, ограниченный плоскостями (100), (110), (–110), (–100), (–1–10) и (1–10), как показано на схематическом изображении (рис. 3в). Внутренние углы между боковыми гранями сформированного таким способом кристаллического прообраза имеют значения 125.12° и 109.76° (рис. 3в). Данный шестиугольный кластер в силу свойств симметрии кристалла *n*-кватерфенила (пространственная группа $P2_1/a$), можно разложить на три параллелограмма с ориентацией боковых сторон (110) и (–110) (внутренние углы 69.32° и 110.68°), два из которых совпадают друг с другом при трансляции вдоль оси *b*, а третий по малой диагонали разделен пополам на два треугольника, разнесенных друг относительно друга вдоль оси *a* (рис. 3в). Опираясь на схематическую структурную модель, представленную на рис. 3в, по значениям внутренних углов выращенных монокристаллов можно установить кристаллографическую ориентацию их боковых граней, как, например, показано на фотоизображениях на рис. 1, 3а и 3б.

Равновесная форма кристалла *n*-кватерфенила, построенная на основе принципа Гиббса–Кюри–Вульфа с использованием данных о поверхностной энергии граней, рассчитанных методом OPLS (табл. 2), представлена на рис. 3г.

Термодинамическая модель зародышеобразования кристалла. Рассмотрим модель кристалла *n*-кватерфенила, образующегося на межфазной границе раствор – воздух при наличии движущей силы кристаллизации в области границы раздела фаз (рис. 4а). Для учета основных низкоиндекс-

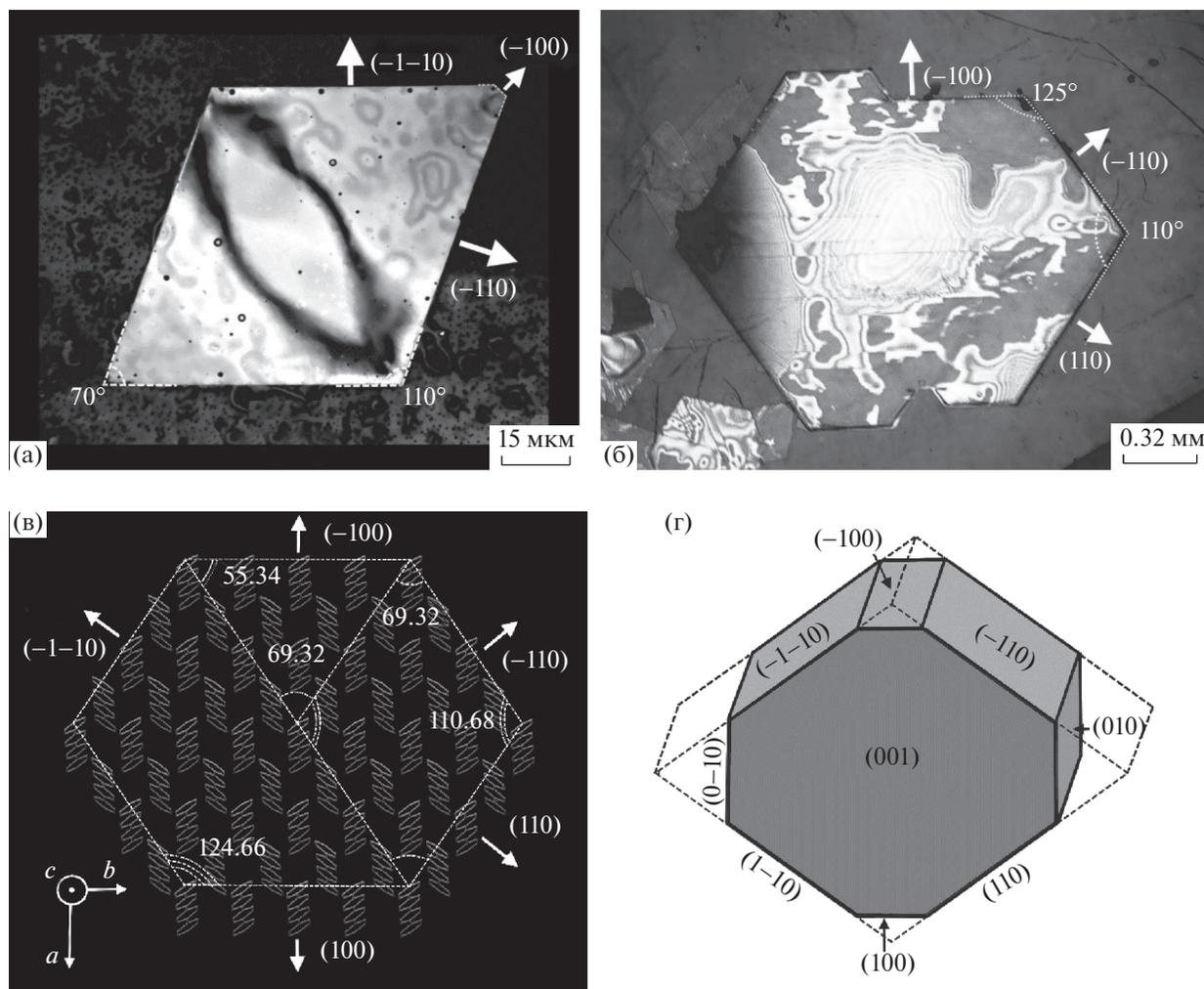


Рис. 3. Конфокальное (а) и оптическое в отраженных лучах (б) изображения монокристаллов *n*-кватерфенила; в – схематическое изображение шестиугольного кристаллического кластера молекул *n*-кватерфенила внутри моноосла (001); г – равновесная форма кристалла *n*-кватерфенила, построенная на основе рассчитанных методом OPLS значений поверхностной энергии граней.

ных граней рассмотрим зародыш толщиной h с шестиугольным основанием, длина сторон которого l_1 и l_2 . Верхняя грань, ориентированная параллельно плоскости (001), не имеет контакта с раствором, а нижняя и боковые грани смачиваются. Боковые грани зародыша, таким образом, ориентированы вдоль кристаллографических плоскостей (100) и (110) в соответствии со структурной схемой на рис. 3в. В выбранной геометрии противоположные стороны в основании параллельны и равны, а стороны l_1 и l_2 связаны между собой соотношением:

$$l_2 = \frac{l_1}{2} \left(\frac{a^2}{b^2} + 1 \right)^{1/2} = Al_1, \quad (1)$$

где a и b – параметры решетки [8]. Для рассматриваемой геометрии зародыша площадь основания S определится следующим образом:

$$S = \frac{3}{2} l_1^2 \left(\left(\frac{l_2}{l_1} \right)^2 - \frac{1}{4} \right)^{1/2} = \frac{3}{2} l_1^2 \left(A^2 - \frac{1}{4} \right)^{1/2} = Bl_1^2. \quad (2)$$

Тогда изменение свободной энергии Гиббса при образовании кристаллического зародыша на границе раздела фаз запишем в виде [21, 23]:

$$\Delta G = - \left(\frac{Bl_1^2 h}{\Omega} \right) \Delta\mu + B(\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^L - \sigma_{LV}) l_1^2 + 2(\sigma_{100}^L + 4A\sigma_{110}^L) l_1 h, \quad (3)$$

где $\Omega = M/\rho$ – молярный объем ($M = 0.3064$ кг/моль – молярная масса, $\rho = 1277$ кг/м³ – рентгенографическая плотность кристаллов при 293 К [8]), $\Delta\mu = RT \ln(C/C_0) = RT \ln(1 + \xi)$ – движущая сила кристаллизации, C_0 – концентрация насыщенного раствора, $\xi = (C - C_0)/C_0$ – относительное пересыщение раствора на границе

фаз. Второе и третье слагаемое в правой части уравнения (3) представляет поверхностную составляющую ΔG_S и определяется поверхностными энергиями граней на межфазных границах кристалл – воздух (σ_{001}^V) и кристалл–раствор ($\sigma_{001}^L, \sigma_{100}^L, \sigma_{110}^L$), а также поверхностным натяжением раствора σ_{LV} (рис. 4а). Из условия равновесия формы кристалла ($\Delta G_S = \min, V_0 = Sh = \text{const}$) следует соотношение между длиной боковой грани l_1 и толщиной h зародыша кристалла:

$$\frac{h}{l_1} = \frac{B(\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^L - \sigma_{LV})}{\sigma_{100}^L + 4A\sigma_{110}^L}. \quad (4)$$

С учетом (4) из условия экстремума функции ΔG получим выражения для размеров критического зародыша:

$$\begin{aligned} l_{1c} &= \frac{2\Omega}{B\Delta\mu} (\sigma_{100}^L + 4A\sigma_{110}^L), \\ h_c &= \frac{2\Omega}{\Delta\mu} (\sigma_{001}^V + \sigma_{001}^L - \sigma_{LV}). \end{aligned} \quad (5)$$

Используя уравнение Юнга, можно установить взаимосвязь между поверхностной энергией грани, смоченной раствором, (σ_{hkl}^L) и сухой (σ_{hkl}^V):

$$\sigma_{hkl}^L = \sigma_{hkl}^V - \sigma_{LV} \cos \theta_{hkl}, \quad (6)$$

где θ_{hkl} – краевой угол смачивания раствором поверхности грани (hkl) кристалла. Допуская, что насыщенный раствор (толуола) полностью смачивает поверхность кристалла n -кватерфенила ($\theta_{hkl} \approx 0$), выражения (5) с учетом уравнения Юнга можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} l_{1c} &= \frac{2\Omega}{B\Delta\mu} (\sigma_{100}^V + 4A\sigma_{110}^V - \sigma_{LV}(1 + 4A)), \\ h_c &= \frac{4\Omega}{\Delta\mu} (\sigma_{001}^V - \sigma_{LV}). \end{aligned} \quad (7)$$

На рис. 4б представлены зависимости критических размеров зародыша l_{1c} и h_c от относительного пересыщения раствора толуола ξ при 293 К для рассчитанных методом OPLS значений поверхностной энергии граней кристалла (табл. 2). Для текущих значений σ_{hkl}^V длина боковой грани критического зародыша l_{1c} в ~ 2.5 раза превышает его толщину h_c . Пунктирные линии чуть выше над кривыми $l_{1c}(\xi)$ и $h_c(\xi)$ – соответствующие зависимости для значения поверхностного натяжения раствора σ_{LV}^i в атмосфере, дополнительно насыщенной парами изопропилового спирта (табл. 2). Как видно из рис. 4б, при пересыщении раствора толуола $\xi = 100\%$ толщина h_c критического зародыша кристалла составляет 14 монослоев, параллельных плоскости (001), а при пересыщении, пятикратно превышающем концентрацию насы-

щенного раствора $C_0 \approx 0.2$ г/л [4], толщина уменьшается до 6 h_{001} .

Для линейных размеров критического зародыша l_{1c} и h_c функция ΔG имеет максимум, значение которого определяет работу образования критического зародыша A_N :

$$\begin{aligned} A_N &= \left(\frac{2\Omega}{\Delta\mu} \right)^2 (\sigma_{100}^V + 4A\sigma_{110}^V - \\ &- \sigma_{LV}(1 + 4A)) (\sigma_{001}^V - \sigma_{LV})^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Как видно, с увеличением поверхностного натяжения раствора σ_{LV} величина энергетического барьера зародышеобразования кристаллов A_N будет уменьшаться, при $\sigma_{LV} = \sigma_{001}^V$ и $\sigma_{LV} = (\sigma_{001}^V + 4A\sigma_{110}^V)/(1 + 4A)$ она имеет нулевые значения, а для $\sigma_{LV} \geq (\sigma_{001}^V + 4A\sigma_{110}^V)/(1 + 4A)$ величина A_N становится отрицательной.

На рис. 4в представлены зависимости изменения свободной энергии Гиббса ΔG от толщины зародыша (с учетом соотношения (4)) при различных пересыщениях ξ раствора толуола при 293 К. Как видно, при увеличении пересыщения от 20 до 100% энергетический барьер для образования зародыша снижается в ~ 20 раз, а его толщина при этом снижается в 4 раза: от 52 до 13 монослоев. Ранее при исследовании особенностей роста кристаллических пленок n -кватерфенила из капель раствора толуола на открытых подложках было установлено, что формирование обширных тонких пленок толщиной $(5-10)h_{001}$, как правило, происходит на завершающей стадии высыхания капли, когда поверхность жидкой фазы еще относительно велика, а объем уже многократно уменьшился от первоначального [13]. В этих условиях концентрация пересыщенного раствора может в несколько раз превышать равновесное значение, в связи с чем, в соответствии с представленными на рис. 4б графиками, вероятно зарождение кристаллов, состоящих из нескольких монослоев. Образованные в данных условиях кристаллы, судя по наблюдениям, преимущественно разрастаются в направлениях плоскости (001) на поверхности жидкой фазы, поскольку рост по толщине лимитируется относительно низкой скоростью послойного роста и ограниченным количеством вещества. Таким образом, полученная количественная оценка параметров зародышеобразования кристаллов n -кватерфенила из раствора толуола не противоречит экспериментальным сведениям о росте тонких монокристаллических пленок из капель раствора на подложках.

Пунктирные кривые на рис. 4в – результат расчет величин ΔG для поверхностного натяжения насыщенного раствора толуола в атмосфере

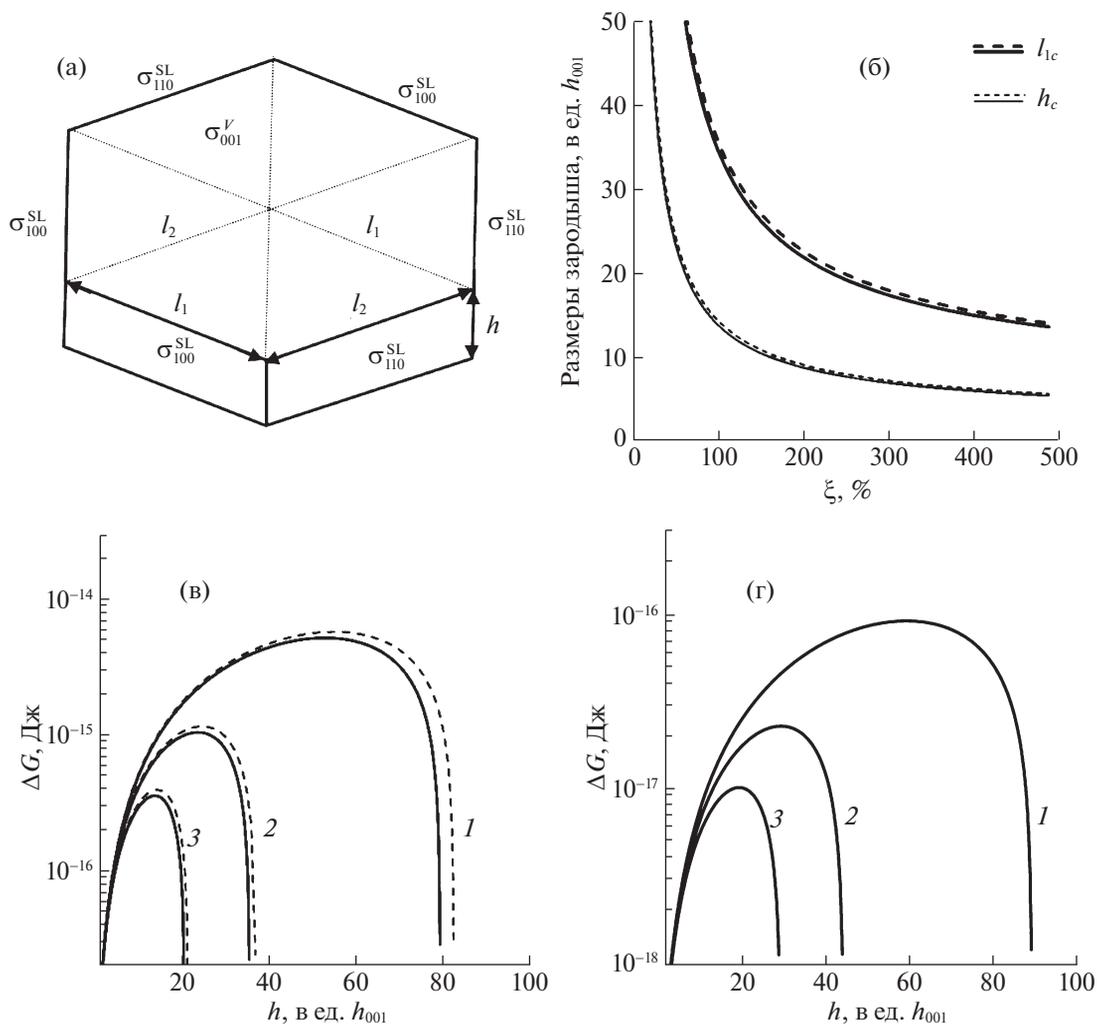


Рис. 4. Схематическая модель зародыша кристалла *n*-кватерфенила (а), зависимость размеров критического зародыша от относительного пересыщения раствора толуола при 293 К (б), зависимость функции ΔG в полулогарифмических координатах от толщины зародыша h при различных пересыщениях ($\xi = 20$ (1), 50 (2) 100% (3)) раствора толуола при 293 К (в, пунктир – значения в условиях атмосферы, насыщенной парами изопропанола); зависимость функции ΔG_{vap} от толщины зародыша h при различных переохлаждениях ($\Delta T = 20$ (1), 40 (2) и 60 К (3)) пара при температуре источника $T_0 = 523$ К (г). Линейные размеры зародыша представлены в единицах толщины монослоя $h_{001} = 1.768$ нм.

со смесью насыщенных паров толуола и изопропанола. В этом случае, как видно из рисунка, работа образования зародыша A_N увеличивается относительно исходных значений на $\sim 10\%$. Данный результат, возможно, объясняет причину улучшения роста и морфологии кристаллических пленок *n*-кватерфенила, формируемых на границе раздела раствор–воздух в процессе диффузии паров осадителя – изопропанола в сравнении с методом выращивания при изотермическом испарении растворителя: наблюдается значительное уменьшение числа образуемых центров роста на поверхности раствора, а также не возникает пояс паразитных кристалликов на стенках ростового сосуда в области контактной линии жидкой фазы.

Рассмотрим изменение свободной энергии Гиббса ΔG_{vap} при гомогенном образовании кристаллического зародыша кристалла *n*-кватерфенила формы, аналогичной приведенной на рис. 4а, из паровой фазы:

$$\Delta G_{\text{vap}} = -\left(\frac{Bl_1^2 h}{\Omega}\right)\Delta\mu_{\text{vap}} + 2B\sigma_{001}^V l_1^2 + 2(\sigma_{100}^V + 4A\sigma_{110}^V)l_1 h. \tag{9}$$

В условии слабого изменения давления насыщенных паров *n*-кватерфенила в интервале между источником возгонки вещества и зоной осаждения кристаллов величину движущей силы кристаллизации запишем в приближенном виде [29]:

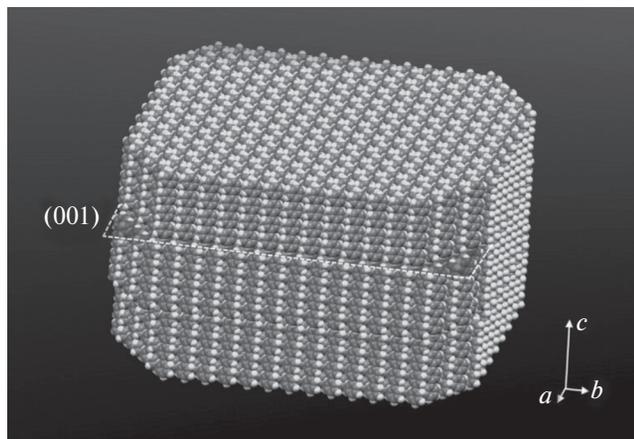


Рис. 5. 3D-модель критического зародыша кристалла *n*-кватерфенила, образованного из паровой фазы.

$$\Delta\mu_{\text{var}} \approx \frac{\Delta H_S \Delta T}{T_0}, \quad (10)$$

где $\Delta H_S = 168$ кДж/моль – энтальпия сублимация *n*-кватерфенила [30], T_0 – температура источника вещества, ΔT – разность температур между источником и точкой образования кристаллического зародыша. Критические размеры зародыша кристалла в данном случае определяются следующими выражениями:

$$l_{1c} = \frac{2\Omega}{B\Delta\mu} (\sigma_{100}^V + 4A\sigma_{110}^V), \quad h_c = \frac{4\Omega}{\Delta\mu} \sigma_{001}^V. \quad (11)$$

Согласно данным выражениям, для используемых рассчитанных методом OPLS значений поверхностной энергии граней длина зародыша l_{1c} в 2.35 раза превышает его толщину h_c .

Зависимости величины ΔG_{var} от толщины зародыша h в пределах значений переохлаждения пара $\Delta T = 20$ – 60 К относительно температуры источника вещества $T_0 = 523$ К представлены на рис. 4г. Как видно, в рассматриваемом диапазоне переохлаждений паровой фазы толщина критического зародыша кристалла *n*-кватерфенила на порядок меньше, чем при образовании из пересыщенных растворов толуола (рис. 4в). В частности, при переохлаждении $\Delta T = 40$ К, для которого в наших условиях наблюдался рост крупных кристаллических образцов, оценочная толщина критического зародыша составляет всего $3h_{001}$. В качестве наглядного примера на рис. 5 представлена 3D-модель такого кристаллического зародыша, построенная с учетом соотношения между его высотой и толщиной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе принципа Гиббса–Кюри–Вульфа с использованием рассчитанных в рамках метода

OPLS значений поверхностной энергии граней кристалла и с учетом кристаллического строения предсказана равновесная форма кристалла *n*-кватерфенила. Экспериментальная оценка поверхностной энергии грани (001), выполненная для выращенных методом ПФТ крупных кристаллических пленок путем измерения контактного угла смачивания, показала несколько более высокое значение в сравнении с рассчитанным по методу атомно-силового поля для идеальной поверхности кристалла. На основе значений поверхностной энергии основных низкоиндексных граней, рассчитанных методом OPLS, проведен термодинамический анализ параметров зародышеобразования кристаллов *n*-кватерфенила из раствора толуола и паровой фазы. Рассмотренная анизотропная классическая модель нуклеации дает представление о масштабе и форме образуемых кристаллических зародышей в растворе и паровой фазе в экспериментальных условиях роста кристаллов *n*-кватерфенила в зависимости от степени пересыщения раствора или величины переохлаждения пара относительно температуры в области источника вещества соответственно. Согласно полученным результатам, на критические размеры и работу образования кристаллического зародыша на межфазной границе жидкость–воздух существенное влияние оказывает поверхностное натяжение раствора, что подтверждается и экспериментальными наблюдениями. При выращивании кристаллов методом парового физического транспорта в условиях слабого изменения давления насыщенных паров и большого температурного градиента в рамках рассматриваемой нуклеационной модели основным фактором, влияющим на параметры гомогенного зародышеобразования, служит переохлаждение пара относительно источника вещества и зоной роста.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-32-90145) в части выращивания из пара кристаллов *n*-кватерфенила, исследования их структуры и анализа параметров зародышеобразования; Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части анализа поверхностных свойств растворов и моделирования поверхностной энергии граней кристалла с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang C., Dong H., Jiang L. and Hu W. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 422.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00490g>
2. Wang C., Fu B., Zhang X. et al. // ACS Cent. Sci. 2020. V. 6. P. 636.
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00251>
3. Shi Y.-L., Zhuo M.-P., Wang X.-D. and Liao L.-S. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. P. 1080.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00131>
4. Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1362.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719090188>
5. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высш. школа, 1984. 376 с.
6. Постников В.А., Лясникова М.С., Кулишов А.А. и др. // Физика тв. тела. 2019. Т. 61. Вып. 12. С. 2322.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.12.48544.42ks>
7. Postnikov V.A., Odarchenko Y.I., Iovlev A.V. et al. // Cryst. Growth Design. 2014. V. 14. P. 1726.
<https://doi.org/10.1021/cg401876a>
8. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. №1. С. 152.
<https://doi.org/10.7868/S0023476118010150>
9. Постников В.А., Сорокина Н.И., Алексеева О.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 801.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050247>
10. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Lyasnikova M.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 363.
<https://doi.org/10.3390/cryst10050363>
11. Bruevich V.V., Glushkova A.V., Poimanova O.Y. et al. // Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 6315.
<https://doi.org/10.1021/acsaami.8b20700>
12. Laudise R.A., Kloc C., Simpkins P.G., Siegrist T. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 187. P. 449.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00034-7)
13. Юрасик Г.А., Кулишов А.А., Лебедев-Степанов П.В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 2. С. 78 – 87.
<https://doi.org/10.31857/S1028096021020163>
14. Nabok D., Puschnig P. and Ambrosch-Draxl C. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. 245316.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.245316>
15. Puschnig P., Nabok D. and Ambrosch-Draxl C. Interface Controlled Organic Thin Films. Springer Proceedings in Physics 129 / Ed. by H.-G. Rubahn, H. Sitter, K. Al-Shamery. Springer, 2009. P. 3.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-95930-4>
16. Nabok D. Cohesive Properties of Organic Crystals and Organic/Metal Interfaces: A Density-Functional Study Including VdW Interactions. Diss. ... Dr. mont. Montanuniversität Leoben, 2009.
17. Carter W.P., Ward M.D. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 11521.
<https://doi.org/10.1021/ja00077a059>
18. Ward M.D. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 1997. V. 2. № 1. P. 51.
[https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(97\)80008-8](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(97)80008-8)
19. Александров В.Д., Постников В.А., Щebetовская Н.В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1013.
20. Erdemir D., Lee A.Y., Myerson A.S. Crystal Nucleation. Handbook of Industrial Crystallization / Ed. by A.S. Myerson, D. Erdemir, A.Y. Lee. Cambridge University Press, 2019. P. 76–114.
<https://doi.org/10.1017/9781139026949.003>
21. Постников В.А., Кулишов А.А., Островская А.А. и др. // Физика тв. тела. 2019. Т. 61. № 12. С. 2432.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.12.48572.45ks>
22. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред. Донецк: Донбасс, 2011. 590 с.
23. Постников В.А., Чертопалов С.В. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 651.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115030133>
24. Александров В.Д., Покинтелица Е.А. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1385.
<https://doi.org/10.7868/S0044453716090028>
25. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
26. Джейкок М., Парфит Д. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
27. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11225.
<https://doi.org/10.1021/ja9621760>
28. Yaws C.L. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons. William Andrew Inc.: Beaumont. TX. 2008.
29. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 401 с.
30. Hanshaw W., Nutt M., Chickos J.S. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. № 8. P. 1903.
<https://doi.org/10.1021/je800300x>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.45

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ
КРЕМНЕЗЕМОВ С ПРИВИТЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МАЛОНАТОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. Е. А. Пахнutowa^{a,*}, Ю. Г. Слижов^a, Ж. В. Фаустова^a

^a Томский государственный университет, Химический факультет, 634050, Томск, Россия

*e-mail: pakhnutovae@mail.ru

Поступила в редакцию 21.08.2020 г.

После доработки 21.08.2020 г.

Принята к публикации 09.09.2020 г.

С применением комплекса физико-химических методов анализа исследованы кремнеземы на основе Силохрома С-120, химически модифицированные хелатами малонового эфира. С помощью газовой хроматографии изучено влияние поверхностно-привитого слоя малонатов никеля, кобальта и меди на термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) разных классов органических соединений на кремнеземе. В качестве тестовых соединений применяли *n*-алканы (C₆–C₉) и хлоралканы, алкены, а также адсорбаты, молекулы которых обладают различными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. Из экспериментальных данных по удерживанию адсорбатов рассчитаны их дифференциальные молярные теплоты адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$, изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии $\Delta\bar{S}_{1,C}^S$ вклады $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{спец})}$ в энергии дисперсионных и специфических взаимодействий. Показано влияние иона металла в составе модифицирующего малоната на термодинамические характеристики удерживания.

Ключевые слова: газовая хроматография, сорбент, хелаты, малоновый эфир, термодинамические характеристики адсорбции

DOI: 10.31857/S0044453721060200

Нанопористые минеральные оксиды, обладая развитой поверхностью, механической прочностью, термостойкостью, высокой степенью химической чистоты, обеспечивающей их низкую каталитическую активность, являются не только прекрасными адсорбентами в первоначальном виде, но и способны радикально менять свои физико-химические свойства в результате химического модифицирования поверхности, что способствует развитию методов направленного синтеза материалов на их основе [1–3].

Широкий спектр практического применения оксидов кремния и их модифицированных форм в различных областях существующих сегодня научных технологий стал причиной огромного числа работ в области исследования поверхностных свойств этих материалов с применением современных физико-химических методов, в числе которых газовая хроматография [4, 5]. Особый интерес при этом представляют материалы с привитым слоем комплексных соединений, которые позволяют в широком диапазоне варьировать их физико-химические и хроматографические свойства. Изменение природы и взаимного расположения ионов металла

и лигандов в составе модифицирующего хелатного комплекса обеспечивает широкие возможности регулирования термической устойчивости сорбентов, их хроматографических свойств, кислотно-основных центров, скорости установления сорбционного равновесия, параметров десорбции и элюирования веществ [6]. При этом сочетание нескольких механизмов удерживания и избирательность реакций комплексообразования дают преимущества перед неспецифичными адсорбентами, синтетическими полимерами, используемыми для концентрирования и разделения различных смесей органических соединений [7–9].

Настоящая работа посвящена изучению термодинамических характеристик адсорбции органических соединений различных классов на Силохроме С-120 и химически модифицированных на его основе адсорбентах с привитым слоем малонатов никеля, кобальта и меди методом газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления химически модифицированных адсорбентов использовали кремнезем

марки Силохром С-120 (0.20–0.355 мм). Химическую реакцию на поверхности SiO_2 осуществляли методом последовательной сборки, при этом Силохром подвергали хлорированию с использованием SOCl_2 при комнатной температуре. Для получения хелата синтезировали натриевую соль малонового эфира, которую на стадии введения лиганда растворяли в диметилформамиде и наносили на поверхность хлорированного кремнезема путем постепенного испарения растворителя. На заключительном этапе получения привитых хелатных комплексов модифицированный малоновым эфиром Силохром С-120 обрабатывали этанольным раствором хлоридов меди, никеля, кобальта [10].

Для подтверждения закрепления малонатов на поверхности SiO_2 использовали метод КР- и ИК-спектроскопии с использованием КР-спектрометра “Nicolet NXR 9650” в диапазоне $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ и фурье-спектрометра “Nicolet 6700” в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Термическую устойчивость материалов определяли по результатам термогравиметрии на приборе “Netzsch STA 449 С”. Кривая ДСК получена в интервале температур $25\text{--}900^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 К мин^{-1} в воздушной атмосфере.

Площади удельной поверхности и пористость адсорбентов оценивали по методу БЭТ с применением автоматического газо-адсорбционного анализатора “TriStar II” в автоматическом режиме после вакуумирования при 200°C в течение 2 ч по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота с помощью объемного варианта сорбционного метода. Поверхностную концентрацию привитых групп, количество привитого соединения и его толщину определяли по данным о содержании углерода в образцах, изменении площади удельной поверхности адсорбентов до и после химического модифицирования [1].

Газохроматографические параметры удерживания тестовых органических соединений различных классов определяли на газовом хроматографе “Chrom 5” с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянных колонок длиной 1.2 м и внутренним диаметром 3 мм. Хроматографирование проводили в изотермическом режиме при температурах от 140 до 200°C с объемной скоростью газа-носителя (гелий) 30 мл/мин , использовали ввод малых проб сорбатов (0.05 мкл) в виде паровоздушных смесей, мертвое время удерживания определяли по метану.

Основными величинами, определяемыми из экспериментальных данных, являлись удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента $V_{g,1}$, которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции $K_{1,C}$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) [7]. Термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$

и $\Delta\bar{S}_{1,C}^{S^0}$ рассчитывали из линейной зависимости [11]:

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1,C}^{S^0}}{R} + 1,$$

где $\bar{q}_{\text{dif},1} = -\bar{U}$ – дифференциальная молярная теплота адсорбции, $\Delta\bar{S}_{1,C}^{S^0} = \bar{S}_1^{S^0} - \bar{S}_{g,C}^{S^0}$ – изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии.

Погрешность экспериментального определения величин удельного удерживаемого объема ($V_{g,1}$, $\text{см}^3/\text{г}$) не превышала 4.5%, величин дифференциальных молярных теплот адсорбции ($\bar{q}_{\text{dif},1}$, кДж/моль) и изменений энтропии ($\Delta\bar{S}_{1,C}^{S^0}$, Дж/(моль К)) адсорбции – 2.9 кДж/моль и 7.0 Дж/(моль К) соответственно. Оценку вклада малонатов металлов в удерживание адсорбатов (δ , %) проводили согласно [8] на основе удельных удерживаемых объемов на колонках с модифицированным и исходным Силохромом С-120:

$$\delta = \frac{V_{g,2}^T - V_{g,1}^T}{V_{g,1}^T} \times 100\%.$$

Для специфически сорбирующихся веществ определяли также вклад энергии специфического взаимодействия $\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{спец})}$ в общую энергию адсорбции, который оценивали по разности $\bar{q}_{\text{dif},1}$ сорбата и неспецифически сорбирующего нормально-го алкана с тем же значением поляризуемости α :

$$\Delta\bar{q}_{\text{dif},1(\text{спец})} = \bar{q}_{\text{dif},1(\text{сорбата})} - \bar{q}_{\text{dif},1(\text{н-алкана})}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На процессы адсорбции-десорбции с участием хелатсодержащих хроматографических адсорбентов оказывает влияние не только химическая природа материала, но и текстурные характеристики кремнезема. Химическое модифицирование исходного SiO_2 хелатами металлов приводит к изменению геометрии поверхности, о чем свидетельствуют результаты исследования площади удельной поверхности и пористости изучаемых адсорбентов, представленные в табл. 1.

При образовании поверхностно-привитого слоя происходит уменьшение площади удельной поверхности от 112 до $77\text{ м}^2/\text{г}$, при этом объем и средний размер пор изменяются незначительно. Согласно данным расчета констант Генри адсорбции (K_T) и константы БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), характеризующих силу взаимодействия адсорбат-адсорбент, модель БЭТ хорошо описывает адсорбцию азота на исследуемых адсорбентах [12], о чем сви-

Таблица 1. Текстульные характеристики исследуемых адсорбентов

Адсорбент	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$ ($\Delta \pm 10\%$)	$V_{сум}, \text{ см}^3/\text{г}$	$r_{ср}, \text{ нм}$	$C_{БЭТ}$	$K_{Г}$
Силохром С-120	112	1.08	38	119	22
Силохром С-120 + малонат никеля	93	1.01	38	114	17
Силохром С-120 + малонат кобальта	84	0.80	32	112	14
Силохром С-120 + малонат меди	77	0.90	32	110	12

Обозначения: Δ – относительная погрешность, $V_{сум}$ – суммарный объем пор, $r_{ср}$ – средний размер пор.

детельствуют достаточно высокие численные значения $K_{Г}$ и $C_{БЭТ}$.

По результатам термогравиметрии полученных адсорбентов температуры начала деструктивных процессов, протекающих с изменением массы модификаторов, превышают 200°C , что позволяет использовать их в условиях газохроматографического анализа для разделения низкокипящих и высококипящих органических соединений.

По данным элементного анализа расчетное количество привитого слоя малонового эфира составляет 0.56 ммоль/г , поверхностная плотность привитых хелатов – 3.09 групп/нм^2 (5.12 мкмоль/м^2), толщина привитого слоя – 1.102 нм .

Для подтверждения образования поверхностно-привитых комплексов малонатов металлов на поверхности SiO_2 получали ИК-спектры вычитания, в которых проявляются колебания основных функциональных групп модификатора, совпадающие с колебаниями натриевой соли малонового эфира (рис. 1).

Полоса в области $2983\text{--}2987 \text{ см}^{-1}$ характерна для валентных ассиметричных колебаний ме-

тильных групп. Колебание 1711 см^{-1} относится к валентным симметричным $\nu(\text{C}=\text{O})$. Сопряженная система связей $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O})$ проявляется в ИК-спектрах в виде полос $1581, 1583, 1586 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании енольной формы β -дикарбонильных соединений, стабилизированной водородной связью. Полосы поглощения 1490 см^{-1} и $1501, 1508, 1515 \text{ см}^{-1}$ характеризуют систему валентных $\nu(\text{C}=\text{O})$ и деформационных $\delta(\text{C}-\text{H})$ колебаний. Сумма колебаний $\nu(\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ представлена полосами 1396 и 1415 см^{-1} для малонового эфира. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения 1290 см^{-1} и 1260 см^{-1} , относящиеся к валентным ассиметричным колебаниям связей $\nu_{ас}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ сложноэфирной группировки малонового эфира. В области 950 см^{-1} проявляются колебания связи $\text{Si}-\text{C}$ [13, 14].

В КР-спектрах малонового эфира и хелатов на его основе (рис. 2), привитых к поверхности SiO_2 , полоса 1405 см^{-1} описывает $\nu(\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{OH}) + \delta(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$, колебания в области 1467 см^{-1} характеризует $\delta(\text{CH}_3)$.

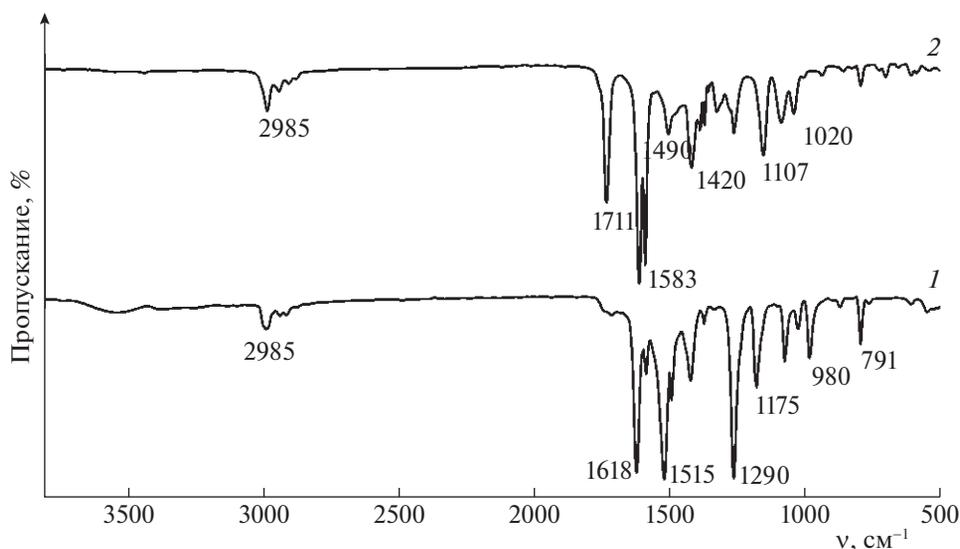


Рис. 1. ИК-спектры малоната натрия (1) и вычитания Si-L – Si-Cl на Силохроме С-120 (2).

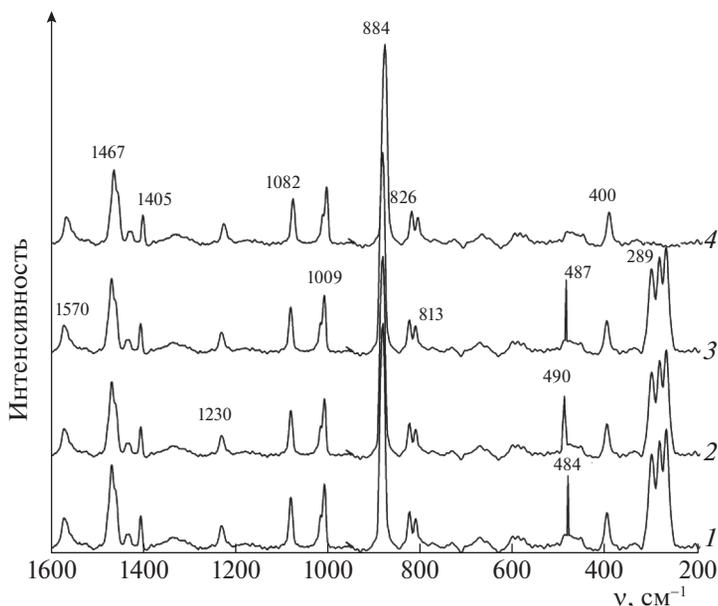


Рис. 2. КР-спектры малонатов никеля (1), кобальта (2), меди (3), малонного эфира (4), привитых к поверхности Силохрома С-120.

Поглощение в области 1082 и 1009 см^{-1} принадлежит $\nu(\text{C}-\text{C})$ и $\rho(\text{CH}_3)$. Колебания в области 884 , 826 и 813 см^{-1} относятся $\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O})$ и $\rho(\text{H}_2\text{O})$ соответственно. Образование трехгорбого пика в области 273 – 274 см^{-1} соответствует колебаниям хелатного кольца малонатов металлов. Наличие связи металл–кислород подтверждается наличием полос в КР-спектре в области 484 – 490 см^{-1} [15, 16].

При изучении термодинамики адсорбции органических соединений различных классов на исследуемых сорбентах газохроматографическим методом при достаточно высоких температурах колонки, малых объемах проб изотерма адсорбции подчиняется закону Генри с константой адсорбционного равновесия $K_{1,C}$ [17]. В качестве тестовых соединений были выбраны вещества, способные к проявлению различных типов межмолекулярных взаимодействий: алканы – дисперсионные, спирты – ориентационные и образование водородных связей, бутанон-2 и нитропропан – протоно-акцепторные и ориентационные, ароматические углеводороды – π - π -взаимодействие [18], а также хлоралканы и алкены.

В табл. 2 приведены данные по константам Генри адсорбции при 150°C на сорбентах на основе Силохрома С-120 с привитым слоем малонатов металлов. Значения констант $K_{1,C}$ *n*-алканов (C_6 – C_9), адсорбция которых происходит за счет дисперсионных взаимодействий, на исходном и модифицированном Силохроме С-120 существенно отличаются, при этом наблюдается увеличение констант Генри адсорбции $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(1)}$ в

1.3 раза для малонатов никеля и в 2.1 раза – малонатов меди, что может указывать как на увеличение неспецифической активности сорбционных центров, так и на увеличение их концентрации. Ароматические углеводороды различного строения, помимо дисперсионных взаимодействий с поверхностью кремнезема, способны к взаимодействиям π -электронов ароматического кольца с гидроксильными группами поверхности SiO_2 . Поэтому бензол сорбируется на гидрофильных кремнеземах значительно сильнее, чем *n*-алканы с тем же числом атомов углерода в молекуле (табл. 2). Химическое модифицирование малонатами при частичном экранировании гидроксильного покрова Силохрома С-120 не приводит к снижению удерживания бензола, что свидетельствует о специфическом π - π -взаимодействии с привитым слоем. При этом увеличение числа атомов углерода в ряду алкилбензолов приводит к значительному росту констант Генри для всех сорбентов, а значения $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(1)}$ = изменяются в диапазоне 1.10–1.65. Для спиртов, адсорбирующихся на поверхности химически модифицированных кремнезёмов за счет ориентационных взаимодействий и образования водородных связей, константы Генри увеличиваются в ряду: малонат никеля < малонат кобальта < малонат меди. Значения $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(1)}$ при этом возрастают в 1.04–1.66 раза.

Наиболее сильные межмолекулярные протоно-акцепторные и ориентационные взаимодействия с поверхностью сорбентов установлены для нитропропана и бутанона-2 ($K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(1)}$ = 2.56–3.32 и 1.71–2.23 соответственно). Для

Таблица 2. Константы Генри адсорбции ($K_{1,C}$) тестовых соединений и значения $K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)}$ на исходном Силохроме С-120 (I) и модифицированном малонатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV) при 150°C

Соединение	$K_{1,C}$ (см ³ /м ²)				$K_{1,C(\text{модиф})}/K_{1,C(I)}$		
	I	II	III	IV	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	0.04	0.06	0.07	0.08	1.53	1.82	2.11
<i>n</i> -Гептан	0.09	0.13	0.14	0.15	1.41	1.60	1.64
<i>n</i> -Октан	0.17	0.23	0.24	0.26	1.34	1.41	1.51
<i>n</i> -Нонан	0.30	0.41	0.41	0.42	1.38	1.38	1.40
CCl ₄	0.05	0.07	0.08	0.08	1.36	1.60	1.66
Хлороформ	0.04	0.07	0.07	0.08	1.65	1.83	2.00
1,2-Дихлорэтан	0.08	0.13	0.14	0.14	1.61	1.74	1.78
Нитропропан	0.26	0.66	0.68	0.85	2.56	2.65	3.32
Бензол	0.12	0.13	0.14	0.15	1.10	1.12	1.20
Толуол	0.23	0.26	0.28	0.30	1.12	1.20	1.27
<i>o</i> -Ксилол	0.33	0.47	0.49	0.51	1.43	1.48	1.54
<i>n</i> -Ксилол	0.43	0.44	0.48	0.59	1.03	1.12	1.36
Мезитилен	0.59	0.76	0.87	0.97	1.29	1.47	1.65
Псевдокумол	0.67	0.91	0.92	1.10	1.35	1.37	1.64
Этанол	0.40	0.42	0.44	0.45	1.04	1.10	1.13
Пропанол	0.58	0.60	0.79	0.95	1.04	1.37	1.66
Бутанон-2	0.49	0.83	0.95	1.09	1.71	1.94	2.23
Гептен-1	0.15	0.18	0.20	0.22	1.19	1.34	1.46

хлорсодержащих адсорбатов также наблюдается тенденция к значительному росту констант Генри адсорбции при переходе от исходного кремнезема к модифицированным малонатами металлов. На рис. 3 представлены возможные центры адсорбции исследуемых сорбентов, относящихся по классификации А.В. Киселева ко II типу, с локализованными на их поверхности положительными зарядами и электроноакцепторными центрами, в качестве которых выступают атомы металла хелатного кольца (на примере адсорбции метилэтилкетона).

На рис. 4 представлены зависимости логарифма констант Генри адсорбции от обратной температуры на Силохроме С-120 и модифицированных малонатами металлов сорбентов для бутанона-2 и этанола.

Для всех адсорбентов наблюдается линейная зависимость между $\ln K_{1,C}$ сорбатов и $10^3/T$ и монотонное уменьшение значений $K_{1,C}$ с ростом температуры. В случае адсорбции бутанона-2 (рис. 4а) и этанола (рис. 4б) при модифицировании поверхности SiO₂ наблюдаются изменения угла наклона прямой зависимости $\ln K_{1,C}$ от $10^3/T$, что объясняется изменением силы и концентрации активных центров поверхности, способных к проявлению ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий сорбат–сорбент [19].

При этом кремнеземы со слоем малоната меди отличаются самыми высокими значениями $K_{1,C}$. Аналогичные зависимости наблюдаются для нитропропана и аренов. При переходе от исходного к модифицированным адсорбентам в случае адсорбции алканов, хлоралканов, алкенов измененный угла наклона прямых $\ln K_{1,C} - 10^3/T$ не происходит.

Значения дифференциальных молярных теплот адсорбции и изменения дифференциальных молярных энтропий адсорбции органических соединений различных классов на исходном SiO₂ и модифицированных адсорбентах приведены в табл. 3. Рассчитанные на основе хроматографических данных термодинамические характеристики адсорбции указывают на повышение адсорбционного потенциала хелатсодержащих материалов, отражающееся в возрастании теплот адсорбции предельных, ароматических углеводов, кетонов, спиртов, хлоралканов (на 10–53 кДж/моль). При этом увеличение $\bar{q}_{\text{dif},1}$ наблюдается для сорбатов алканового ряда вследствие роста дисперсионных взаимодействий в ряду малонат никеля < кобальта < меди. Для хлорорганических веществ значения $\bar{q}_{\text{dif},1}$ возрастают от 2 кДж/моль для исходного кремнезема и до 48 кДж/моль в случае модифицированного малонатом меди. Для алкилбензолов, склонных к π -комплексообраз-

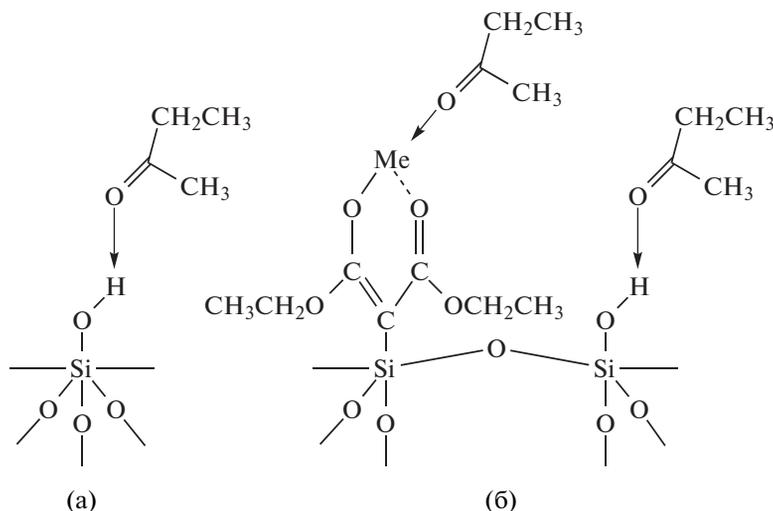


Рис. 3. Возможная схема адсорбции бутанона-2 на поверхности исходного Силохрома С-120 (а) и модифицированного малонатами металлов (б).

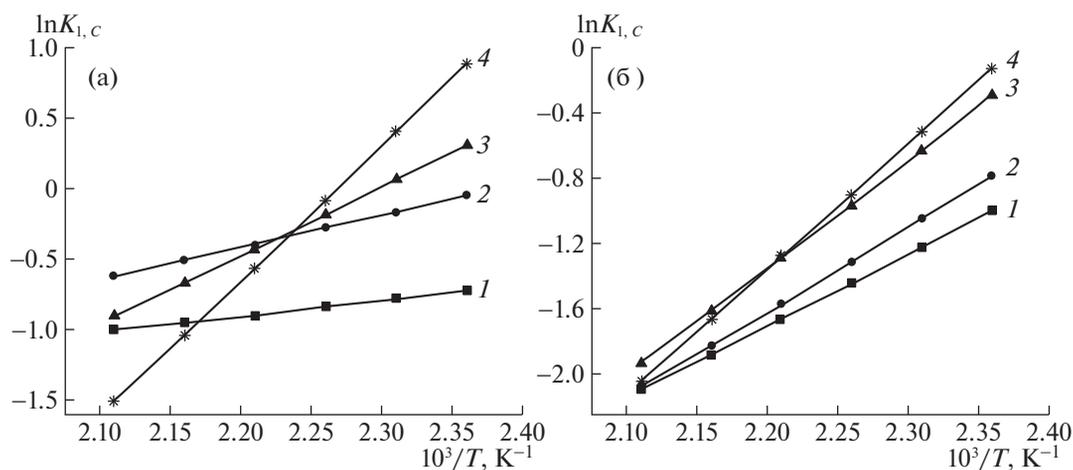


Рис. 4. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бутанона-2 (а) и этанола (б) от обратной температуры на исходном Силохроме С-120 (1) модифицированных малонатами никеля (2), кобальта (3) и меди (4).

ванию с хелатами малонового эфира, изменения $\bar{q}_{\text{dif},1}$ составляют порядка 10–15 кДж/моль. В случае ориентационных взаимодействий теплота адсорбции возрастает до 53 кДж/моль (для кетонов) и образования водородных связей – до 26 кДж/моль. Следует отметить, что максимальное значение $\bar{q}_{\text{dif},1}$ характерно для сорбентов с привитым слоем малоната меди.

Изменение энтропии органического соединения при переходе от исходного Силохрома С-120 к поверхности-привитому со слоем малоната металла свидетельствует об изменении подвижности молекул адсорбатов в адсорбированном состоянии. Увеличение абсолютных величин энтропии адсорбции на модифицированных сорбентах позволяет сделать вывод о снижении

подвижности адсорбатов на хелатсодержащей поверхности. Наиболее выраженный эффект наблюдается для бутанона-2, алкенов, нитропропана и хлоралканов. При этом для SiO_2 со слоями малонатов при варьировании иона металла увеличение значений $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $|\Delta\bar{S}_{1,c}^{s0}|$ наблюдается в ряду $\text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Cu(II)}$. Такая закономерность, по-видимому, обусловлена электронным строением и свойствами ионов металлов, входящих в состав хелатов малонового эфира при образовании координационно-ненасыщенных комплексов на поверхности SiO_2 различной стехиометрии, преимущественно состава $\text{Me} : \text{L} = 1 : 2$ для ионов никеля и кобальта с плоско-квадратной координацией. Медные комплексы малонового

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции на исходном Силохроме С-120 (I) и модифицированном малонатами никеля (II), кобальта (III) и меди (IV)

Соединение	$\bar{q}_{\text{dif},l}$				$-\Delta S_{l,c}^{S^0}$			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
<i>n</i> -Гексан	11.5	38.2	40.7	69.6	59.3	120.9	125.1	193.4
<i>n</i> -Гептан	18.7	39.2	41.9	59.9	70.5	116.4	121.5	165.9
<i>n</i> -Октан	25.8	35.6	44.3	56.7	74.9	100.4	122.8	154.1
<i>n</i> -Нонан	30.3	39.7	48.5	61.5	89.9	108.6	127.9	161.1
CCl ₄	11.1	29.3	39.9	57.6	44.8	98.8	120.3	162.8
Хлороформ	6.9	37.7	42.8	44.2	33.9	119.8	125.2	130.6
1,2-Дихлорэтан	1.9	28.5	47.9	52.8	21.7	90.7	138.0	145.9
Нитропропан	18.4	43.6	49.9	71.6	48.9	114.7	125.2	177.5
Бензол	26.8	38.8	41.6	49.1	88.1	117.3	122.1	140.5
Толуол	20.4	38.0	43.4	44.6	66.16	110.4	118.9	124.4
<i>o</i> -Ксилол	27.9	37.7	48.9	49.9	83.6	101.5	109.3	127.3
<i>n</i> -Ксилол	26.9	41.3	47.7	49.8	76.5	107.2	124.4	130.5
Мезитилен	36.9	42.8	48.9	50.8	92.2	109.7	126.2	127.8
Псевдокумол	37.8	44.9	52.4	55.1	100.8	113.5	127.8	136.0
Этанол	36.9	55.4	62.8	67.1	102.8	141.6	162.8	169.4
Пропанол	48.0	58.7	62.3	70.9	123.7	146.4	159.7	173.1
Бутанон-2	9.4	40.6	62.1	80.4	36.5	101.6	155.6	190.7
Гептен-1	23.7	33.9	41.3	50.9	77.8	101.2	116.3	138.7

Таблица 4. Значения энергии специфического взаимодействия $\Delta\bar{q}_{\text{dif},l(\text{специ})}$ для исходного Силохрома С-120 (I) и модифицированного малонатами никеля (II), кобальта (III), меди (IV) и их вклад (%) в общую энергию адсорбции

Адсорбат	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},l(\text{специ})}$	%	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},l(\text{специ})}$	%	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},l(\text{специ})}$	%	$\Delta\bar{q}_{\text{dif},l(\text{специ})}$	%
	I		II		III		I–IV	
Бензол	4.3	16	9.9	25	13.2	32	14.6	30
Этанол	10.9	59	22.3	51	32.2	64	41.9	58
Бутанон-2	2.7	28	19.0	46	19.2	31	51.5	64
Нитропропан	29.3	79	32.6	59	35.9	57	42.4	63

эфира с 17-электронной оболочкой и конфигурацией иона d^9 , характеризующиеся плоско-квадратной и тетрагонально-искаженной октаэдрической координацией в основном состоянии, вследствие вырожденности, претерпевают изменения согласно эффекту Яна–Теллера [19] с образованием хелатов металлов состава преимущественно $\text{Me} : \text{L} = 1 : 1$, что подтверждается данными по изучению кислотно-основных центров поверхности исследуемых адсорбентов и газовой хроматографии [20].

Для оценки вклада специфических межмолекулярных взаимодействий в общую энергию адсорбции рассчитывали значения $\Delta\bar{q}_{\text{dif},l(\text{специ})}$, сопоставляя полученные экспериментальные данные

с теплотой адсорбции гипотетического *n*-алкана с тем же значением поляризуемости, что и у молекул исследуемого адсорбата (табл. 4).

Вклад специфических взаимодействий сорбат–сорбент в общую энергию адсорбции на поверхности исходного SiO₂ для бензола составляет 16%, а на образце с малонатом меди – до 30%. Величина $\Delta\bar{q}_{\text{dif},l(\text{специ})}$ для нитропропана и бутанона-2 достигает 64%, что свидетельствует о проявлении сильных донорно-акцепторных взаимодействий, а для этанола – 59%, что указывает на образование водородных связей.

На рис. 5 представлена линейная зависимость дифференциальных молярных теплот адсорбции

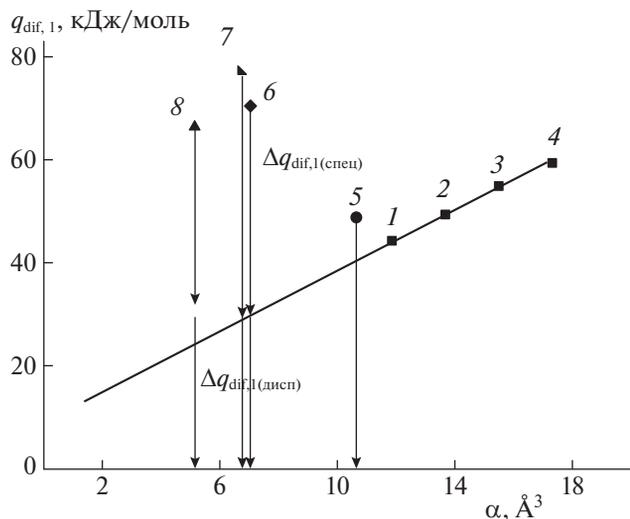


Рис. 5. Зависимость теплоты адсорбции от поляризуемости для Силохрома С-120 с привитым слоем малоната меди: 1 — н-гексан, 2 — н-гептан, 3 — н-октан, 4 — н-нонан, 5 — бензол, 6 — нитропропан, 7 — бутанон-2, 8 — этанол.

н-алканов от поляризуемости их молекул и соответствующие величины для остальных адсорбатов.

Полученные результаты показывают, что н-алканы адсорбируются на модифицированной поверхности неспецифично в отличие от бензола и кислородсодержащих органических веществ, что также подтверждается значениями $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ (табл. 4).

Таким образом, для адсорбентов на основе Силохрома С-120 с химически привитым слоем малонатов переходных металлов изучены текстурные свойства поверхности, термическая устойчивость концентрация привитых групп. Установлено, что на адсорбционные свойства поверхности хелатсодержащих хроматографических материалов оказывает влияние состав малонатов. При варьировании иона металла в ряду $Ni(II) < Co(II) < Cu(II)$ наблюдается рост констант Генри, теплоты и энтропии адсорбции по отношению ко всем сорбатам, обусловленный стехиометрией образующихся хелатов. Химическое модифицирование Силохрома С-120 малонатами металлов приводит к увеличению вклада специфических взаимодействий в теплоту адсорбции, при этом наибольшие значения $\Delta \bar{q}_{dif,1(спец)}$ характерны для органических соединений, склонных к образованию водородных связей и донорно-акцепторному комплексообразованию.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 0721-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. Wasiak W. // J. Chromatogr. A. 1993. V. 653. P. 63.
3. Snow N.H. // Trends Analytical Chemistry. 2001. V. 21. № 9. P. 608.
4. Marcinko S., Helmy R., Fadeev A.Y. // Langmuir. 2003. V. 19. № 7. P. 2752.
5. Rykowska I., Wasiak W. // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 451. № 2. P. 271.
6. Хартели Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 122 с.
7. Рощина Т.М., Шония Н.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 10. С. 1529. (Roshchina T.M., Shoniya N.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. T. 93. № 10. С. 1931).
8. Онучак Л.А., Бурматнова Т.С., Спириева Е.А. и др. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 8. С. 1424.
9. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
10. Пахнутова Е.А., Слижов Ю.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 4. С. 280.
11. Лопаткин А.А. // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5.
12. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. 284 с.
13. Паукиштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
14. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
15. Tayaari S.F. Spectrochimica Acta Part A. 2000. № 56. P. 2679.
16. Ristova M. // J. of molecular structure. 2009. P. 93.
17. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 713.
18. Яшин Я.И., Яшин Е.А., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Транслит, 2009. 528 с.
19. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2 т. М.: Бином, 2011. Т. 2. 670 с.
20. Пахнутова Е.А., Слижов Ю.Г. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 634. (Pakhnutova E.A., Slizhov Y.G. Inorganic Materials. 2015. T. 51. № 6. С. 572).

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ**

© 2021 г. В. П. Чижков^а, В. Н. Бойцов^{а,*}^а Российская академия наук. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

*e-mail: boysoft@list.ru

Поступила в редакцию 05.07.2020 г.

После доработки 05.07.2020 г.

Принята к публикации 14.09.2020 г.

Рассмотрен способ однократного разделения многокомпонентной смеси в экстракционной системе жидкость–жидкость. Представлен расчет убыли энергии Гиббса распределительной системы фракционирования при проведении процесса разделения. Предложены уравнения для оценки термодинамической работы разделения. Установлена связь между изменением энергии Гиббса сложной многокомпонентной экстракционной системы и фундаментальными понятиями общей теории разделения, характеризующими приращение ценности перерабатываемого материала.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, хроматография, многокомпонентные смеси, однократное разделение, энергия Гиббса, полезная работа разделения

DOI: 10.31857/S0044453721070074

При термодинамической интерпретации эффективности процессов разделения важное значение приобретает термодинамическое обоснование и расчет функций, определяющих работу разделения [1–7]. Максимальная полезная работа при заданных температуре и давлении равна убыли энергии Гиббса термодинамической системы [8, 9]. Процесс распределения разделяемых компонентов между двумя фазами (жидкость–жидкость, жидкость–сорбент) рассматривается обычно как изобарно-изотермический [10, 11]. В [12] представлен расчет изменения энергии Гиббса в системах фракционной экстракции при разделении пары компонентов (А и В) исходной (перерабатываемой в каскаде [13–15]) смеси. Цель настоящей работы состоит в распространении предложенного подхода на смеси, содержащей более чем одну пару разделяемых компонентов [7].

Рассмотрим в качестве примера процесс разделения компонентов А, В, С и D многокомпонентной смеси, содержащей две выбранные пары АВ и CD, в распределительной системе (см. рис. 1) в условиях независимого распределения разделяемых компонентов между двумя несмешивающимися растворителями – экстрагентами E_1 и E_2 . При использовании взаимонерастворимых экстрагентов в количествах E_1^0 и E_2^0 молей в систему с одной стороны подаются два бесконечно раз-

бавленных раствора, содержащих разделяемые компоненты в количествах A_{01} , B_{01} , C_{01} , D_{01} и A_{02} , B_{02} , C_{02} , D_{02} молей, а с другой стороны выводятся два аналогичных раствора, содержащих A_1 , B_1 , C_1 , D_1 и A_2 , B_2 , C_2 , D_2 молей разделяемых компонентов. Данная система представляет собой ступень каскада, подобного описанному в [7, 13–15]. Эффект однократного разделения выбранных пар АВ и CD охарактеризуем, как это принято в общей теории процессов разделения [1, 16], коэффициентами разделения α и эффективными коэффициентами разделения β :

$$\alpha_{AB} = K_B^*/K_A^* = \frac{B_1/B_0 \left[\frac{1 - B_1/B_0}{1 - A_1/A_0} \right]^{-1}}{A_1/A_0} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2},$$

$$\alpha_{CD} = K_D^*/K_C^* = \frac{D_1/D_0 \left[\frac{1 - D_1/D_0}{1 - C_1/C_0} \right]^{-1}}{C_1/C_0} = \frac{D_1/C_1}{D_2/C_2},$$

$$\beta_{AB} = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0},$$

$$\beta_{CD} = \frac{D_1/D_0}{C_1/C_0}.$$

Отсюда

$$B_1/B_0 = (\alpha_{AB} - \beta_{AB})/(\alpha_{AB} - 1) = q_B,$$

$$B_2/B_0 = (\beta_{AB} - 1)/(\alpha_{AB} - 1) = p_B,$$

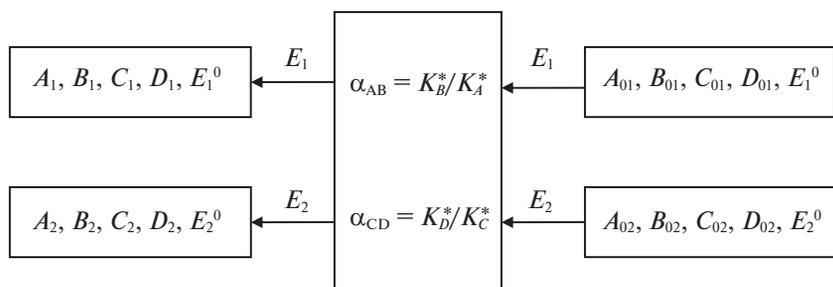


Рис. 1. Распределительная система фракционирования.

$$A_1/A_0 = (\alpha_{AB} - \beta_{AB})/\beta_{AB}(\alpha_{AB} - 1) = q_A,$$

$$A_2/A_0 = \alpha_{AB}(\beta_{AB} - 1)/\beta_{AB}(\alpha_{AB} - 1) = p_A,$$

$$D_1/D_0 = (\alpha_{CD} - \beta_{CD})/(\alpha_{CD} - 1) = q_D,$$

$$D_2/D_0 = (\beta_{CD} - 1)/(\alpha_{CD} - 1) = p_D,$$

$$C_1/C_0 = (\alpha_{CD} - \beta_{CD})/\beta_{CD}(\alpha_{CD} - 1) = q_C,$$

$$C_2/C_0 = \alpha_{CD}(\beta_{CD} - 1)/\beta_{CD}(\alpha_{CD} - 1) = p_C.$$

Здесь $\alpha_{CD} > \alpha_{AB}$ [7], $1 < \beta < \alpha$ [16] и

$$A_0 = A_1 + A_2 = A_{01} + A_{02},$$

$$B_0 = B_1 + B_2 = B_{01} + B_{02},$$

$$C_0 = C_1 + C_2 = C_{01} + C_{02},$$

$$D_0 = D_1 + D_2 = D_{01} + D_{02}.$$

Обозначения p и q широко используются в жидкостной экстракции [13]. Смысл этих обозначений следует из соотношений:

$$p = 1 - q = \varepsilon/(1 + \varepsilon) = 1/(1 + k),$$

где ε – факторы экстракции [13] и k – факторы хроматографического удерживания [11, 17] компонентов А, В, С и D.

Термодинамические коэффициенты распределения [10, 11]

$$K_B^* \cong \frac{B_1/E_1^0}{B_2/E_2^0}, \quad K_A^* \cong \frac{A_1/E_1^0}{A_2/E_2^0},$$

$$K_C^* \cong \frac{C_1/E_1^0}{C_2/E_2^0}, \quad K_D^* \cong \frac{D_1/E_1^0}{D_2/E_2^0}.$$

Далее будем постулировать

$$(K_B^*K_A^*)^{1/2} = (K_D^*K_C^*)^{1/2} = K_F^*$$

и

$$(k_Bk_A)^{1/2} = (k_Dk_C)^{1/2} = k_F,$$

где F – воображаемый компонент [17] ($k_D > k_B > k_F > k_A > k_C$) и

$$k = \frac{E_1^0}{E_2^0} K^*.$$

Постулируемые равенства наблюдаются, например [17, 18], при хроматографическом разделении веществ гомологического ряда. Для А, В, С и D, подбирая экстрагенты и условия разделения, возможно, как и в случае отдельного разделения пар АВ и CD [13], установить, по крайней мере, в принципе

$$E_1^0/E_2^0 = 1/(K_B^*K_A^*)^{1/2} = 1/(K_D^*K_C^*)^{1/2}.$$

Эти равенства отвечают симметричному разделению [13]. При симметричном разделении получают наилучшие результаты [13].

Для рассматриваемой системы (см. рис. 1) принимаем [10, 12]

$$\frac{E_1^0}{E_2^0} = k_0 = \frac{A_{01}}{A_{02}} = \frac{B_{01}}{B_{02}} = \frac{C_{01}}{C_{02}} = \frac{D_{01}}{D_{02}} = \frac{A_{01} + B_{01}}{A_{02} + B_{02}} =$$

$$= \frac{C_{01} + D_{01}}{C_{02} + D_{02}} = \frac{A_{01} + B_{01} + C_{01} + D_{01}}{A_{02} + B_{02} + C_{02} + D_{02}}.$$

Оптимальным условиям разделения при экстракции отвечают соотношения [12, 13, 16]:

$$E_1^0 = E_2^0,$$

$$(K_B^*K_A^*)^{1/2} = (K_D^*K_C^*)^{1/2} = 1/k_0 = 1,$$

$$\beta_{AB} = \alpha_{AB}^{1/2} = \frac{A_2/A_0}{B_2/B_0},$$

$$\beta_{CD} = \alpha_{CD}^{1/2} = \frac{C_2/C_0}{D_2/D_0},$$

$$B_1/B_0 = \alpha_{AB}^{1/2}/(\alpha_{AB}^{1/2} + 1) = A_2/A_0,$$

$$B_2/B_0 = 1/(\alpha_{AB}^{1/2} + 1) = A_1/A_0,$$

$$D_1/D_0 = \alpha_{CD}^{1/2}/(\alpha_{CD}^{1/2} + 1) = C_2/C_0,$$

$$D_2/D_0 = 1/(\alpha_{CD}^{1/2} + 1) = C_1/C_0,$$

$$\Delta n_B = B_1 - B_{01} = B_{02} - B_2 = \frac{B_0 \alpha_{AB}^{1/2} - 1}{2 \alpha_{AB}^{1/2} + 1},$$

$$\Delta n_A = A_2 - A_{02} = A_{01} - A_1 = \frac{A_0 \alpha_{AB}^{1/2} - 1}{2 \alpha_{AB}^{1/2} + 1},$$

$$\Delta n_D = D_1 - D_{01} = D_{02} - D_2 = \frac{D_0 \alpha_{CD}^{1/2} - 1}{2 \alpha_{CD}^{1/2} + 1},$$

$$\Delta n_C = C_2 - C_{02} = C_{01} - C_1 = \frac{C_0 \alpha_{CD}^{1/2} - 1}{2 \alpha_{CD}^{1/2} + 1},$$

которые характеризуют также симметричное разделение молекулярных и изотопных смесей в общей теории процессов разделения ($\beta_{AB} = \alpha_{AB}^{1/2}$, $\beta_{CD} = \alpha_{CD}^{1/2}$ [1, 16]).

Термодинамический эффект разделения заключается в изменении свободной энергии системы и энтропии смешения [4, 5, 19]. Энергия Гиббса системы (рис. 1) в начальном состоянии [10, 20]

$$G_H = A_{01}\mu_A^{E_1} + B_{01}\mu_B^{E_1} + C_{01}\mu_C^{E_1} + D_{01}\mu_D^{E_1} + E_1^0\mu_{E_1}^{E_1} + A_{02}\mu_A^{E_2} + B_{02}\mu_B^{E_2} + C_{02}\mu_C^{E_2} + D_{02}\mu_D^{E_2} + E_2^0\mu_{E_2}^{E_2},$$

где химический потенциал μ_i^j для бесконечно разбавленных растворов [11, 21–24].

$$\mu_A^{E_1} = \mu_A^{*E_1} + RT \ln[A_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + D_{01} + E_1^0)],$$

$$\mu_B^{E_1} = \mu_B^{*E_1} + RT \ln[B_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + D_{01} + E_1^0)],$$

$$\mu_C^{E_1} = \mu_C^{*E_1} + RT \ln[C_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + D_{01} + E_1^0)],$$

$$\mu_D^{E_1} = \mu_D^{*E_1} + RT \ln[D_{01}/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + D_{01} + E_1^0)],$$

$$\mu_{E_1}^{E_1} = \mu_{E_1}^{0E_1} + RT \ln[E_1^0/(A_{01} + B_{01} + C_{01} + D_{01} + E_1^0)],$$

$$\mu_A^{E_2} = \mu_A^{*E_2} + RT \ln[A_{02}/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + D_{02} + E_2^0)],$$

$$\mu_B^{E_2} = \mu_B^{*E_2} + RT \ln[B_{02}/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + D_{02} + E_2^0)],$$

$$\mu_C^{E_2} = \mu_C^{*E_2} + RT \ln[C_{02}/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + D_{02} + E_2^0)],$$

$$\mu_D^{E_2} = \mu_D^{*E_2} + RT \ln[D_{02}/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + D_{02} + E_2^0)],$$

$$\mu_{E_2}^{E_2} = \mu_{E_2}^{0E_2} + RT \ln[E_2^0/(A_{02} + B_{02} + C_{02} + D_{02} + E_2^0)],$$

Здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура,

$$\mu_i^{*j} = \mu_i^{0j} + RT \ln \gamma_i^{0j},$$

где γ_i^{0j} – коэффициенты активности при бесконечном разбавлении [11, 13, 22, 24].

Энергия Гиббса в конечном состоянии (состояние равновесия [20, с. 150])

$$G_K = A_1\mu_A^{E_1} + B_1\mu_B^{E_1} + C_1\mu_C^{E_1} + D_1\mu_D^{E_1} + E_1^0\mu_{E_1}^{E_1} + A_2\mu_A^{E_2} + B_2\mu_B^{E_2} + C_2\mu_C^{E_2} + D_2\mu_D^{E_2} + E_2^0\mu_{E_2}^{E_2}.$$

Здесь

$$\mu_A^{E_1} = \mu_A^{*E_1} + RT \ln[A_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)],$$

$$\mu_B^{E_1} = \mu_B^{*E_1} + RT \ln[B_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)],$$

$$\mu_C^{E_1} = \mu_C^{*E_1} + RT \ln[C_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)],$$

$$\mu_D^{E_1} = \mu_D^{*E_1} + RT \ln[D_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)],$$

$$\mu_{E_1}^{E_1} = \mu_{E_1}^{0E_1} + RT \ln[E_1^0/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)],$$

$$\mu_A^{E_2} = \mu_A^{*E_2} + RT \ln[A_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)],$$

$$\mu_B^{E_2} = \mu_B^{*E_2} + RT \ln[B_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)],$$

$$\mu_C^{E_2} = \mu_C^{*E_2} + RT \ln[C_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)],$$

$$\mu_D^{E_2} = \mu_D^{*E_2} + RT \ln[D_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)],$$

$$\mu_{E_2}^{E_2} = \mu_{E_2}^{0E_2} + RT \ln[E_2^0/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)],$$

Из равенства химических потенциалов при равновесии по данным [11, 13]

$$\begin{aligned} \mu_A^{*E_2} - \mu_A^{*E_1} &= RT \ln \frac{A_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)}{A_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)} = \\ &= RT \ln(\gamma_A^{0E_2}/\gamma_A^{0E_1}) = RT \ln K_A^*, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_B^{*E_2} - \mu_B^{*E_1} &= RT \ln \frac{B_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)}{B_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)} = \\ &= RT \ln(\gamma_B^{0E_2}/\gamma_B^{0E_1}) = RT \ln K_B^*, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_C^{*E_2} - \mu_C^{*E_1} &= RT \ln \frac{C_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)}{C_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)} = \\ &= RT \ln(\gamma_C^{0E_2}/\gamma_C^{0E_1}) = RT \ln K_C^*, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_D^{*E_2} - \mu_D^{*E_1} &= RT \ln \frac{D_1/(A_1 + B_1 + C_1 + D_1 + E_1^0)}{D_2/(A_2 + B_2 + C_2 + D_2 + E_2^0)} = \\ &= RT \ln(\gamma_D^{0E_2}/\gamma_D^{0E_1}) = RT \ln K_D^*. \end{aligned}$$

Изменение энергии Гиббса (конечная величина [4])

$$\begin{aligned}
 -\Delta G = -(G_K - G_H) = & \Delta n_B RT \ln \frac{B_1/E_1^0}{B_2/E_2^0} - \\
 & - \Delta n_A RT \ln \frac{A_1/E_1^0}{A_2/E_2^0} + \Delta n_D RT \ln \frac{D_1/E_1^0}{D_2/E_2^0} - \\
 & - \Delta n_C RT \ln \frac{C_1/E_1^0}{C_2/E_2^0} + RT(\Delta n_B - \Delta n_A + \Delta n_D - \\
 & - \Delta n_C) \left(\frac{A_2 + B_2 + C_2 + D_2}{E_2^0} - \frac{A_1 + B_1 + C_1 + D_1}{E_1^0} \right) - \\
 & - RT[B_1 \ln B_1/E_1^0 + B_2 \ln B_2/E_2^0 + A_1 \ln A_1/E_1^0 + \\
 & + A_2 \ln A_2/E_2^0 + D_1 \ln D_1/E_1^0 + D_2 \ln D_2/E_2^0 + \\
 & + C_1 \ln C_1/E_1^0 + C_2 \ln C_2/E_2^0 - B_{01} \ln B_{01}/E_1^0 - \\
 & - B_{02} \ln B_{02}/E_2^0 - A_{01} \ln A_{01}/E_1^0 - A_{02} \ln A_{02}/E_2^0 - \\
 & - D_{01} \ln D_{01}/E_1^0 - D_{02} \ln D_{02}/E_2^0 - C_{01} \ln C_{01}/E_1^0 - \\
 & - C_{02} \ln C_{02}/E_2^0] - RT(\Delta n_B - \Delta n_A + \Delta n_D - \\
 & - \Delta n_C) \left(\frac{A_2 + B_2 + C_2 + D_2}{E_2^0} - \frac{A_1 + B_1 + C_1 + D_1}{E_1^0} \right) = \\
 & = \Delta n_B RT \ln K_B^* - \Delta n_A RT \ln K_A^* - T\Delta S_{AB} + \\
 & + \Delta n_D RT \ln K_D^* - \Delta n_C RT \ln K_C^* - T\Delta S_{CD},
 \end{aligned}$$

где [23]

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{AB} = R \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{E_1^0/(E_1^0 + E_2^0)} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{E_2^0/(E_1^0 + E_2^0)} \right] + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{E_1^0/(E_1^0 + E_2^0)} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{E_2^0/(E_1^0 + E_2^0)} \right] \right\}, \\
 \Delta S_{CD} = R \left\{ D_0 \left[\frac{D_1}{D_0} \ln \frac{D_1/D_0}{E_1^0/(E_1^0 + E_2^0)} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{D_2}{D_0} \ln \frac{D_2/D_0}{E_2^0/(E_1^0 + E_2^0)} \right] + C_0 \left[\frac{C_1}{C_0} \ln \frac{C_1/C_0}{E_1^0/(E_1^0 + E_2^0)} + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{C_2}{C_0} \ln \frac{C_2/C_0}{E_2^0/(E_1^0 + E_2^0)} \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

Для членов одного гомологического ряда [17]

$$\begin{aligned}
 K_B^* = K_F^* \alpha_{AB}^{1/2}, \quad K_A^* = K_F^* / \alpha_{AB}^{1/2}, \\
 K_D^* = K_F^* \alpha_{CD}^{1/2}, \quad K_C^* = K_F^* / \alpha_{CD}^{1/2}
 \end{aligned}$$

и характерна линейная зависимость логарифма коэффициента активности γ^0 от числа атомов углерода [24].

Записанные соотношения для ΔG можно получить по аналогии с данными [12], используя

предыдущие уравнения и применяя для предельно разбавленных растворов формулы:

$$\begin{aligned}
 \ln[A/(A + B + C + D + E^0)] = \\
 = \ln A/E^0 - \frac{A + B + C + D}{E^0},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln[B/(A + B + C + D + E^0)] = \\
 = \ln B/E^0 - \frac{A + B + C + D}{E^0},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln[C/(A + B + C + D + E^0)] = \\
 = \ln C/E^0 - \frac{A + B + C + D}{E^0},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln[D/(A + B + C + D + E^0)] = \\
 = \ln D/E^0 - \frac{A + B + C + D}{E^0},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln[E^0/(A + B + C + D + E^0)] = \\
 = \ln \left[1 / \left(1 + \frac{A + B + C + D}{E^0} \right) \right] = \\
 = - \frac{A + B + C + D}{E^0}.
 \end{aligned}$$

При отдельном разделении пар АВ и CD имеем [12]:

$$\begin{aligned}
 -\Delta G_{AB} = & \Delta n_B RT \ln \frac{B_1/E_1^0}{B_2/E_2^0} - \Delta n_A RT \ln \frac{A_1/E_1^0}{A_2/E_2^0} + \\
 & + RT(\Delta n_B - \Delta n_A) \left[\frac{A_2 + B_2}{E_2^0} - \frac{A_1 + B_1}{E_1^0} \right] - \\
 & - RT[B_1 \ln B_1/E_1^0 + B_2 \ln B_2/E_2^0 + A_1 \ln A_1/E_1^0 + \\
 & + A_2 \ln A_2/E_2^0 - B_{01} \ln B_{01}/E_1^0 - B_{02} \ln B_{02}/E_2^0 - \\
 & - A_{01} \ln A_{01}/E_1^0 - A_{02} \ln A_{02}/E_2^0] - \\
 & - RT(\Delta n_B - \Delta n_A) \left[\frac{A_2 + B_2}{E_2^0} - \frac{A_1 + B_1}{E_1^0} \right] = \\
 & = \Delta n_B RT \ln K_B^* - \Delta n_A RT \ln K_A^* - T\Delta S_{AB}, \\
 -\Delta G_{CD} = & \Delta n_D RT \ln K_D^* - \Delta n_C RT \ln K_C^* - T\Delta S_{CD},
 \end{aligned}$$

Убыль энергии Гиббса, отвечающая оптимальным условиям проведения процесса разделения, следует, соответственно [12], из уравнения

$$\begin{aligned}
 -\Delta G = \frac{q_{AB}}{2} RT \frac{\alpha_{AB}^{1/2} - 1}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \ln \alpha_{AB}^{1/2} - q_{AB} RT \times \\
 \times \left[\frac{\alpha_{AB}^{1/2}}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha_{AB}^{1/2}}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \right] +
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{q_{CD}}{2} RT \frac{\alpha_{CD}^{1/2} - 1}{\alpha_{CD}^{1/2} + 1} \ln \alpha_{CD}^{1/2} - q_{CD} RT \times$$

$$\times \left[\frac{\alpha_{CD}^{1/2}}{\alpha_{CD}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha_{CD}^{1/2}}{\alpha_{CD}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha_{CD}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha_{CD}^{1/2} + 1} \right] =$$

$$-(\Delta G_{AB} + \Delta G_{CD}),$$

где $q_{AB} = A_0 + B_0$, $q_{CD} = C_0 + D_0$,

$$\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right] \times$$

$$\times \left[\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} \right]^{-1} = f(\alpha).$$

При $\alpha < 1.5$ имеем $f(\alpha) \approx 0.25$ [12], поэтому для тонкого разделения [1], когда $\alpha - 1 \ll 1$, можно принять

$$-\Delta G = \frac{RT}{2} \left[q_{AB} \frac{\alpha_{AB}^{1/2} - 1}{\alpha_{AB}^{1/2} + 1} \ln \alpha_{AB}^{1/2} - \right.$$

$$\left. - q_{CD} \frac{\alpha_{CD}^{1/2} - 1}{\alpha_{CD}^{1/2} + 1} \ln \alpha_{CD}^{1/2} \right] =$$

$$= \frac{RT}{2} [q_{AB}(\alpha_{AB} - 1)/8 + q_{CD}(\alpha_{CD} - 1)/8]$$

$$= \frac{RT}{2} (W_{AB} + W_{CD}).$$

Здесь W характеризует приращение ценности смеси и максимальную разделительную способность системы при отдельном разделении пар АВ и CD [1, 5, 6, 25]. Название “работа разделения” для $W = q(\alpha - 1)/8$ предложено Юри в 1939 г. [1, 5]. Таким образом, установлена связь между изменением энергии Гиббса экстракционной системы и фундаментальными понятиями общей теории процессов разделения. Эти понятия имеют большое значение [6], так как позволяют дать сравнительную оценку эффективности процессов разделения [2, 5, 7].

Из проведенного расчета и полученных уравнений следует, что $\Delta G = G_K - G_H < 0$. Если $\Delta G < 0$, то с точки зрения химической термодинамики процесс является самопроизвольным и способным [8, 9] совершить обратимую работу $W_T = -\Delta G$, где ΔG – изменение энергии Гиббса, вычисленное при полной неравновесности процесса. Эта функция обладает свойством термодинамической аддитивности и в рассмотренном примере разделения многокомпонентной смеси, состоящей из выбранных пар АВ и CD, представляет собой сумму работ $W_{T,AB} = -\Delta G_{AB}$ и $W_{T,CD} = -\Delta G_{CD}$ отдельного разделения указанных пар [7]. Таким образом, подтверждено предполагаемое ранее [7] свойство термодинамической аддитивности работы разделения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Для обеспечения сравнительной оценки эффективности распределительных систем фракционирования разработан термодинамический подход к обоснованию и расчету функций, определяющих полезную работу разделения многокомпонентной смеси, состоящей из выбранных пар разделяемых компонентов. Выведены основные уравнения для изменения энергии Гиббса в системах фракционной экстракции при разделении компонентов исходной, перерабатываемой в каскаде смеси, содержащей более чем одну пару разделяемых компонентов. Предложены уравнения для оценки термодинамической работы разделения. Впервые установлена связь между изменением энергии Гиббса сложной многокомпонентной экстракционной системы и фундаментальными понятиями общей теории разделения, характеризующими приращение ценности перерабатываемого материала. Все выведенные уравнения даны для акта однократного разделения в экстракционной системе жидкость–жидкость. Для этого акта разделения рассматриваемой многокомпонентной смеси подтверждена предполагаемая термодинамическая аддитивность работы разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
2. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
3. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 7, 9, 10.
4. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Штильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
5. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
6. Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1392.
7. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2019. Т. 93. № 4. С. 632.
8. Еремин Е.И. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. 340 с.
9. Лейтес И.П., Сосна М.Х., Семенов В.П. Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
10. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 299 с.
11. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978. Т. 1. 554 с.
12. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 301.
13. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966, 722 с.
14. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 139.

15. *Чишков В.П., Бойцов В.Н., Демин А.В.* // Там же. 2011. Т. 85. № 3. С. 565.
16. *Бенедикт М., Пигфорд Т.* Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат, 1960. 560 с.
17. *Чишков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1440.
18. *Чишков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
19. *Бреслер С.Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. 545 с.
20. *Даниэлс Ф., Олберти Р.* Физическая химия. М.: Мир, 1978. 645 с.
21. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970, с. 358, 360
22. *Герасимов Я.И., Дервинг В.П., Еремин Е.Н. и др.* Курс физической химии. Т. 1. М.: ГНТИХЛ. 1963, с. 216.
23. *Чишков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 391.
24. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 1. 479 с.
25. *Чишков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 700.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.08

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ

© 2021 г. Е. Ю. Яковлева^{a,b,*}, Ю. В. Патрушев^{a,b,**}

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090 Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: yakovl@catalysis.ru,

**e-mail: patrush@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.08.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 22.12.2020 г.

Приготовлена капиллярная колонка размером 30 м × 0.53 мм со слоем 2.82 мкм поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП). Исследованы загрузочная емкость, термостабильность и проведено сравнение с коммерческой колонкой Rt-Q-BOND – 30 м × 0.32 мм × 10 мкм. Показано, что загрузочная емкость по этилбензолу для колонки со слоем ПТМСП, толщиной 2.82 мкм составляет 160 нг, что в 8.0 раза больше, чем для колонки Rt-Q-BOND со слоем полидивинилбензольного сорбента толщиной 10 мкм. Разделительная способность приготовленной колонки, рассчитанная для некоторых пар пиков компонентов бутен-бутановой фракции, превосходит колонку Rt-Q-BOND. Макрозоны метана, содержание которого в смеси составляет более 90%, селективно отделяется от сопутствующих примесей. Сравнительная оценка сходимости времен удерживания сернистых соединений на исследуемой и коммерческой колонках показала удовлетворительную повторяемость: относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) не превышает 0.47%.

Ключевые слова: капиллярная колонка, поли(1-триметилсилил-1-пропин), термостабильность, загрузочная емкость, показатель повторяемости, углеводороды, сернистые соединения

DOI: 10.31857/S0044453721070281

В 2000 году впервые было предложено использовать ПТМСП в качестве хроматографического сорбента в капиллярной газовой хроматографии [1], а затем для хроматографии на насадочных (в виде сорбента Хромосорб W + 10 мас. % ПТМСП) [2] и поликапиллярных [3] колонках. Оказалось, что ПТМСП характеризуется необычными свойствами, не имеющими аналогов среди известных хроматографических сорбентов. Так, например, ароматические углеводороды элюируются намного ранее соответствующего *n*-алкана (бензол элюируется существенно ранее *n*-гексана, толуол – ранее *n*-гептана, нафталин – ранее *n*-декана) [1, 4, 5]. Тиофен не только хорошо отделяется от макрозоны бензола, но и элюируется раньше, что имеет практическое значение для определения микропримеси тиофена в бензоле [6]. Исследована возможность применения капиллярных колонок с ПТМСП для разделения реакционноспособных соединений, таких как летучие неорганические гидриды (SiH₄, H₂S, PH₃, GeH₄, AsH₃), хлорорганические соединения, в том числе труд-

но разделяемые на других сорбентах фреоны 113 и 132. Важно отметить, что помимо ПТМСП, только на одном сорбенте (Сабораск ВНТ) возможно элюировать примесь фосфина ранее германа, что важно для определения этой примеси в GeH₄ [7].

ПТМСП находит применение для решения разных аналитических задач, в том числе и для анализа продуктов каталитических реакций [8–12]. Для оценки возможностей ПТМСП выступать в качестве неподвижной фазы для решения различных задач разделения необходимо дальнейшее исследование хроматографических свойств данного сорбента. В настоящей работе рассмотрено влияние толщины пленки ПТМСП на разделительную способность капиллярной колонки при анализе смеси легких углеводородов, в том числе структурных изомеров бутана и серосодержащих соединений.

Известно, что увеличение толщины пленки неподвижной фазы приводит к смещению равновесия сорбция/десорбция в сторону неподвижной фазы. При этом не только увеличиваются

времена удерживания соединений, но и повышается загрузочная емкость колонок и их разрешающая способность [13, 14]. Для того чтобы улучшить разделительные свойства капиллярной колонки с ПТМСП, необходимо было приготовить капиллярную колонку с более толстым слоем ПТМСП. Однако здесь возникают трудности, связанные с низкой растворимостью ПТМСП [15, 16]. Ограниченная растворимость ПТМСП приводит к тому, что невозможно приготовить раствор достаточной концентрации для получения толстой пленки сорбента на внутренней поверхности капилляра. Кроме того, при высокой концентрации ПТМСП раствор имеет высокую вязкость, что приводит к закупориванию капилляра в процессе нанесения сорбента. Решением этой проблемы может быть увеличение диаметра капиллярной колонки. В этом случае при той же самой концентрации полимера в растворе можно увеличить толщину пленки неподвижной фазы. В данной работе были приготовлены две капиллярные колонки длиной 30 м диаметром 0.32 и 0.53 мм с пленкой неподвижной фазы максимально возможной толщины. При этом фазовое отношение β для обеих колонок было равно 47. Для приготовленных колонок и колонки Rt-Q-BOND были исследованы загрузочная емкость, термостабильность и разделительные свойства приготовленных колонок. Проведена оценка сходимости измерений в условиях повторяемости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы и колонки

Для приготовления раствора неподвижной фазы использовали ПТМСП (abcГ GmbH, Германия) и толуол (НПО “Экрос”, г. Санкт-Петербург). Загрузочную емкость капиллярных колонок определяли по этилбензолу, растворенному в ацетонитриле (оба производства НПО “Экрос”, г. Санкт-Петербург). Для изготовления колонок использовали кварцевые капилляры диаметром 0.32 мм и 0.53 мм (Trajan Scientific and Medical, Australia). Для сравнения использовали капиллярную колонку Rt-Q-BOND (Restek, USA) длиной 30 м, диаметром 0.32 мм с неполярным полимерным сорбентом на основе дивинилбензола толщиной 10 мкм.

Приготовление колонок

Капиллярные колонки диаметром 0.32 и 0.53 мм были приготовлены статическим методом высокого давления. Для этого капилляр заполняли 2.1% раствором ПТМСП в толуоле. После чего один конец капилляра запаивали, а открытый конец вводили с постоянной скоростью в термостат при температуре 200°C [10].

Были приготовлены колонки:

- 1) ПТМСП032 размером 30 м × 0.32 мм с толщиной слоя 1.70 мкм;
- 2) ПТМСП053 размером 30 м × 0.53 мм с толщиной слоя 2.82 мкм.

Для сравнения использовали колонку Rt-Q-BOND размером 30 м × 0.32 мм × 10 мкм.

Приготовление модельных смесей

Смесь I для тестирования была приготовлена путем смешивания индивидуальных веществ: диоксида углерода, карбонилсульфида, диоксида серы, сероуглерода, легких углеводородов C₁-C₄, меркаптанов.

Смесь II была приготовлена добавлением к метану смеси I и бутен-бутановой фракции (ББФ) (1,3-бутадиен, *изо*-бутен, 1-бутен, *изо*-бутан, *транс*-2-бутен, *цис*-2-бутен, *н*-бутан). Содержание метана в данной смеси составляло более 90%. Это сделано для того, чтобы состав смеси II был близок к составу природного газа, за исключением диоксида серы. Диоксид серы в природном газе не содержится.

Хроматографические характеристики колонок были изучены при разделении модельной смеси II.

Определение загрузочной емкости колонок проводили на хроматографе Кристалл 2000 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) (производство “Купол”, Ижевск), температура испарителя 250°C, детектора – 230°C, газ-носитель – азот.

Термостабильность (зависимость фонового тока детектора от температуры колонки) исследовали на хроматографе Agilent 7890 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Газ-носитель – гелий.

Разделение смеси II и оценку сходимости времен удерживания анализируемых компонентов проводили на хроматографе Agilent 7890 с микро-детектором по теплопроводности (μ -ДТП). Температура испарителя 250°C, детектора – 230°C, газ-носитель – гелий. Хроматографирование проводили в изотермическом режиме и в условиях программирования температуры. Температуру термостата колонки поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Для обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение ChemStation (Agilent) и NetChrom (Мета-хром).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперимент по определению загрузочной емкости капиллярных колонок, приготовленных на основе функционализированного (окисленного закисью азота) ПТМСП подробно описан в работе [11]. Показано, что с увеличением толщины слоя полимера от 0.5 до 0.8 мкм загрузочная емкость возрастает в 6 раз. Аналогичная процедура

измерений была проведена для приготовленных колонок ПТМСП032 и ПТМСП053 с толщиной пленки сорбента 1.70 и 2.82 мкм соответственно.

Значения предельной величины нагрузки хроматографических колонок зависят в основном от толщины пленки неподвижной фазы и геометрических параметров колонки.

Капиллярная колонка ПТМСП053 с диаметром капилляра 0.53 мм и толщиной слоя сорбента 2.82 мкм была приготовлена впервые и поэтому необходимо было оценить максимальное количество пробы (этилбензола), которое можно ввести в данную хроматографическую колонку без ее перегрузки. В колонку вводили разное количество этилбензола в виде раствора в ацетонитриле. Объем пробы каждый раз был постоянный (1 мкл). Рассчитывали число теоретических тарелок N для каждой концентрации этилбензола. Для минимальной концентрации этилбензола (0.4 мкг/мл) эффективность была максимальной (N_{\max}). Для оценки загрузочных свойств колонок строили зависимость относительной эффективности N/N_{\max} от величины вводимой пробы. На рис. 1 представлены такие зависимости для исследуемых колонок ПТМСП032 и ПТМСП053 с различной толщиной пленки ПТМСП и колонки сравнения Rt-Q-BOND с сорбентом на основе дивинилбензола. Температуру колонки подбирали такую, чтобы фактор удерживания этилбензола на всех колонках был примерно одинаковым.

Величину загрузочной емкости определяли, как массу введенного вещества (этилбензол), при которой эффективность (N) снижается на 20%. Полученные значения величин загрузочной емкости для исследуемых колонок представлены в табл. 1.

В пористослойных капиллярных колонках загрузочная емкость зависит от удельной площади поверхности сорбента. Если в газожидкостной хроматографии аналит сорбируется всем объемом неподвижной фазы, то в газоадсорбционной хроматографии при использовании типичных сорбентов органической и неорганической природы процессы сорбции-десорбции происходят на границе раздела фаз. Однако ПТМСП с этой точки зрения не является классическим адсорбентом [1, 4, 5].

Результаты, полученные при исследовании загрузочной емкости трех типов капиллярных колонок и представленные на рис. 1 и в табл. 1, показали, что с увеличением толщины пленки загрузочная емкость, измеренная по этилбензолу для колонки ПТМСП053 размером 30 м × 0.53 мм и толщиной слоя 2.82 мкм, значительно превосходит соответствующий показатель, измеренный для колонки ПТМСП032 (30 м × 0.32 мм × 1.70 мкм) с тем же полимером в качестве неподвижной фазы (160 и 20 нг, соответственно). Кроме того, загрузочная емкость колонки ПТМСП053 в 8 раз выше, чем колонки Rt-Q-BOND с дивинилбензольным сорбентом. При этом объем сорбента, находящегося внутри колонки Rt-Q-BOND примерно в 3 раза больше, чем в колонке ПТМСП053. Это может быть связано с тем, что пористая структура ПТМСП, образованная в результате трехмерной конформации линейного полимера является проницаемой для молекул сорбата на большую глубину, что позволяет использовать данный полимер для изготовления мембран [17]. Поэтому по загрузочным свойствам ПТМСП должен быть похож не на традиционный сорбент, а на неподвижную жидкую фазу, т.е. поглощать аналиты во весь объем слоя сорбента.

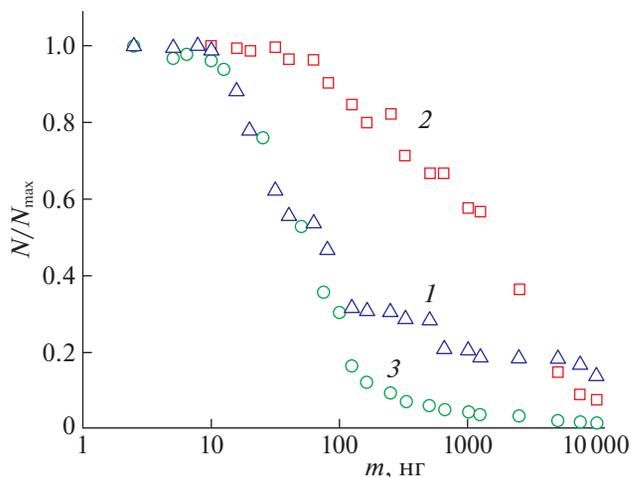


Рис. 1. Зависимости относительной эффективности хроматографических колонок от величины вводимой пробы (этилбензол); 1 — колонка ПТМСП032 (30 м × 0.32 мм × 1.70 мкм), 2 — колонка ПТМСП053 (30 м × 0.53 мм × 2.82 мкм), 3 — колонка Rt-Q-BOND (30 м × 0.32 мм × 10 мкм).

Далее исследовали зависимость фонового тока детектора (ПВД) от температуры колонок в условиях программированного нагрева.

Таблица 1. Характеристики и загрузочная емкость (m) капиллярных колонок

Колонка	T , °C	k	d , мм	d_f , мкм	β	m , нг
ПТМСП032	140	6.7	0.32	1.70	47	20
ПТМСП053	170	6.1	0.53	2.82	47	160
Rt-Q-BOND	200	5.6	0.32	10	8	20

Обозначения: β — фазовое отношение, рассчитанное из диаметра капилляра и толщины слоя сорбента, k — фактор удерживания этилбензола, d — диаметр колонки, d_f — толщина слоя сорбента, m — величина вводимой пробы, вызывающая снижение эффективности на 20%.

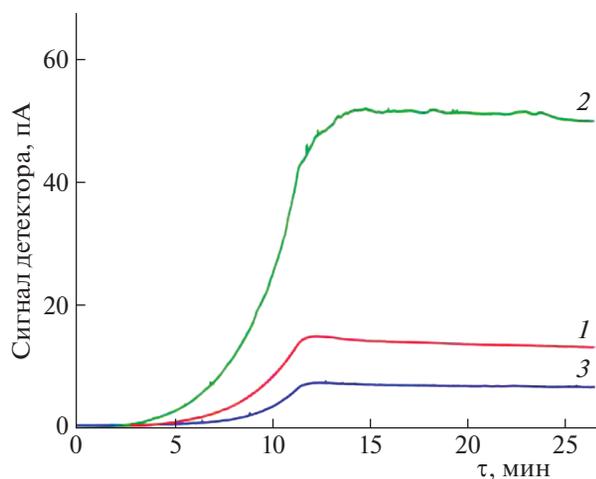


Рис. 2. Зависимость величины фонового тока детектора (ПВД) от толщины пленки сорбента: 1 – колонка ПТМСР032, 2 – колонка ПТМСР053, 3 – колонка Rt-Q-BOND. Температура колонки: от 50 до 220°C со скоростью 15 К/мин.

Повышение фонового тока детектора зависит от количества неподвижной фазы (низкомолекулярных продуктов разложения полимера), унесенной из колонки. Количество унесенной неподвижной фазы зависит от многих факторов, в том числе от природы, структуры, от объема боковых заместителей в полимерной цепи сорбента или неподвижной жидкой фазы, от толщины пленки и геометрических размеров колонки [14]. Поэтому важно было изучить влияние толщины слоя ПТМСР, нанесенного на стенки капиллярных колонок разного диаметра, на термическую стабильность хроматографической колонки.

Хотя термогравиметрическое исследование ПТМСР, приведенное в работе [10], показывает незначительную потерю массы до температуры

363°C в инертной атмосфере и 282°C в окислительной (воздух), в работе [11] было показано, что максимальная рабочая температура для колонки с ПТМСР, при которой остаются неизменными хроматографические свойства, составляет 220°C. Поэтому исследование термостабильности проводили после кондиционирования капиллярных колонок в токе гелия при температуре 220°C в течение 12 ч.

Зависимости величины фонового тока детектора от температуры представлены на рис. 2. При увеличении температуры колонок от 50 до 220°C со скоростью 15 К/мин наблюдали увеличение фонового тока до 13 пА для колонки ПТМСР032 ($d_f = 1.70$ мкм) и до 51 пА для колонки ПТМСР053 ($d_f = 2.82$ мкм). В этих же условиях значение фонового тока для колонки Rt-Q-BOND с дивинилбензолным сорбентом повышалось до 7 пА. Низкая по сравнению с дивинилбензолным сорбентом термостабильность ПТМСР согласуется с особенностью его структуры, характеризующейся наличием объемных триметилсилильных заместителей в линейной цепи полимера [18–21].

Для оценки разделительных свойств колонки ПТМСР053 с толстым слоем сорбента хроматографировали смесь легких углеводородов и серо-содержащих соединений. На рис. 3б представлены результаты разделения тестовой смеси II. Объем вводимой пробы составляет 1 мл. На рис. 3а представлена хроматограмма той же смеси на колонке сравнения Rt-Q-BOND. Чтобы исключить перегрузку данной колонки, объем пробы уменьшили в 4 раза (250 мкл). Для лучшего визуального восприятия хроматографических пиков масштаб по оси ординат на рис. 3а был увеличен.

В табл. 2 представлены значения факторов разрешения для некоторых пар пиков из хроматограммы, представленной на рис. 3. Выбор пар пи-

Таблица 2. Величина разрешающей способности R_s для пар компонентов и фактор асимметрии F_{as} для пиков углеводородов C_4 (рис. 3)

Колонка ПТМСР 30 м × 0.53 мм × 2.8 мкм		Колонка Rt-Q-BOND 30 м × 0.32 мм × 10.0 мкм	
R_s	F_{as}	R_s	F_{as}
1.3-бутадиен/изобутен	1.3-бутадиен	1.3-бутадиен/изобутан	1.3-бутадиен
2.3	1.2	0.8	0.5
изобутен/изобутан	изобутен	1.3-бутадиен/изобутен	изобутен
1.0	1.0	0.3	1.5
изобутан/транс-2-бутен	изобутан	изобутен/1-бутен	изобутан
0.6	0.7	0.5	0.6
транс-2-бутен/цис-2-бутен	транс-2-бутен	н-бутан/1-бутен	транс-2-бутен
0.8	1.1	2.0	1.4
н-бутан/транс-2-бутен	н-бутан	транс-2-бутен/н-бутан	н-бутан
2.0	1.1	0.9	1.3

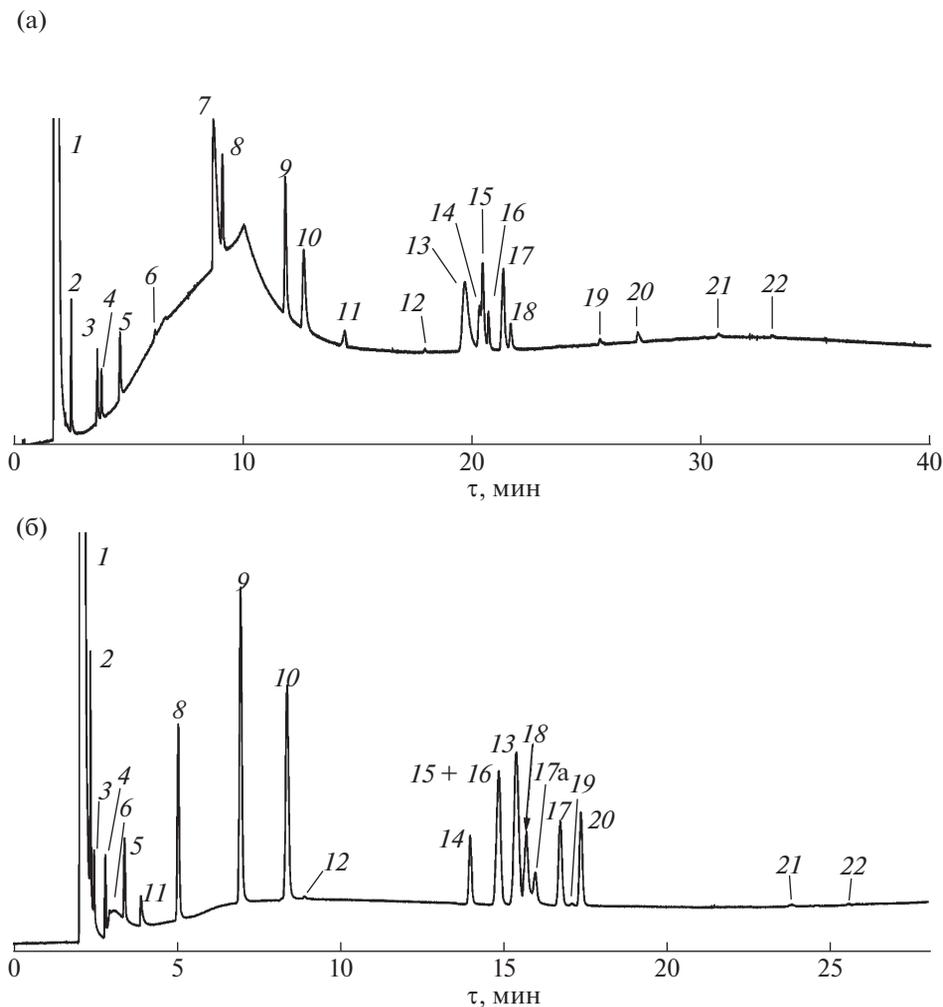


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси II: а) на колонке Rt-Q-BOND, 35°C, 3 мин, нагрев со скоростью 5 К/мин до 200°C; б) на колонке ПТМСР053, 35°C, 2 мин, нагрев со скоростью 7 К/мин до 200°C; 1 – метан, 2 – диоксид углерода, 3 – ацетилен, 4 – этилен, 5 – этан, 6 – сероводород, 7 – вода, 8 – карбонил сульфид, 9 – пропилен, 10 – пропан, 11 – диоксид серы, 12 – метил-меркаптан, 13 – изобутан, 14 – 1,3-бутадиен, 15 – изобутен, 16 – 1-бутен, 17 – *n*-бутан, 17а – *цис*-2-бутен, 18 – *транс*-2-бутен, 19 – этил-меркаптан, 20 – CS₂, 21 – изопропил меркаптан, 22 – пропил-меркаптан. Газ-носитель – гелий. Детектор – μ -ДТП.

ков, для которых рассчитывали разрешение, обусловлен их близкими временами удерживания или неполным разделением данных соединений на двух типах колонок. Как видно, величина фактора разрешения для большинства пар компонентов бутен-бутановой фракции на колонке ПТМСР053 близка к единице (табл. 2). Для этих же пар компонентов, разделяемых на колонке Rt-Q-BOND, фактор разрешения имеет меньшие значения.

Данные по сходимости времен удерживания серосодержащих соединений, представленных в табл. 3 и 4, свидетельствуют о точности проведения экспериментов, поскольку расхождения времен удерживания составляет 2–3 с. Это соответствует требованиям методики ASTM D5504 для капиллярной колонки с полисилоксановой непо-

движной жидкой фазой, которая предписывает, что хроматографические параметры должны обеспечивать повторяемость (сходимость) времен удерживания 0.05 мин (3 с) в пределах длительности анализа [22]. Расчет сходимости результатов измерений времен удерживания компонентов анализируемой смеси проводили согласно Рекомендации по межгосударственной стандартизации (РМГ) 61 [23].

Относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО), рассчитанное в условиях повторяемости, для времен удерживания сернистых газов и меркаптанов, анализируемых на капиллярных колонках 30 м × 0.53 мм × 2.8 мкм с ПТМСР и коммерческой Rt-Q-BOND – 30 м × 0.32 мм × 10 мкм, изменяется в диапазоне 0.47 и 0.1% соответственно.

Таблица 3. Времена удерживания компонентов смеси I ($n = 5, P = 0.95$)

№ анализа	t_R , мин				
	CO ₂	H ₂ S	COS	SO ₂	CS ₂ (180°C)
ПТМСР053					
1	1.44	1.52	2.91	2.26	2.39
2	1.43	1.51	2.92	2.25	2.38
3	1.43	1.52	2.92	2.26	2.38
4	1.42	1.51	2.93	2.27	2.37
5	1.43	1.52	2.92	2.26	2.38
Среднее	1.44	1.53	2.91	2.25	2.39
ОСКО, %	0.08	0.09	0.04	0.06	0.23
Rt-Q-BOND					
1	1.71	1.77	3.32	7.14	4.6
2	1.7	1.76	3.31	7.15	4.61
3	1.71	1.77	3.32	7.16	4.61
4	1.72	1.78	3.33	7.14	4.59
5	1.73	1.76	3.33	7.15	4.6
Среднее	1.77	1.77	3.32	7.15	4.61
ОСКО, %	0.64	0.47	0.25	0.12	0.18

Таким образом, существенное увеличение грузочной емкости приготовленной капиллярной колонки 30 м × 0.53 мм со слоем поли(1-триме-

тилсиллил-1-пропина) толщиной 2.82 мкм по сравнению с колонками ПТМПС 30 м × 0.32 мм × 1.70 мкм и Rt-Q-BOND 30 м × 0.32 мм × 10 мкм позволяет исключить ее перегрузку и улучшить разделительную способность при вводе больших объемов газовых проб (1–4 мл) для определения низких концентраций анализируемых веществ, в том числе, коррозионно агрессивных сернистых соединений.

Продемонстрирована перспективность применения капиллярной колонки ПТМСР053 с ПТМСР для анализа природного газа и продуктов нефтепереработки, которая обусловлена высокой селективностью разделения бутен-бутановой фракции и сернистых соединений. При этом время разделения смеси на колонке ПТМСР примерно в 1.4 раза меньше, чем на коммерческой колонке Rt-Q-BOND.

Рассчитанное относительное среднеквадратичное отклонение для времен удерживания сернистых соединений, анализируемых на исследуемой и коммерческой колонках, не превышает 0.47%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710081-1, проект № АААА-А17-117041710078-1).

Таблица 4. Времена удерживания меркаптанов ($n = 5, P = 0.95$)

№ анализа	t_R , мин					
	метил-меркаптан	этил-меркаптан	изопропил-меркаптан	пропил-меркаптан	изобутил-меркаптан	бутил-меркаптан
ПТМСР053						
1	4.01	8.37	12.30	13.60	17.49	18.21
2	4.01	8.38	12.32	13.59	17.48	18.24
3	4.01	8.37	12.30	13.60	17.47	18.23
4	4.01	8.36	12.31	13.58	17.47	18.23
5	4.01	8.36	12.30	13.58	17.46	18.22
Среднее	4.01	8.36	12.30	13.58	17.46	18.22
ОСКО, %	0.00	0.10	0.07	0.07	0.07	0.06
Rt-Q-BOND						
1	13.66	19.25	23.03	24.49	28.63	29.97
2	13.68	19.25	23.01	24.48	28.61	29.98
3	13.69	19.24	23.00	24.46	28.50	29.95
4	13.69	19.25	23.01	24.47	28.60	29.97
5	13.68	19.24	23.02	24.46	28.62	29.96
Среднее	13.68	19.25	23.01	24.47	28.61	29.97
ОСКО, %	0.10	0.03	0.05	0.05	0.06	0.04

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березкин В.С., Королев В.Г., Хотимский А.А. // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 2. 200.
2. Berezkin V.G., Popova T.P., Shiryayeva V.E. // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 50. P. 233.
<https://doi.org/10.1023/A:1009565931485>
3. Березкин В.Г., Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Хотимский В.С. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 520.
4. Berezkin V.G., Korolev A.A., Malyukova I.V., Popova T.P. et al. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 960. P. 151.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)00333-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00333-3)
5. Berezkin V.G., Popova T.P., Shiryayeva V.E. et al. // Russ. Chem. Bull. 2002. V.51. № 5. P. 828.
<https://doi.org/10.1023/A:1016036901597>
6. Березкин В.Г., Мухина В.П., Королев А.А. и др. // За-водск. лаборатория. Диагностика материалов. 2004. № 5. С.9.
7. Krylov V.A., Berezkin V.G., Chernova O.Y. et al. // J. of Anal. Chem. 2003. V. 58. № 4. P. 421.
<https://doi.org/10.1023/A:1023258017379>
8. Yakovleva E.Y., Belotserkovskaya V.Y. // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 7. P. 646.
<https://doi.org/10.1134/S1061934813070125>
9. Яковлева Е.Ю., Патрушев Ю.В., Белоцерковская В.Ю. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 2. С. 15.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-2-15-19>
10. Patrushev Y.V., Yakovleva E.Y., Shundrina I.K. et al. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 291.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.013>
11. Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V., Pai Z.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 5. P. 1018.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418050357>
12. Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V., Pai Z.P. // Katal. v Pro-myshlennosti. 2017. V. 17. № 6. P. 460–464.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-460-464>
13. Cazes J. ed. Encyclopedia of chromatography, Taylor and Francis Group, LLC, 2010.
14. Jennings W. Gas Chromatography with Glass Capillary Columns, Elsevier, 1978.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384350-0.50001-5>
15. Vasilyev G.B., Mironova M.V., Litvinova E.G. et al. // Polym. Sci. Ser. A. 2013. V. 55. № 8. P. 510. (2013) 510–517.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X13070067>
16. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G. et al. // J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 2133.
<https://doi.org/10.1002/pola.10757>
17. Sato S., Suzuki M., Kanehashi S., Nagai N. // J. Memb. Sci. 2010. V. 360. P. 352.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.029>
18. Starannikova L.E., Teplyakov V.V. // Polym. Sci. Ser. A. 1997. V. 39. P. 1690.
19. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика поли-меров. М.: Колос, 2007. 367 с.
20. Dorkenoo K.D., Pfromm P.N. // Films, Macromole-cules. 2000. V. 33. P. 3747.
<https://doi.org/10.1021/ma9921145>
21. Baschetti M.G., Ghisellini M., Quinzi M. et al. // J. Mol. Struct. 2005. V. 739. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.08.027>
22. Методическая заметка http://paclp.tech/lab_instru-ments/sense/AN_-_SeNse_ASTM_D5623_RU.pdf (дата проверки 6.02.2020), (n.d.).
23. РМГ 61–2010 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного хими-ческого анализа. Методы оценки.

УДК: 541.8

СДВИГОВЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ ТЕЧЕНИИ
СТРУКТУРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ© 2021 г. А. И. Левинский^{a,*}^a Bekro Chemie GmbH Industriestraße 104, 66802 Überherrn (Saarland, BRD)

*e-mail: Dr.Levinsky@yandex.com

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Выведено полуэмпирическое уравнение, описывающее зависимость сдвигового напряжения от скорости сдвига при течении однокомпонентной суспензии. Суспензия рассматривается как состоящая из двух фракций: одиночных зерен и их димеров, между которыми устанавливается равновесие, зависящее от скорости сдвига. Уравнение основано на формуле Кригера, обобщенной на случай многокомпонентных суспензий. Выведенное уравнение хорошо аппроксимирует экспериментальные данные и может быть использовано для экстраполяции к нулевой скорости сдвига для определения предела текучести.

Ключевые слова: реология, суспензии, кривые течения

DOI: 10.31857/S0044453721070165

ТЕОРИЯ РАСЧЕТА

Известно, что зависимость вязкости суспензии η от объемной доли ϕ диспергированной фазы при постоянной скорости сдвига хорошо описывается формулой Кригера [1, 2]:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^{-[\eta]\phi_0}, \quad (1)$$

где η_0 – вязкость растворителя, $[\eta]$ – характеристическая вязкость суспензии, ϕ_0 – предельная объемная доля твердой фазы (при которой ее вязкость стремится к бесконечности).

Формула Кригера является феноменологической и полуэмпирической, и величины $[\eta]$ и ϕ_0 являются “подстроечными” параметрами, т.е. подбираются таким образом, чтобы график функции (1) наилучшим образом проходил через экспериментальные точки.

В нашей работе [3] в числе прочего было выведено обобщение формулы Кригера на случай многокомпонентных суспензий:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\bar{\phi}_0}\right)^{-[\bar{\eta}]\bar{\phi}_0}. \quad (2)$$

Здесь $[\bar{\eta}]$ и $\bar{\phi}_0$ – значения параметров, усредненные по всем твердым компонентам:

$$\begin{cases} [\bar{\eta}] = \frac{\sum [\eta_i]\phi_i}{\phi}, \\ \bar{\phi}_0 = \frac{\phi}{\sum \phi_i/\phi_{0,i}}, \end{cases} \quad (3)$$

где ϕ – суммарная объемная доля всех твердых компонентов, $[\eta_i]$ – характеристическая вязкость i -того компонента, ϕ_i и $\phi_{0,i}$ – его объемная доля и предельная концентрация соответственно.

Обобщенную формулу Кригера (2), (3) можно использовать для описания зависимости сдвигового напряжения τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, если ввести следующие предположения:

1) однокомпонентную суспензию можно рассматривать как систему, состоящую из двух фракций: одиночных зерен суспензии и их димеров¹, причем одиночным зернам и их димерам соответствуют различные значения параметров $[\eta]$ и ϕ_0 ;

2) димеризацию одиночных зерен можно рассматривать как реакцию с константой скорости k_1 , распад димеров – как реакцию с константой скорости, линейно зависящей от скорости сдвига $\dot{\gamma}$: $k = k_2 + k_3\dot{\gamma}$.

¹ Попытка учета тримеров, как оказалось, не дает заметного улучшения согласия с экспериментом и приводит, таким образом, лишь к неоправданному росту числа “подстроечных” параметров.

Аналогичные идеи были высказаны в [4], но там они носят качественный характер.

Таким образом, любой скорости сдвига соответствуют свои равновесные концентрации одиночных зерен и димеров, исходя из которых, по формулам (2), (3) можно вычислить вязкость. Последняя является коэффициентом пропорциональности между сдвиговым напряжением τ и сдвиговой скоростью $\dot{\gamma}$: $\tau = \eta\dot{\gamma}$. Необходимо еще учесть предел текучести τ_0 :

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma} \quad (4)$$

(уравнение Шведова–Бингама; η_B – пластическая вязкость).

Пусть в единице объема суспензии находится n зерен твердой фазы, и пусть средний объем зерна равен v . Тогда объемная доля твердой фазы равна $\varphi = nv$. При заданной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ между одиночными зернами и димерами устанавливается равновесие: $2n_1 \rightleftharpoons n_2$, причем

$$n_1 + 2n_2 = n. \quad (5)$$

Умножая левую и правую часть последнего равенства на v , получим:

$$\varphi_1 + \varphi_2 = \varphi. \quad (6)$$

Константа равновесия K (“константа нестойкости” димеров) равна

$$K = \frac{n_1^2}{n_2} = \frac{k_2 + k_3 \dot{\gamma}}{k_1}. \quad (7)$$

Из уравнения (7) с учетом (5) следует: $\frac{2n_1^2}{n - n_1} = K$,

или $2n_1^2 + Kn_1 - Kn = 0$ – квадратное уравнение относительно равновесной объемной доли одиночных зерен n_1 . Его положительное решение имеет вид

$$n_1 = \sqrt{\frac{K^2}{16} + \frac{Kn}{2}} - \frac{K}{4}.$$

Умножая последнее равенство на v , получим:

$$\varphi_1 = \sqrt{\frac{K^2 v^2}{16} + \frac{Kv\varphi}{2}} - \frac{Kv}{4}.$$

Вводя обозначение $\frac{Kv}{4} = \kappa$, получим окончательное решение для равновесной концентрации одиночных зерен:

$$\varphi_1 = \sqrt{\kappa^2 + 2\kappa\varphi} - \kappa. \quad (8)$$

При этом объемная доля димеров равна

$$\varphi_2 = \varphi - \varphi_1. \quad (9)$$

Полученное решение можно теперь подставить в формулу Кригера, обобщенную на случай двухкомпонентной суспензии:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi_1}{\varphi_{10}} - \frac{\varphi_2}{\varphi_{20}} \right)^{\frac{[\eta_1]\varphi_1 + [\eta_2]\varphi_2}{\varphi_1/\varphi_{10} + \varphi_2/\varphi_{20}}}.$$

Или, учитывая (4), окончательно:

$$\tau = \tau_0 + \eta_0 \dot{\gamma} \left(1 - \frac{\varphi_1}{\varphi_{10}} - \frac{\varphi_2}{\varphi_{20}} \right)^{\frac{[\eta_1]\varphi_1 + [\eta_2]\varphi_2}{\varphi_1/\varphi_{10} + \varphi_2/\varphi_{20}}}, \quad (10)$$

где φ_1 и φ_2 вычисляются с помощью формул (8) и (9) и опосредованно зависят, таким образом, от параметра κ , зависящего, в свою очередь, вследствие (7), от скорости сдвига:

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \dot{\gamma}. \quad (11)$$

Таким образом, функциональная зависимость $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ описывается формулами (8)–(11) и содержит семь “подстроечных” параметров: предел текучести τ_0 , предельные объемные доли φ_{10} и φ_{20} , характеристические вязкости $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$, а также параметры κ_0 и κ_1 , входящие в константу равновесия между одиночными зернами и их димерами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов использовались жидкие краски для полимерных материалов – суспензии окиси хрома (“зеленые краски”) и алюмосиликата натрия (“синие краски”) в дисперсионной среде, представляющей собой смесь 70% сорбитантриолеата с 30% диоктиладипината. Вязкость дисперсионной среды $\eta_0 \approx 0.113$ Па с, плотность $\rho \approx 930$ кг/м³. Суспензии различных концентраций приготавливались путем смешения пигмента с дисперсионной средой и последующего интенсивного диспергирования в течение 30 мин, затем суспензия разбавлялась дисперсионной средой до нужной концентрации. Геометрические параметры частиц твердой фазы не определялись.

Вязкость суспензий измерялась на ротационном вискозиметре фирмы ThermoHaake с погрешностью не более 5%. Использовалась измерительная ячейка с геометрией конус–плоскость; измерения проводились в режиме контролируемой скорости сдвига, при этом измерялся крутящий момент. Для контроля стационарности течения сканирование по скорости сдвига выполнялось в двух сериях измерений: при росте скорости сдвига и при ее убывании; при этом результаты измерения для обеих серий совпадали в пределах погрешности измерения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты для дилатантной суспензии (“синяя краска” – дисперсия алюмосиликата натрия) представлены на рис. 1, для псевдопластичной (“зеленая краска” – дисперсия окиси хрома) – на рис. 2 и 3. Точки показывают результаты измере-

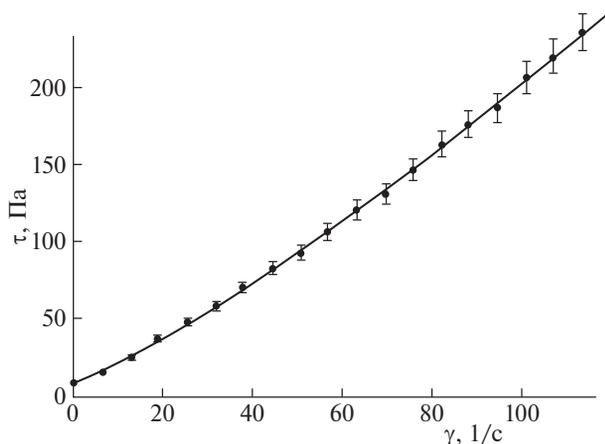


Рис. 1. “Синяя краска”. Объемная доля пигмента 38.0%, среднеквадратичное отклонение точек от кривой – 0.34 Па, предел текучести $\tau_0 \approx 6.8$ Па.

ния, кривая – расчет по формулам (8)–(11). Индикатор ошибок показывает 5% разброс. Экстраполяция кривой к нулю скорости сдвига дает предел текучести τ_0 .

Из рисунков видно, что предлагаемые уравнения демонстрируют исключительно хорошее согласие с экспериментом и могут быть использованы для экстраполяции экспериментальных данных к нулю скорости сдвига с целью определения предела текучести. Это имеет большое значение в особенности для псевдопластичных суспензий, у которых зависимость $\tau(\dot{\gamma})$ в окрестности точки $\dot{\gamma} = 0$ демонстрирует быстрое возрастание.

Представляет также интерес сопоставление точности аппроксимации экспериментальных данных выведенной здесь формулы с наиболее известными уравнениями [5, с. 30]: Гершеля–Балкли $\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n$, Кэссона $\tau = (\sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta \dot{\gamma}})^2$, Освальда (является частным случаем формулы Гершеля–Балкли при $\tau_0 = 0$, поэтому не согласуется с наличием предела текучести и здесь не тестировалась), $\tau = \tau_0 + \eta_1 \dot{\gamma} + \eta_2 \dot{\gamma}^n$ [5, с. 37].

Это сопоставление было выполнено на примере “зеленой краски” с объемной долей пигмента 31.6%. Оно показало, что всем трем формулам соответствуют кривые, которые в масштабе рис. 2 практически сливаются с кривой для формул (8)–(11). Поэтому соответствующие три кривые не показаны на рис. 2. Тем не менее, формулы (8–11) имеют преимущества по сравнению с формулами Гершеля–Балкли, Кэссона и Сиско: 1) среднеквадратичное отклонение кривой для формул (8)–(11) от экспериментальных точек равно 0.24 Па, тогда как для формулы Гершеля–Балкли оно равно 2.3 Па, для формулы Кэссона – 3.0 Па, для формулы Сиско – 2.0 Па; 2) упомянутые уравнения описывают зависимость сдвигового напря-

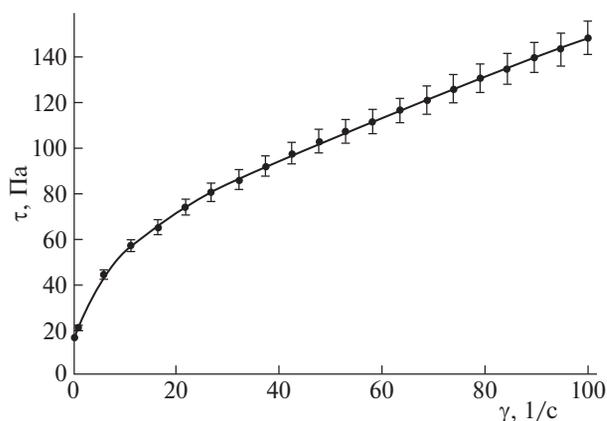


Рис. 2. “Зеленая краска”. Объемная доля пигмента 31.6%, среднеквадратичное отклонение точек от кривой – 0.24 Па, предел текучести $\tau_0 \approx 16.1$ Па. Значения параметров: $\kappa_0 \approx 0.0665$, $\kappa_1 \approx 0.0100$, $[\eta_1] \approx 5.24$, $[\eta_2] \approx 16.1$, $\phi_{10} \approx 1.0$, $\phi_{20} \approx 1.0$.

жения лишь от скорости сдвига при заданной концентрации суспензии и не описывают зависимость от концентрации; 3) они являются эмпирическими, и для них отсутствует теоретическое обоснование [5], а входящие в них параметры лишены физического смысла, тогда как выведенные здесь уравнения теоретически обоснованы, а их параметры имеют ясный физический смысл. Также и численные значения параметров лежат в разумных пределах: предельные объемные доли не превышают единицы, характеристические вязкости больше теоретического значения, вытекающего из формулы Эйнштейна ($[\eta] = 2.5$), но по порядку величины не сильно от него отличаются. При этом известно [2], что $[\eta] = 2.5$ выполняется только для идеально сферических зерен, а в реальных суспензиях всегда больше.

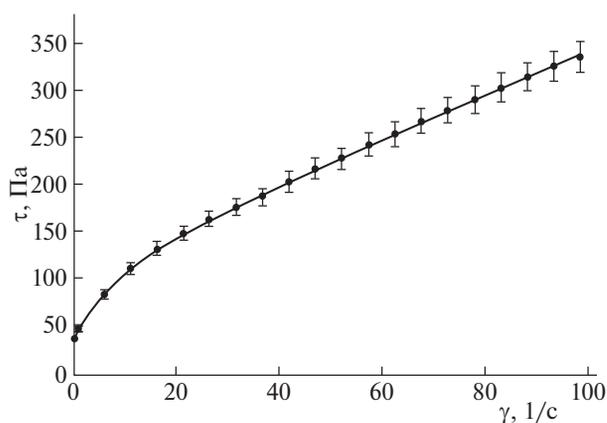


Рис. 3. “Зеленая краска”. Объемная доля пигмента 39.5%, среднеквадратичное отклонение точек от кривой – 0.25 Па. Предел текучести $\tau_0 \approx 41.0$ Па. Значения параметров: $\kappa_0 \approx 0.390$, $\kappa_1 \approx 0.0304$, $[\eta_1] \approx 5.91$, $[\eta_2] \approx 17.6$, $\phi_{10} \approx 1.0$, $\phi_{20} \approx 0.988$.

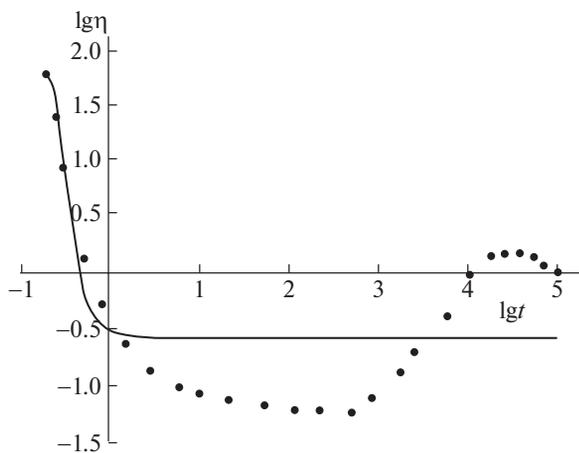


Рис. 4. Зависимости логарифма вязкости от логарифма напряжения сдвига для латекса сополимера стирола и этилакрилата; объемная доля сополимера 50%. Точки – эксперимент (по данным [6]), кривая – аппроксимация с помощью выведенных формул.

Вычисление погрешности определения значений параметров не являлось целью работы, тем не менее оно в данном случае представляет определенный интерес. Задача решалась численно на примере “зеленой краски” с объемной долей пигмента 31.6%: численное значение каждого параметра при фиксированных значениях остальных параметров варьировалось таким образом, чтобы кривая оставалась в пределах коридора, ширина которого определялась разбросом в 5%. Результаты: $\kappa_0 \in (0.055; 0.080)$, $\kappa_1 \in (0.0089; 0.012)$, $[\eta_1] \in (5.07; 5.36)$, $[\eta_2] \in (15.6; 16.6)$, $\phi_{10} \in (0.9; 1)$, $\phi_{20} \in (0.8; 1)$.

Из литературы известно, что существуют системы, для которых псевдопластичное поведение сменяется дилатантным, например, латексы сополимера стирола и этилакрилата [6]. Из рис. 4 видно, что выведенные здесь уравнения не описывают такое поведение. Вероятно, учет образования тримеров могло бы улучшить качество аппроксимации таких систем; исследование этой возможности могло бы стать темой отдельной работы.

Выведенные здесь уравнения имеют еще один недостаток: параметры уравнения для одной и той же суспензии при разных концентрациях твердой фазы имеют различные значения (см. подписи к рис. 2 и 3). Однако уравнения (8)–(11) описывают зависимость сдвигового напряжения одновременно от двух переменных – концентрации твердой фазы и скорости сдвига: $\tau = \tau(\phi; \dot{\gamma})$. Это значит, что одной суспензии при любых концентрациях и скоростях сдвига должен соответствовать один-единственный набор параметров.

Результат описания зависимости $\tau = \tau(\phi; \dot{\gamma})$ с помощью универсального набора параметров показан на рис. 5.

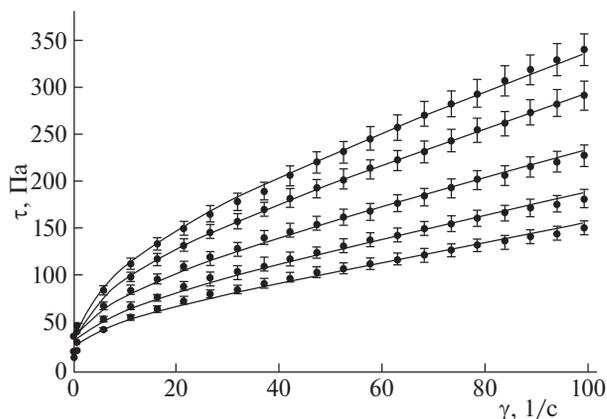


Рис. 5. “Зеленая краска”. Среднеквадратичное отклонение точек от кривых – 0.70 Па. Значения параметров: $\kappa_0 \approx 0.0111$, $\kappa_1 \approx 0.000933$, $[\eta_1] \approx 5.50$, $[\eta_2] \approx 11.4$, $\phi_{10} \approx 0.911$, $\phi_{20} \approx 1.0$.

Теоретические кривые демонстрируют хорошее согласие с экспериментом всюду, за исключением окрестности точки $\dot{\gamma} = 0$. Причиной расхождения является, вероятно, не вполне корректное предположение, что константа скорости “обратной реакции”, т.е. диссоциации димеров, линейно зависит от скорости сдвига (предположение 2 на стр. 1). Более естественно было бы предположить, что она зависит не от скорости сдвига, а от скорости диссипации энергии, т.е. от произведения скорости сдвига и сдвигового напряжения: $k = k_2 + k_3 \dot{\gamma} \tau$. К сожалению, в этом случае решение получаемых уравнений сталкивается с существенными математическими трудностями: уравнения становятся трансцендентными, и их аналитическое решение невозможно. Однако их можно решать численными методами; исследованию этой возможности будет посвящена следующая работа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krieger I.M. // Surfaces and Coatings Related to Paper and Wood. A Symposium, State University College of Forestry at Syracuse University. Syracuse University Press, 1967. P. 25.
2. Орлов Е.В. // Физика аэродисперсных систем. 2020. № 58. С. 51.
3. Левинский А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 12. С. 22. Levinsky A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. № 12. P. 22.
4. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. // Вестн. Моск. ун.-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243.
5. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. // Мир химии. М.: Техносфера, 2016. С. 29.
6. Laun H.M. // Angew. Macromol. Chem. 1984. V. 123. P. 335.