

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 96, номер 11, 2022

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Энтальпийно-энтропийная компенсация в реакциях раскрытия оксиранового цикла  
*И. В. Шпанько, И. В. Садовая* 1535
- Анализ методов расчета равновесного поверхностного натяжения парожидкостной системы в модели решеточного газа  
*Ю. К. Товбин* 1547

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Кинетический анализ окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол на модифицированном цеолитном катализаторе  
*А. М. Алиев, А. Р. Сафаров, Ф. В. Алиев, Г. А. Али-заде, М. Г. Алиева* 1559
- Структура и каталитические свойства станната магния в реакции конденсации ацетона  
*Т. В. Богдан, А. Е. Коклин, Н. В. Мащенко, В. И. Богдан* 1569
- Гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метил-азобензола на нанесенных палладиевых катализаторах и скелетном никеле  
*О. В. Лефедова, А. А. Удальцов, Д. В. Филиппов, А. В. Белова, А. Р. Латыпова* 1578
- Превращения лигноуглеводного комплекса *Triticum L.* при делигнификации озоном  
*Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, А. Н. Харланов, А. В. Шумяцев* 1584
- Константы скоростей реакций в гетерофазных системах жидкость—газ и жидкость—жидкость—газ в процессах гидроформилирования изобутилена, гидрокарбокислирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина  
*Ю. Т. Виграненко, Т. Е. Крылова, А. В. де Векки, Д. А. Байдаков* 1593

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Анализ величин коэффициентов активности в растворах формиатов щелочных металлов на основе их диэлектрических свойств  
*И. Ю. Шилов, А. К. Лященко* 1598
- Отражение и радиояркость водных растворов формиатов щелочных металлов на миллиметровых волнах  
*А. К. Лященко, В. С. Дуняшев* 1604
- Термодинамика реакций комплексообразования ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с пиридоксином в водном растворе  
*А. И. Лыткин, О. Н. Крутова, В. В. Черников, С. А. Бычкова, П. Д. Крутов, Ю. В. Мохова* 1609
- Наноразмерный диоксид титана для удаления Cr(VI) и As(III) из водных растворов  
*Д. П. Ординарцев, Н. В. Печищева, А. А. Валеева, П. В. Зайцева, А. Д. Коробицына, А. А. Белозерова, А. А. Сушникова, С. А. Петрова, К. Ю. Шуняев, А. А. Ремпель* 1614

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Длины связей и радиусы атомов в соединениях рядов ЭX<sub>3</sub> (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I)  
*К. Ф. Халитов, Ф. Г. Халитов* 1623

Моделирование образования катионов в олеуме  
*А. А. Дегтярев, Р. Ю. Павлинов, Т. П. Дьячкова* 1630

---

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Управление полиэлектролитной природой сульфитного лигнина  
с целью получения наноструктур  
*Т. Н. Луговицкая, Д. А. Рогожников, С. В. Мамяченков* 1639

---

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Химический синтез, морфология и оптические свойства пленок ZnS,  
легированных марганцем  
*Л. Н. Маскаева, О. А. Липина, В. Ф. Марков, В. И. Воронин,  
А. В. Поздин, И. А. Анохина* 1648

Проблемы теории ионного обмена.  
II. Селективность ионообменников  
*А. М. Долгонос* 1659

Адсорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  на оксидах железа,  
полученных плазменно-растворным и химическим методами  
*А. В. Евдокимова, А. В. Агафонов, Н. А. Сироткин, А. В. Хлюстова* 1668

---

## **КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Исследование причин деградации электродов на основе  
слоистого оксида переходных металлов  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$   
*Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, Е. В. Чиркова* 1674

---

## **ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ**

Исследование фотореакции метилбензилтиона с помощью  
эффектов химической поляризации ядер  
*В. И. Порхун, Н. А. Кузнецова, А. Г. Подопригора, И. Л. Гоник* 1679

---

## **БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Влияние плуроника F-127 на скорость высвобождения  
2-(2-гидроксифенил)-4,5-дифенил-1Н-имидазола из матриц аэрогелей  
на основе хитозана и альгината натрия, импрегнированных в среде  $\text{sc-CO}_2$   
*А. В. Черкасова, А. С. Копылов, Н. А. Аксенова, Т. С. Зархина,  
И. В. Шеринев, Н. Н. Глаголев, П. С. Тимашев, А. Б. Соловьева* 1684

---

---

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.4:544.421.032.4:544.421.032.76:547-311

### ЭНТАЛЬПИЙНО-ЭНТРОПИЙНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ В РЕАКЦИЯХ РАСКРЫТИЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА

© 2022 г. И. В. Шпанько<sup>a,\*</sup>, И. В. Садовая<sup>б</sup><sup>a</sup> Донецкий национальный университет имени В. Стуса, Винница, Украина<sup>б</sup> Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

\*e-mail: shpanko16@ukr.net

Поступила в редакцию 18.11.2021 г.

После доработки 26.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Обобщены результаты систематического исследования энталпийно-энтропийного компенсационного эффекта в некаталитических и катализируемых пиридинами реакциях арилоксиранов с органическими кислотами разных классов. Этот эффект проявляется в изопараметрических (изокинетических, изоэнергетических) реакционных сериях вследствие взаимодействия (неаддитивности) совместных эффектов температуры и структуры. Приведены экспериментальные доказательства его физической реальности в ряде перекрестных реакционных серий. В рамках компенсационного эффекта осуществлены переходы от одного состояния реакционных систем, при котором энталпийный терм свободной энергии активации приобретает нулевое значение ( $\Delta H^\ddagger = 0$ ,  $\Delta G^\ddagger = -T\Delta S^\ddagger$ ), к другому состоянию, при котором исчезает вклад в свободную энергию активации энтропийного термина ( $\Delta S^\ddagger = 0$ ,  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger$ ). Обсужден характер активационных процессов в отсутствие энталпийно-энтропийной компенсации.

**Ключевые слова:** арилоксираны, органические кислоты, кинетика, катализ, активационные параметры, феномен изопараметричности, компенсационный эффект

DOI: 10.31857/S0044453722110309

#### ВВЕДЕНИЕ

Для эффективного управления химическими процессами необходимо знать количественные закономерности совместного влияния внешних и внутренних факторов (структура, катализатор, растворитель, давление, рН среды и т.д.) на их кинетические, активационные, термодинамические и другие характеристики. Для решения этой фундаментальной проблемы химии широко привлекаются методы корреляционного анализа. Известны десятки эмпирических корреляционных соотношений [1–8], успешно используемых для количественной оценки влияния различных факторов на химические процессы. Они демонстрируют поразительную универсальность принципа линейности в изменении свободных энергий, который, как показал Пальм, является частным случаем более общей закономерности – принципа полилинейности [4, 9]. Примером простейших соотношений полилинейности являются двухпараметровые уравнения типа

$$F_{ij} = F_{00} + q_i^0 x_i + q_j^0 x_j + q_{ij} x_i x_j. \quad (1)$$

Здесь  $F_{00}$  – величина  $F_{ij}$  в произвольно выбранных стандартных условиях, например,  $x_i = x_j = 0$ ;  $q_i^0$  и  $q_j^0$  – коэффициенты чувствительности к  $x_i$  и  $x_j$  соответственно при  $x_j = 0$  и  $x_i = 0$ ;  $q_{ij}$  – коэффициент при перекрестном члене, отражающий изменение интенсивности действия одного фактора  $i$  ( $j$ ) под влиянием другого фактора  $j$  ( $i$ ) (в этом и последующих уравнениях подстрочные и надстрочные индексы относятся к переменным и фиксированным факторам).

Уравнение (1) обладает таким замечательным свойством, как изопараметричность [4, 9]. Она выражается в том, что при критических значениях параметра фактора  $i$   $x_i^{\text{ИП}} = -q_j^0/q_{ij}$  или фактора  $j$   $x_j^{\text{ИП}} = -q_i^0/q_{ij}$ , названных изопараметрическими точками (ИПТ) [4], коррелируемая величина  $F_{ij}$  имеет одно и то же значение  $F_{ij}^{\text{ИП}} = F_{00} - q_i^0 q_j^0/q_{ij}$ , которое не изменяется при варьировании соответственно  $x_j$  ( $q_j^i = 0$ ) или  $x_i$  ( $q_i^j = 0$ ).

Первоначально понятие изопараметричности возникло в рамках формальной теории взаимо-

действия [4]. Впоследствии выяснилось, что свойство изопараметричности присуще реальным реакционным сериям (РС). На практике изопараметричность проявляется в равенстве нулю угловых коэффициентов чувствительности к эффектам одного из факторов в эмпирических однопараметровых корреляциях, например,  $\alpha$  ( $\beta$ ) в уравнении Бренстеда,  $\rho$  в уравнении Гаммета, пропорциональный энергии активации коэффициент в уравнении Аррениуса и т.д., в ИПТ по параметру другого фактора. После перехода через ИПТ происходит инверсия знаков соответствующих коэффициентов чувствительности (парадокс изопараметричности).

Соотношения полилинейности показали свою эффективность при изучении в многофакторных условиях процессов нуклеофильного замещения у бензоильных, бензильных и бензгидрильных электрофильных центров, а также при интерпретации их механизмов [10–12]. Благодаря интенсивному взаимодействию эффектов структуры в этих процессах были получены первые в истории химии экспериментальные доказательства феномена изопараметричности.

Прогресс в изучении изопараметричности связан с поиском таких РС, в которых в перекрестные взаимодействия были бы вовлечены, помимо структурных, и другие факторы. Из всего многообразия факторов, оказывающих влияние на химические, физические, биологические и другие процессы, следует выделить такой универсальный фактор, как температура. Изучению эффектов температуры в химических процессах посвящено огромное количество публикаций со времен Аррениуса. Интерес к исследованию температурных зависимостей значительно возрос после того, как была обоснована концепция изокинетических (изоравновесных) соотношений, базирующихся на энтальпийно-энтропийном компенсационном эффекте (КЭ) [13]. Важнейшей количественной характеристикой химических процессов, описываемых этими соотношениями, является изокинетическая (изоравновесная) температура  $T_{\text{изо}}$ , при которой имеет место полная компенсация в изменении энтальпийной и энтропийной составляющих свободной энергии активации (реакции) при варьировании параметра какого-либо отличного от температуры фактора  $j$ , поэтому при  $T_{\text{изо}}$   $\Delta G_{jT}^\ddagger$  ( $\Delta G_{jT}$ ) = const, вследствие чего наблюдается изокинетический (изоравновесный) феномен:  $\lg k_{jT} = \text{const}$  ( $\lg K_{jT} = \text{const}$ ). Если в уравнении (1) один из переменных факторов, например,  $i$  является температурой ( $x_i = T$ ), то тогда ИПТ по температуре  $T^{\text{ИП}}$  равна  $T_{\text{изо}}$  в изопараметрических (в частном случае в изокинетических) РС с энтальпийно-энтропийной компенсацией.

Несмотря на широкий фронт исследования энтальпийно-энтропийного КЭ в различных областях естественных наук случаи экспериментального наблюдения  $T^{\text{ИП}}$  встречаются крайне редко. Как правило значения  $T^{\text{ИП}}$  попадают в область далекой экстраполяции, т.е.  $T^{\text{ИП}}$  имеет скорее виртуальный, чем экспериментальный характер. В связи с экспериментальной недоступностью  $T^{\text{ИП}}$ , статистически ненадежными расчетами компенсационных корреляций, отсутствием приемлемых теоретических обоснований КЭ, концепция энтропийно-энтальпийной компенсации является предметом перманентных дебатов в течение многих десятилетий (см., например, [14–21]).

Целью настоящей статьи является обобщение результатов проведенного нами систематического исследования энтальпийно-энтропийного КЭ в реакциях арилаксиянов с органическими кислотами разной природы в некаталитических и каталитических условиях.

#### *Энтальпийно-энтропийный КЭ как аспект изопараметричности (формальный анализ)*

Неаддитивное влияние температуры  $T$  и какого-либо фактора  $j$  на свободную энергию активации описывается полилинейным соотношением

$$\Delta G_{jT}^\ddagger = \Delta G_{00}^\ddagger + a_j^0 x_j + a_T^0 T + a_{jT} x_j T. \quad (2)$$

Здесь  $\Delta G_{00}^\ddagger$  – величина свободной энергии активации  $\Delta G_{jT}^\ddagger$  при  $x_j = 0$  и  $T = 0$  К,  $a_j^0$  и  $a_T^0$  – коэффициенты чувствительности к  $x_j$  и  $T$  в стандартных условиях (соответственно  $T = 0$  К и  $x_j = 0$ ),  $a_{jT}$  – коэффициент перекрестного взаимодействия. Количественными характеристиками соотношения (2) являются ИПТ  $T^{\text{ИП}(G)} = -a_j^0/a_{jT}$  и  $x_j^{\text{ИП}(G)} = -a_T^0/a_{jT}$ , а также изопараметрическое значение  $\Delta G_{jT}^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta G_{00}^\ddagger - a_j^0 a_T^0/a_{jT}$ .

Иное интригующее свойство соотношения (2) проявляется, если представить его в форме уравнения

$$\Delta G_{jT}^\ddagger = \Delta G_{0T}^\ddagger + a_T^0 T + (a_j^0 + a_{jT} T) x_j. \quad (3)$$

При фиксированной температуре ( $T^{\text{const}}$ ) уравнение (3) превращается в однофакторную корреляцию

$$\Delta G_{jT}^\ddagger = \Delta G_{0T}^\ddagger + a_j^T x_j, \quad (4)$$

в которой  $\Delta G_{0T}^\ddagger = \Delta G_{00}^\ddagger + a_T^0 T^{\text{const}}$  и  $a_j^T = a_j^0 + a_{jT} T^{\text{const}}$ . Из последнего выражения следует, что величина и знак коэффициента чувствительности  $a_j^T$  к эффектам фактора  $j$  определяется фиксированным значением температуры  $T^{\text{const}}$ . Так

как  $a_j^T = 0$  в ИПТ  $T^{\text{ИП}(G)} = -a_j^0/a_{jT}$ , то знак  $a_j^T$  обращается при переходе через эту точку, когда, с одной стороны,  $T^{\text{const}} > -a_j^0/a_{jT}$ , а с другой стороны,  $T^{\text{const}} < -a_j^0/a_{jT}$ . Аналогичным способом предсказывается инверсия знака коэффициента чувствительности  $a_j^T$  при переходе через ИПТ  $x_j^{\text{ИП}(G)} = -a_j^0/a_{jT}$ . Инверсия знаков коэффициентов чувствительности типа  $a_j^T$ ,  $a_j^j$  при переходе через соответствующие ИПТ была названа, как уже отмечалось выше, парадоксом изопараметричности.

Итак, в ИПТ по температуре  $T^{\text{ИП}(G)}$  величина  $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}}$  сохраняет постоянство при варьировании параметра  $x_j$  фактора  $j$ . Это происходит вследствие энтальпийно-энтропийного КЭ, а именно, из-за компенсации в изменении энтальпийной и энтропийной части свободной энергии активации  $\delta_j \Delta H^\ddagger = T^{\text{ИП}(G)} \delta_j \Delta S^\ddagger$ , в результате чего  $\delta_j \Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \delta_j \Delta H^\ddagger - T^{\text{ИП}(G)} \delta_j \Delta S^\ddagger = 0$ ,  $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \text{const}$  и, следовательно,  $a_j^T = 0$  в уравнении (4) при  $T^{\text{const}} = T^{\text{ИП}(G)}$ . Поскольку при  $T^{\text{ИП}(G)}$   $\delta_j \Delta H^\ddagger - T^{\text{ИП}(G)} \delta_j \Delta S^\ddagger = 0$ , то при переходе через  $T^{\text{ИП}(G)}$  будет изменяться соотношение вкладов  $\delta_j \Delta H^\ddagger$  и  $T \delta_j \Delta S^\ddagger$  в изменение  $\delta_j \Delta G_{jT}^\ddagger$  ( $\delta_j \Delta H^\ddagger - T \delta_j \Delta S^\ddagger > 0$ ,  $\delta_j \Delta H^\ddagger - T \delta_j \Delta S^\ddagger < 0$ ), вследствие чего произойдет обращение порядка влияния фактора  $j$  на  $\Delta G_{jT}^\ddagger$ . Это выразится в инверсии знака коэффициента чувствительности  $a_j^T$ .

С другой стороны, в ИПТ  $x_j^{\text{ИП}(G)}$  свободная энергия активации  $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}}$  не зависит от температуры  $T$ :  $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \Delta G_{00}^\ddagger - a_j^0 a_{jT}^0/a_{jT}$ . Это возможно, если в выражении  $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \Delta H_j^\ddagger - T \Delta S_j^\ddagger$  энтропия активации равна нулю ( $\Delta S_j^\ddagger = 0$ ) и величина  $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}}$  определяется энтальпийным термом ( $\Delta G_{jT}^{\text{ИП}} = \Delta H_j^\ddagger$ ). Переход через  $x_j^{\text{ИП}(G)}$ , где  $\Delta S_j^\ddagger = 0$ , будет вызывать изменение знака  $\Delta S_j^\ddagger$  ( $\Delta S_j^\ddagger > 0$ ,  $\Delta S_j^\ddagger < 0$ ) и, следовательно, обращение порядка влияния  $T$  на  $\Delta G_{jT}^\ddagger$ , что отразится в инверсии знака коэффициента чувствительности  $a_j^T$ .

После деления на  $T$  левой и правой части уравнения (2), получим изопараметрическое соотношение

$$\Delta G_{jT}^\ddagger/T = \Delta G_{00}^\ddagger/T + a_j^0 x_j/T + a_T^0 + a_{jT} x_j. \quad (5)$$

Соотношение (5) характеризуется двумя ИПТ – по обратному значению температуры  $1/T^{\text{ИП}(G/T)}$

и по параметру фактора  $j$   $x_j^{\text{ИП}(G/T)} = -\Delta G_{00}^\ddagger/a_j^0$ . Первой ИПТ соответствует величина  $T^{\text{ИП}(G/T)} = -a_j^0/a_{jT}$ , совпадающая с  $T^{\text{ИП}(G)} = -a_j^0/a_{jT}$  в уравнении (2). Вторая ИПТ  $x_j^{\text{ИП}(G/T)}$  принципиально отличается от рассчитанной выше  $x_j^{\text{ИП}(G)} = -a_T^0/a_{jT}$  из соотношения (2). В этой точке изопараметрическое значение  $(\Delta G_{jT}^\ddagger/T)^{\text{ИП}} = a_T^0 - \Delta G_{00}^\ddagger a_{jT}/a_j^0$  не зависит от температуры, что возможно при равенстве нулю энтальпии активации ( $\Delta H_j^\ddagger = 0$ ) в выражении  $(\Delta G_{jT}^\ddagger/T)^{\text{ИП}} = \Delta H_j^\ddagger/T - \Delta S_j^\ddagger$ . Переход через  $x_j^{\text{ИП}(G/T)}$  должен сопровождаться обращением знака энтальпии активации ( $\Delta H_j^\ddagger > 0$ ,  $\Delta H_j^\ddagger < 0$ ).

В связи с вышеприведенными интригующими предсказаниями состояния активационного процесса в ИПТ  $T^{\text{ИП}(G)}$  ( $T^{\text{ИП}(G/T)}$ ),  $x_j^{\text{ИП}(G)}$ ,  $x_j^{\text{ИП}(G/T)}$  и после перехода через эти точки, основанными на анализе абстрактных полилинейных соотношений (2) и (5), возникает вопрос о том, являются ли они лишь следствием формальных математических свойств этих соотношений, или же они предстают перед нами как физическая реальность в химических процессах. Ответ на этот вопрос мы получили при систематическом исследовании совместных эффектов структуры и температуры в реакциях раскрытия оксиранового цикла, отчет о котором представлен в настоящей статье.

Следует отметить, что в случае аддитивного характера совместных эффектов температуры и фактора  $j$  в соотношениях типа (2) исчезает перекрестный член ( $a_{jT} = 0$ ) и поэтому проявление изопараметричности, а следовательно, и энтальпийно-энтропийного КЭ становится в принципе невозможным. В рамках принципа линейности в изменении свободных энергий в этом случае РС могут быть либо изоэнтальпийными ( $\Delta H_j^\ddagger = \text{const}$ ,  $\delta_j \Delta H^\ddagger = 0$ ,  $\delta_j \Delta G^\ddagger = -T \delta_j \Delta S^\ddagger$ ), либо изоэнтропийными ( $\Delta S_j^\ddagger = \text{const}$ ,  $\delta_j \Delta S^\ddagger = 0$ ,  $\delta_j \Delta G^\ddagger = \delta_j \Delta H^\ddagger$ ). Примеры таких РС приведены в этой статье и в обзоре [22].

*Перекрестные эффекты структуры и температуры. Физическая реальность энтальпийно-энтропийного КЭ*

Количественные аспекты перекрестных эффектов структуры и температуры изучены в представленных схемами 1, 2 реакциях X-замещенных 2-арилоксиранов **1a–e** [X = H (**1a**), 3-Br (**1b**), 4-Br (**1c**), 4-Cl (**1d**), 3-NO<sub>2</sub> (**1e**), 4-NO<sub>2</sub> (**1f**), 4-Br-3-NO<sub>2</sub> (**1g**), 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1h**)] и симметрично X-замещен-

ных *транс*-2,3-диарилоксиранов **4а–г** [X = H (**4а**), 3-Br (**4б**), 4-NO<sub>2</sub> (**4в**), 3-Br-5-NO<sub>2</sub> (**4г**)] с Y-замещенными аренсульфовыми кислотами **2а–е** [Y = 4-OCH<sub>3</sub> (**2а**), 4-CH<sub>3</sub> (**2б**), H (**2в**), 4-Cl (**2г**), 4-Br (**2д**), 3-NO<sub>2</sub> (**2е**)] [23–27] и аренкарбонowymi (бензойными) кислотами **3а–д** [Y = 4-OCH<sub>3</sub> (**3а**), H (**3б**), 3-Br (**3в**), 3-NO<sub>2</sub> (**3г**), 3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**3д**)] [28, 29], а также в реакциях оксирана **1а**, с такими представителями NH-кислот, как аренсульфонимиды **5а–в** [Y = 4-OCH<sub>3</sub> (**5а**), 4-CH<sub>3</sub> (**5б**), H (**5в**)

(схема 3) [30] и N-ароилбензолсульфонамиды **6а–д** [Y = 4-CH<sub>3</sub> (**6а**), H (**6б**), 4-Cl (**6в**), 3-F (**6г**), 4-NO<sub>2</sub> (**6д**)] (схема 4) [31]. Кроме того, в реакциях оксирана **1а** с кислотами **3б–г** и **6а, б, д**, катализируемых Z-замещенными пиридинами Z-Py **7а–д** [Z = 4-OMe (**7а**), 4-Et (**7б**), H (**7в**), 3-COOEt (**7г**), 3-CN (**7д**), рассмотрены совместные эффекты температуры и структуры катализатора (схема 5), а также температуры и структуры кислотного реагента (схема 6) [32–34].

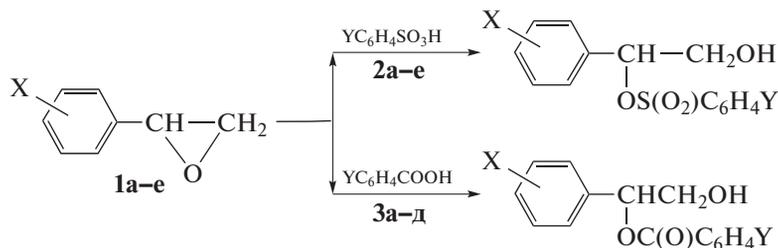


Схема 1

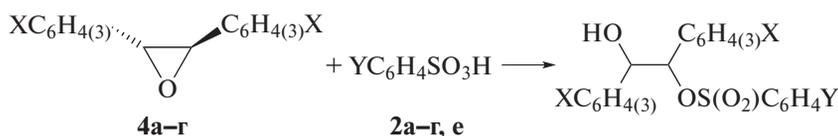


Схема 2

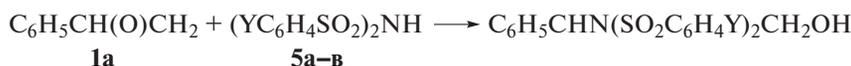


Схема 3

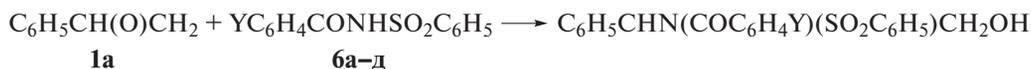


Схема 4

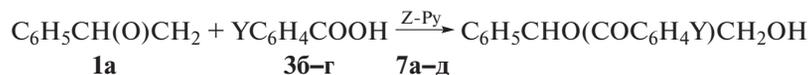


Схема 5

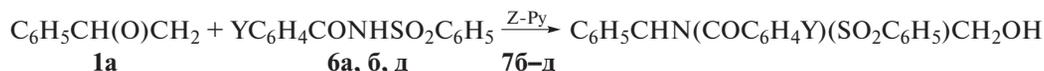


Схема 6

В реакциях с участием оксиранов **1а–е** происходит α-раскрытие цикла с образованием первичных спиртов (схема 1), а в реакциях оксиранов **1ж, з** образуются вторичные спирты, продукты β-раскрытия цикла [24, 35].

Влияние температуры на скорость реакций оценивалось с помощью уравнения Эйринга:

$$\lg(k_{jT}/T) = A_{T=\infty}^j + B_T^j 10^3/T. \quad (6)$$

Здесь  $A_{T=\infty}^j = \lg(k_B/h) + \Delta S_j^\ddagger/(2.3R)$ ,  $B_T^j = -\Delta H_j^\ddagger/2.3R$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $h$  – постоянная

Планка,  $R$  – газовая константа); индекс  $j$  характеризует структурный фактор (заместители X, Y, Z). В уравнении (6) отсутствует трансмиссионный коэффициент, обычно принимаемый равным 1 для гетеролитических реакций. Коэффициенты  $A_{T=\infty}^j$  и  $B_T^j$ , погрешность в определении которых в большинстве случаев не превышала 5–10%, использовались для расчета энтропии активации  $\Delta S_j^\ddagger$  и энтальпии активации  $\Delta H_j^\ddagger$  рассматриваемых реакций. Точность корреляционных параметров оценивали среднеквадратичным отклоне-

**Таблица 1.** Коэффициенты уравнений (9)<sup>а</sup>, (10)<sup>а</sup> и значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов для реакций оксиранов **1, 4** с кислотами **2, 3, 5, 6** (ДО – диоксан, ДГ – диглим, АН – ацетонитрил, 1,2-ДХЭ – 1,2-дихлорэтан)

РС	Оксиран	Кислота	Среда	$\lg k_{HT=\infty}$	$\rho_Y^{T=\infty}$	$q_T^{Y=H}$	$q_{YT}$	$\sigma_Y^{\text{ИП}}$	$T^{\text{ИП}}, \text{K}$	Ссылки
1	<b>1з</b>	<b>2а–г, е</b>	ДО : ДГ, 1 : 1	$8.4 \pm 0.2$	$9.5 \pm 0.6$	$-3.21 \pm 0.07$	$-2.5 \pm 0.2$	-1.28	263 <sup>б</sup>	[24]
2	<b>1е</b>	<b>2а–в, д, е</b>	ДО	$10.4 \pm 0.3$	$21 \pm 1$	$-3.4 \pm 0.1$	$-5.8 \pm 0.4$	-0.59	276	[23]
3	<b>4г</b>	<b>2а–г</b>	ДО : 1,2-ДХЭ, 7 : 3	$11.7 \pm 0.1$	$8.4 \pm 0.7$	$-4.61 \pm 0.04$	$-2.2 \pm 0.2$	-2.09	262 <sup>б</sup>	[27]
4 <sup>в</sup>	<b>1а</b>	<b>3а–д</b>	АН	$-4.87 \pm 0.03$	$1.79 \pm 0.04$	$-4.3 \pm 0.3$	–	–	–	[28]
5	<b>1а</b>	<b>5а–в</b>	ДО	$6.1 \pm 0.2$	$1.69 \pm 0.03$	$-2.91 \pm 0.07$	–	–	–	[30]
6	<b>1а</b>	<b>6а–д</b>	АН	$8.4 \pm 0.5$	$1.45 \pm 0.04$	$-4.6 \pm 0.2$	–	–	–	[31]
				$\lg k_{HT=\infty}$	$\rho_X^{T=\infty}$	$q_T^{X=H}$	$q_{XT}$			
7 <sup>в,г</sup>	<b>1а–е</b>	<b>3д</b>	АН	$-2.42 \pm 0.04$	$-2.99 \pm 0.08$	$-4.3 \pm 0.3$	–	–	–	[29]

<sup>а</sup> Коэффициенты перекрестной корреляции  $R \geq 0.995$ . <sup>б</sup> Экспериментально наблюдаемая ИПТ. <sup>в</sup> В уравнениях (9), (10) использована внутренняя шкала температуры  $\tau_T = (1/T - 1/333) \times 10^3$ . <sup>г</sup> В уравнении (10) использованы константы  $\sigma_X^+$  заместителей X.

нием  $S$ , которое определяли статистическим методом по числу  $n$  экспериментальных точек,  $r$  – коэффициент корреляции Пирсона. Статистическая обработка экспериментальных данных выполнена при доверительной вероятности 0.95.

Для учета электронных эффектов заместителей X и Y при фиксированных температурах  $T$  использовалось уравнение Гаммета в виде соотношений

$$\lg k_{XT} = \lg k_{HT} + \rho_X^T \sigma_X, \quad (7)$$

$$\lg k_{YT} = \lg k_{HT} + \rho_Y^T \sigma_Y. \quad (8)$$

Оценка совместного влияния структуры и температуры  $T$  на скорость реакций (схемы 1–4) осуществлялась с использованием полилинейных уравнений

$$\lg k_{YT} = \lg k_{HT=\infty} + \rho_Y^{T=\infty} \sigma_Y + q_T^{Y=H} \times 10^3 / T + q_{YT} \sigma_Y \times 10^3 / T, \quad (9)$$

$$\lg k_{XT} = \lg k_{HT=\infty} + \rho_X^{T=\infty} \sigma_X + q_T^{X=H} \times 10^3 / T + q_{XT} \sigma_X \times 10^3 / T. \quad (10)$$

Уравнение (9) описывает эффекты температуры и заместителей Y в кислотном реагенте при фиксированных заместителях X в оксиране, а уравнение (10) – эффекты температуры и заместителей X при фиксированных заместителях Y.

Коэффициенты уравнения (9) и рассчитанные на их основе значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов  $\sigma_Y^{\text{ИП}} = -q_T^{Y=H} / q_{YT}$  и  $T^{\text{ИП}} = -q_{YT} \times 10^3 / \rho_Y^{T=\infty}$  приведены в табл. 1 для РС 1–3. В этой таблице также представлены коэффици-

енты уравнений (9) и (10), в которых отсутствуют перекрестные члены ( $q_{YT} = 0$ ,  $q_{XT} = 0$ ), для РС 4–7.

Значения  $T^{\text{ИП}}$  в РС 1-3 соответствуют наклонам компенсационных зависимостей (11)–(13) в изменении энтальпии  $\Delta H_Y^\ddagger$  и энтропии  $\Delta S_Y^\ddagger$  активации под влиянием заместителей Y в кислоте **2**.

$$\Delta H_Y^\ddagger = (83.3 \pm 0.3) \times 10^3 + (268 \pm 3) \Delta S_Y^\ddagger, \quad (11)$$

$$S = 382, \quad r = 0.999, \quad n = 5,$$

$$\Delta H_Y^\ddagger = (75 \pm 2) \times 10^3 + (260 \pm 14) \Delta S_Y^\ddagger, \quad (12)$$

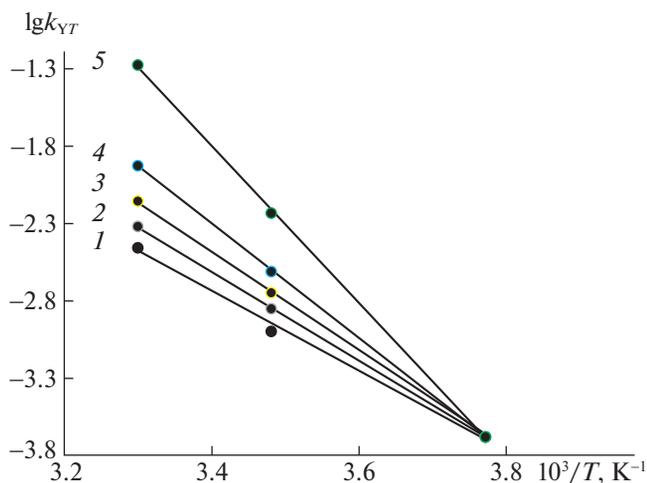
$$S = 1092, \quad r = 0.998, \quad n = 3,$$

$$\Delta H_Y^\ddagger = (93.2 \pm 0.3) \times 10^3 + (266 \pm 6) \Delta S_Y^\ddagger, \quad (13)$$

$$S = 290, \quad r = 0.999, \quad n = 4.$$

Можно использовать и другие альтернативные методы расчета  $T^{\text{ИП}}$ , основанные на принципе полилинейности. Так, например, линейная зависимость коэффициента чувствительности  $\rho_Y^T$  в уравнении (8) от обратной температуры для РС 3 имеет следующий вид [27]:  $\rho_Y^T = (8.4 \pm 0.7) + (-2.2 \pm 0.2) \times 10^3 / T$  ( $r = 996$ ). Ее угловой наклон совпадает со значением коэффициента перекрестной корреляции  $q_{YT}$  этой серии в табл. 1. Из данной зависимости можно определить значение изокинетической температуры  $T^{\text{ИП}} = 262 \text{ K}$ , при которой исчезает чувствительность к эффектам заместителей Y ( $\rho_Y^T = 0$ ). Эта температура согласуется со значениями  $T^{\text{ИП}}$  в табл. 1 и в уравнении (13).

В РС 1, 3 осуществлена экспериментальная реализация  $T^{\text{ИП}}$ . Их значения близки к температуре 265 K в эксперименте. При этой температуре в со-



**Рис. 1.** Пересечение прямых в координатах уравнения Аррениуса при  $10^3/T = 3.77 \text{ K}^{-1}$  ( $T = 265 \text{ K}$ ) вблизи ИПТ  $T^{\text{ИП}} = 263 \text{ K}$  ( $10^3/T^{\text{ИП}} = 3.80 \text{ K}^{-1}$ ) в РС 1 (табл. 1), включающей реакции оксирана **1з** с аренсульфовыми кислотами **2а** (1), **2б** (2), **2в** (3), **2г** (4), **2е** (5).

ответствии с закономерностями изопараметрических зависимостей должно наблюдаться отсутствие чувствительности процесса к эффектам заместителей Y. Действительно, в этих РС значения  $\rho_Y^T$  стремятся к нулю с уменьшением температуры до 265 К [24, 26]:  $1.18 \pm 0.05$  (303 К),  $0.81 \pm 0.01$  (287 К), 0 (265 К);  $1.01 \pm 0.09$  (298 К),  $0.50 \pm 0.04$  (281 К),  $0.10 \pm 0.05$  (265 К). Рисунок 1 иллюстрирует реализацию  $T^{\text{ИП}} = 263 \text{ K}$  в РС 1.

В РС 2 реализация формально доступной  $T^{\text{ИП}} = 276 \text{ K}$  оказалась невозможной вследствие твердого состояния используемого растворителя (диоксан,  $T_{\text{пл}} = 284.7 \text{ K}$ ).

В ИПТ  $\sigma_Y^{\text{ИП}}$  скорость процесса не должна зависеть от температуры. Однако эти точки не были реализованы в РС 1–3 вследствие дефицита электронодонорных заместителей Y неаминного характера с константой  $\sigma_Y$ , равной или меньшей – 0.59.

В РС 4–7 (табл. 1) отсутствует взаимодействие эффектов температуры и структуры ( $q_{YT} = 0$ ,  $q_{XT} = 0$ ), вследствие чего в них не проявляется энтальпийно-энтропийный КЭ. Они являются изоэнтальпийными относительно вариации структуры оксиранового субстрата (заместители X) и кислотного реагента (заместители Y). Так, например, в РС 4 энтальпия активации незначительно изменяется при переходе от одного заместителя Y к другому в ряду кислот **3б–д** [28]:  $\Delta H_Y^\ddagger$ , кДж/моль (Y): 75.5 (H), 77.5 (3-Br), 76.5 (3-NO<sub>2</sub>), 84.0 (3,5-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Вместе с тем в этом же ряду кислот

происходит значительное изменение энтропии активации  $\Delta S_Y^\ddagger$ , Дж/(моль К): –114, –92.6, –84.7, –39.6. В РС 7 наблюдается аналогичное поведение активационных параметров: в ряду оксиранов **1а, г, е**  $\Delta H_X^\ddagger$ , кДж/моль (X) = 84 (H), 71 (4-Cl), 68 (4-NO<sub>2</sub>);  $\Delta S_X^\ddagger$ , Дж/(моль К) = –39, –87, –134 [29]. Таким образом, влияние структурных факторов на свободную энергию активации, а, следовательно, и на скорость процесса, осуществляется путем изменения в основном энтропии активации. В соответствии с принципом полилинейности в РС 4–7 выполняются линейные зависимости  $\Delta S_Y^\ddagger$  ( $\Delta S_X^\ddagger$ ) от  $\sigma_Y$  ( $\sigma_X$ ) и  $\Delta G_{YT}^\ddagger$  ( $\Delta G_{XT}^\ddagger$ ) от  $\Delta S_Y^\ddagger$  ( $\Delta S_X^\ddagger$ ). Так, в РС 4 эти зависимости имеют следующий вид [28]:  $\Delta S_Y^\ddagger = (-115 \pm 4) + (52 \pm 2)\sigma_Y$  ( $r = 0.991$ ),  $\Delta G_{YT=333}^\ddagger = (88 \pm 2) \times 10^3 + (210 \pm 20)\Delta S_Y^\ddagger$  ( $r = 0.993$ ).

В терминах активационных параметров взаимодействие эффектов структуры и температуры в реакциях оксирановых субстратов с кислотными реагентами (схемы 1–4) описывается полилинейными уравнениями

$$\Delta G_{YT}^\ddagger = \Delta G_{HT=0}^\ddagger + Q_Y^{T=0} \sigma_Y + Q_T^{Y=H} T + Q_{YT} \sigma_Y T, \quad (14)$$

$$\Delta G_{XT}^\ddagger = \Delta G_{HT=0}^\ddagger + Q_X^{T=0} \sigma_X + Q_T^{X=H} T + Q_{XT} \sigma_X T. \quad (15)$$

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения (14) для РС 1–3 с экспериментально реализованными ИПТ по температуре  $T^{\text{ИП}(G)} = -Q_Y^{T=0}/Q_{YT}$  и по константе заместителя Y  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = -Q_T^{Y=H}/Q_{YT}$ . Здесь также представлены уравнения (14), (15) без перекрестных членов ( $Q_{YT} = 0$ ,  $Q_{XT} = 0$ ) для РС 4–7. Значения  $T^{\text{ИП}(G)}$  в РС 1, 3 совпадают с приведенными для этих серий в табл. 1. При  $T^{\text{ИП}(G)}$  исчезает влияние заместителей Y на свободную энергию активации  $\Delta G_{YT}^\ddagger$ , а, следовательно, и на скорость процесса вследствие ранее обсужденного энтальпийно-энтропийного КЭ. Так, в РС 3 величина  $\Delta G_{YT}^\ddagger$  становится практически неизменной при варьировании заместителя Y в кислотах **2а–г** за счет полной компенсации в изменении энтальпийного и энтропийного термина при температуре 265 К, близкой к  $T^{\text{ИП}(G)} = 261 \text{ K}$  [27]:  $\Delta G_{YT=265}^\ddagger$  (Y) = 93.3 (4-OCH<sub>3</sub>), 92.9 (4-CH<sub>3</sub>), 93.0 (H), 93.1 (4-Cl) кДж/моль. Графическая иллюстрация реализации  $T^{\text{ИП}(G)} = 263 \text{ K}$  в РС 1 представлена на рис. 2, где прямая 3 с нулевым наклоном показывает отсутствие влияния заместителей Y на свободную энергию активации  $\Delta G_{YT}^\ddagger$  при температуре 265 К в эксперименте ( $\rho_Y = 0$ ).

**Таблица 2.** Коэффициенты уравнений (14)<sup>а</sup>, (15)<sup>а</sup> и значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов для реакций оксиранов **1**, **4** с кислотами **2**, **3**, **5**, **6** (ДО – диоксан, ДГ – диглим, АН – ацетонитрил, 1,2-ДХЭ – 1,2-дихлорэтан)

РС	Оксиран	Кислота	Среда	$\Delta G_{HT=0}^\ddagger$	$Q_Y^{T=0}$	$Q_T^{Y=H}$	$Q_{YT}$	$\sigma_Y^{\text{ИП}(G)}$	$T^{\text{ИП}(G)}$ , К	Ссылки
1	<b>1з</b>	<b>2а–г, е</b>	ДО : ДГ, 1 : 1	$60.7 \pm 1$	$41 \pm 2$	$0.084 \pm 0.003$	$-0.156 \pm 0.008$	$0.54^b$	$263^b$	[24]
2	<b>4в</b>	<b>2а–г, е</b>	ДО : 1,2-ДХЭ, 7 : 3	$67 \pm 1$	$39 \pm 3$	$0.083 \pm 0.004$	$-0.16 \pm 0.01$	$0.52^b$	244	[25]
3	<b>4г</b>	<b>2а–г</b>	ДО : 1,2-ДХЭ, 7 : 3	$83 \pm 1$	$47 \pm 5$	$0.036 \pm 0.003$	$-0.18 \pm 0.02$	$0.20^b$	$261^b$	[27]
4	<b>1а</b>	<b>3а–д</b>	АН	$86 \pm 5$	$-11.4 \pm 0.2$	$0.08 \pm 0.01$	–	–	–	[28] <sup>в</sup>
5	<b>1а</b>	<b>5а–в</b>	ДО	$52 \pm 0.3$	$12.1 \pm 0.5$	$0.16 \pm 0.01$	–	–	–	[30] <sup>в</sup>
6	<b>1а</b>	<b>6а–д</b>	АН	$89 \pm 5$	$-7.8 \pm 0.3$	$0.08 \pm 0.01$	–	–	–	[31] <sup>в</sup>
				$\Delta G_{HT=0}^\ddagger$	$Q_X^{T=0}$	$Q_T^{Y=H}$	$Q_{XT}$			
7 <sup>г</sup>	<b>1а, г, е</b>	<b>3д</b>	АН	$69 \pm 8$	$19.4 \pm 0.5$	$0.09 \pm 0.02$	–	–	–	[29] <sup>в</sup>

<sup>а</sup> Коэффициенты перекрестной корреляции  $R \geq 0.983$ . <sup>б</sup> Экспериментально наблюдаемая ИПТ. <sup>в</sup> Расчет коэффициентов выполнен с использованием данных указанных работ. <sup>г</sup> В уравнении (15) использованы константы  $\sigma_X^\ddagger$  заместителей X.

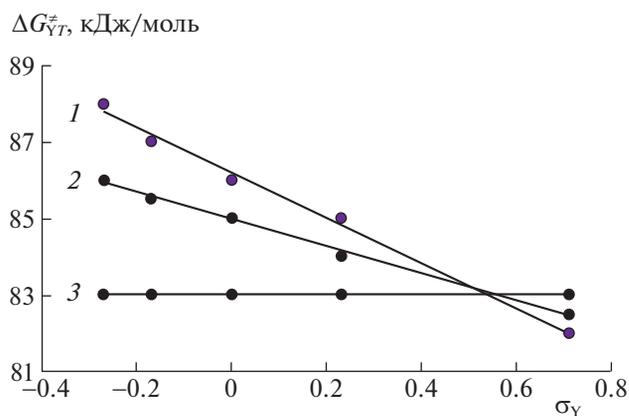
ИПТ  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)}$  в РС 1–3 попадают в экспериментальный интервал варьирования  $\sigma_Y$ -констант заместителей Y в кислотах **2а–г, е** ( $\sigma_Y = -0.27$ – $0.71$ ).

В этих точках  $\Delta G_{YT}^{\ddagger \text{ИП}}$  не зависит от температуры. Рисунок 2 демонстрирует реализацию в РС 1  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.54$ , в которой исчезает влияние  $T$  на величину  $\Delta G_{YT}^{\ddagger \text{ИП}}$ . Это возможно, если в выражении  $\Delta G_{YT}^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta H_Y^\ddagger - T\Delta S_Y^\ddagger$  энтропия активации  $\Delta S_Y^\ddagger = 0$  и свободная энергия активации равна энтальпии активации ( $\Delta G_{YT}^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta H_Y^\ddagger$ ). Такую уникальную ситуацию подтверждает, например, уравнение  $\Delta S_Y^\ddagger = (-87 \pm 1) + (187 \pm 3)\sigma_Y$  ( $r = 0.999$ ) [25] для РС 2, из которого следует, что  $\Delta S_Y^\ddagger = 0$  при значении  $\sigma_Y = 0.46$ , которое соответствует величине  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.52$ .

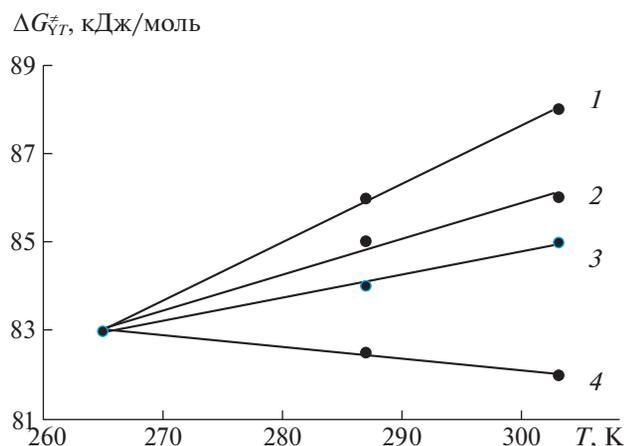
В РС 1–3 не только продемонстрирован редкий в химических процессах случай реализации ИПТ по структурному параметру  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)}$ , но и осуществлены переходы через эти точки при варьировании заместителей Y в кислоте **2**. Пример перехода через  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.54$  в РС 1 показан на рис. 2. В соответствии с закономерностями изопараметрических зависимостей при таких переходах происходит инверсия знака энтропии активации  $\Delta S_Y^\ddagger$ . В РС 2 этот феномен наблюдается при переходе через  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.52$  в ряду кислот **2а–г, е**:  $\Delta S_Y^\ddagger$ , Дж/(моль К) (Y,  $\sigma_Y$ ) =  $-140$  (4-OMe,  $-0.27$ ),  $-119$  (4-Me,  $-0.17$ ),  $-85$  (H, 0),  $-42$  (4-Cl,  $0.23$ ),

$44$  (3-NO<sub>2</sub>,  $0.71$ ). Инверсия знака энтропии активации вызывает обращение влияния температуры на величину  $\Delta G_{YT}^{\ddagger}$ . Это явление демонстрирует рис. 3, где показано обращение наклонов температурных зависимостей свободной энергии активации после перехода через  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.54$  в РС 1. Точка пересечения корреляционных прямых на этом рисунке, где отсутствует влияние заместителей Y на величину  $\Delta G_{YT}^{\ddagger}$ , соответствует ранее упомянутой ИПТ по температуре  $T^{\text{ИП}(G)} = 263$  К.

В РС 4–7 отсутствует взаимодействие эффектов структуры и температуры ( $Q_{YT} = 0$ ,  $Q_{XT} = 0$ ).



**Рис. 2.** Влияние температуры 303 К (1), 287 К (2), 265 К (3) на чувствительность свободной энергии активации  $\Delta G_{YT}^{\ddagger}$  к эффектам заместителей Y в реакциях оксирана **1з** с кислотами **2а–г, е** (РС 1, табл. 2).



**Рис. 3.** Обращение влияния температуры на свободную энергию активации  $\Delta G_{YT}^{\ddagger}$  после перехода через ИПТ  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)} = 0.54$  в РС 1 (табл. 2), включающей реакции оксирана **1з** с кислотами **2а**,  $Y = 4\text{-OCH}_3$ ,  $\sigma_Y = -0.27$  (**1**), **2в**,  $Y = \text{H}$ ,  $\sigma_Y = 0$  (**2**), **2г**,  $Y = 4\text{-Cl}$ ,  $\sigma_Y = 0.23$  (**3**), **2е**,  $Y = 3\text{-NO}_2$ ,  $\sigma_Y = 0.71$  (**4**).

Как уже отмечалось при обсуждении этих серий в табл. 1, они являются изоэнтальпийными относительно эффектов структурных факторов.

Яркое проявление феномена изопараметричности наблюдается в катализируемых пиридинами **7а–д** реакциях оксирана **1а** с аренкарбоновыми кислотами **3б–г** (схема 5) [32, 34]. Для описания совместного влияния на скорость этих реакций температуры и заместителей **Z** в катализаторе **Z-Пу** использовано уравнение

$$\lg k_{ZT} = \lg k_{HT=\infty} + \rho_Z^{T=\infty} \sigma_Z + q_T^{Z=\text{H}} \times 10^3/T + q_{ZT} \sigma_Z \times 10^3/T. \quad (16)$$

Коэффициенты уравнения (16) и рассчитанные на их основе значения ИПТ  $\sigma_Z^{\text{ИП}} = -q_T^{Z=\text{H}}/q_{ZT}$  и  $T^{\text{ИП}} = -q_{ZT} \times 10^3/\rho_Z^{T=\infty}$  приведены в табл. 3 для

РС 1–3. Здесь также представлены коэффициенты уравнений (9) и (16), в которых отсутствуют перекрестные члены ( $q_{YT} = 0$ ,  $q_{ZT} = 0$ ), для РС 4, 5.

ИПТ по температуре  $T^{\text{ИП}}$  в РС 1–3 соответствуют наклонам компенсационных зависимостей (17)–(19) в изменении энтальпии  $\Delta H_Z^{\ddagger}$  и энтропии  $\Delta S_Z^{\ddagger}$  активации под влиянием заместителей **Z** в катализаторе **7** в ряду кислот **3б, в, г** ( $r = 0.999$ ) [32].

$$\Delta H_Z^{\ddagger} = (97.8 \pm 0.6) \times 10^3 + (296 \pm 3) \Delta S_Z^{\ddagger}, \quad (17)$$

$$\Delta H_Z^{\ddagger} = (95.6 \pm 0.3) \times 10^3 + (294 \pm 2) \Delta S_Z^{\ddagger}, \quad (18)$$

$$\Delta H_Z^{\ddagger} = (93.4 \pm 0.3) \times 10^3 + (293 \pm 1) \Delta S_Z^{\ddagger}. \quad (19)$$

В этих РС  $T^{\text{ИП}}$  не выходят за пределы температурного интервала 279–343 К в эксперименте, что свидетельствует об их физической реальности. Данные табл. 4 показывают, что согласно концепции энтальпийно-энтропийной компенсации при температуре эксперимента 295 К, соответствующей  $T^{\text{ИП}}$ , параметр чувствительности  $\rho_Z^T$  к эффектам заместителей **Z** в пиридинах **7а–д** в реакциях оксирана **1а** с кислотами **3б–г** приближается к нулевому значению, т.е. реакционная система становится изокинетической. Противоположные знаки  $\rho_Z^T$  после перехода через  $T^{\text{ИП}}$  указывают на обращение порядка влияния заместителей **Z** на каталитическую активность пиридинов, что является убедительным свидетельством парадокса изопараметричности, экспериментально наблюдаемого при изменении температуры от 279 до 343 К. Графическая иллюстрация этого парадокса в РС 3 представлена на рис. 4, где в координатах уравнения Аррениуса показано, что по разные стороны от  $T^{\text{ИП}} = 296$  К ( $10^3/T^{\text{ИП}} = 3.38 \text{ K}^{-1}$ ) порядок влияния заместителей **Z** на каталитическую активность пиридинов является противоположным.

**Таблица 3.** Коэффициенты уравнений (9)<sup>а</sup>, (16)<sup>а</sup> и значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов для катализируемых пиридинами **7а–д** реакций оксирана **1а** с кислотами **3б–г** и **6а, б, д** в ацетонитриле

РС	Кислота	Пу	$\lg k_{HT=\infty}$	$\rho_Z^{T=\infty}$	$q_T^{Z=\text{H}}$	$q_{ZT}$	$\sigma_Z^{\text{ИП}}$	$T^{\text{ИП}}$ , К	Ссылки
1	<b>3б</b>	<b>7а–г</b>	$5.0 \pm 0.1$	$-15.6 \pm 0.8$	$-2.81 \pm 0.04$	$4.6 \pm 0.2$	0.61	295 <sup>б</sup>	[32] <sup>в</sup>
2	<b>3в</b>	<b>7а–д</b>	$5.6 \pm 0.1$	$-15.5 \pm 0.5$	$-2.86 \pm 0.04$	$4.5 \pm 0.2$	0.62 <sup>б</sup>	295 <sup>б</sup>	[32] <sup>в</sup>
3	<b>3г</b>	<b>7а–д</b>	$5.6 \pm 0.2$	$-16.9 \pm 0.8$	$-2.80 \pm 0.06$	$5.0 \pm 0.2$	0.56 <sup>б</sup>	296 <sup>б</sup>	[34]
4	<b>6б</b>	<b>7б–д</b>	$7.8 \pm 0.1$	$-0.81 \pm 0.02$	$-3.83 \pm 0.04$	–	–	–	[33] <sup>в</sup>
			$\lg k_{HT=\infty}$	$\rho_Y^{T=\infty}$	$q_T^{Y=\text{H}}$	$q_{YT}$			
5	<b>6а, б, д</b>	<b>7в</b>	$7.7 \pm 0.3$	$1.21 \pm 0.03$	$-3.79 \pm 0.09$	–	–	–	[33] <sup>в</sup>

<sup>а</sup> Коэффициенты перекрестной корреляции  $R \geq 0.996$ . <sup>б</sup> Экспериментально наблюдаемая ИПТ. <sup>в</sup> Расчет коэффициентов выполнен с использованием данных указанных работ.

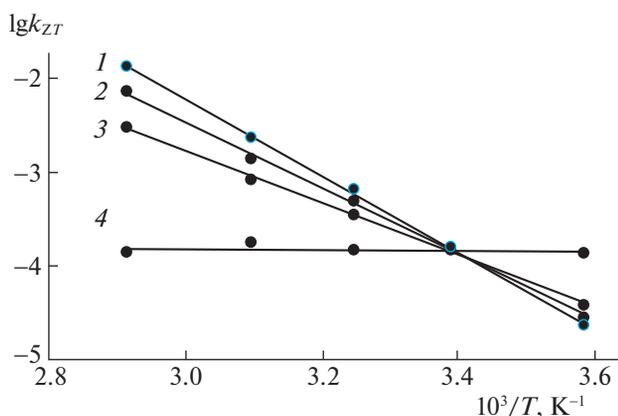
**Таблица 4.** Значения  $\rho_Z^T$  ( $r \geq 0.995$ ) в уравнении Гаммета для катализируемых пиридинами **7а–д** реакций окисрана **1а** с кислотами **3б–г** (схема 5) в ацетонитриле при разных температурах [32]

Кислота (Y)	$\rho_Z^T$				
	279 К	295 К	308 К	323 К	343 К
<b>3б</b> (H)	0.751 ± 0.005	-0.078 ± 0.002	-0.77 ± 0.06	-1.62 ± 0.06	-2.4 ± 0.2
<b>3в</b> (3-Br)	0.81 ± 0.08	-0.077 ± 0.009	-0.77 ± 0.04	-1.74 ± 0.04	-2.4 ± 0.1
<b>3г</b> (3-NO <sub>2</sub> )	0.761 ± 0.009	-0.083 ± 0.003	-0.75 ± 0.04	-1.30 ± 0.07	-2.4 ± 0.1

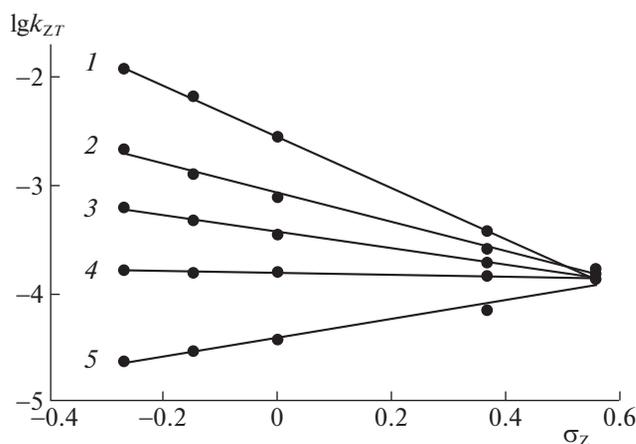
Что касается ИПТ  $\sigma_Z^{\text{ИП}}$ , то они фактически реализованы в РС 2 и 3 в случае пиридина **7д** ( $Z = 3\text{-CN}$ ,  $\sigma_Z = 0.56$ ). В этих точках на скорость каталитического процесса не влияет температурный фактор ( $q_T^Z = 0$ ). Экспериментальное достижение  $\sigma_Z^{\text{ИП}} = 0.56$  в РС 3 показано на рис. 4, где корреляционная прямая **4** с нулевым наклоном демонстрирует отсутствие влияния температуры на каталитическую активность пиридина **7д**. Рисунок 5 демонстрирует реализацию  $\sigma_Z^{\text{ИП}} = 0.56$  в координатах уравнения Гаммета. Отсутствие влияния температуры в этой точке на скорость каталитического процесса возможно, если в уравнении (6) угловой коэффициент  $B_T^j = -\Delta H_j^\ddagger / 2.3R = 0$  ( $B_T^Z = -\Delta H_Z^\ddagger / 2.3R = 0$ ) вследствие равенства нулю энтальпии активации  $\Delta H_j^\ddagger = 0$  ( $\Delta H_Z^\ddagger = 0$ ). Действительно, в РС 2, 3 величина энтальпии активации близка к нулевому значению ( $\Delta H_Z^\ddagger = 3.3$  кДж/моль,  $Z = 3\text{-CN}$ ) вблизи  $\sigma_Z^{\text{ИП}} 0.62$  и  $0.56$ . При этом энтропия активации достигает больших отрицательных значений ( $\Delta S_Z^\ddagger =$

$-314$  и  $-308$  Дж/(моль К)) [34], а вклад энтропийного терма  $T\Delta S_Z^\ddagger$  в величину свободной энергии активации при 298 К превышает 96%. Эти данные указывают на то, что при достижении рассматриваемых ИПТ каталитический процесс осуществляется фактически без активационного барьера.

В РС 4, 5 (табл. 3) отсутствует взаимодействие эффектов структуры и температуры ( $q_{ZT} = 0$ ,  $q_{YT} = 0$ ). Они являются изоэнтальпийными относительно заместителей  $Z$  в катализаторе **7** и  $Y$  в кислотном реагенте **6**. Так, например, в этих сериях при закреплённом заместителе  $Y = \text{H}$  ( $Z = \text{H}$ ) энтальпия активации  $\Delta H_Z^\ddagger$  ( $\Delta H_Y^\ddagger$ ) практически не изменяется при переходе от одного заместителя  $Z$  ( $Y$ ) к другому:  $\Delta H_Z^\ddagger$ , кДж/моль = 72, 71, 73, 73 в ряду пиридинов **7б, в, г, д** ( $\Delta H_Y^\ddagger$ , кДж/моль = 71, 71, 71 в ряду кислот **6а, б, д**) [33]. Влияние структурных факторов на свободную энергию активации каталитического процесса происходит в основном за счет изменения энтропийного терма, на-



**Рис. 4.** Обращение влияния температуры на каталитическую активность пиридинов **7а** (1), **7б** (2), **7в** (3), **7д** (4) после перехода через ИПТ  $10^3/T^{\text{ИП}} = 3.38 \text{ K}^{-1}$  ( $T^{\text{ИП}} = 296 \text{ K}$ ,  $\rho_Z^T = 0$ ) в РС 3 (табл. 3).



**Рис. 5.** Пересечение корреляционных прямых в координатах уравнения Гаммета в ИПТ  $\sigma_Z^{\text{ИП}} = 0.56$  ( $q_T^Z = 0$ ) в реакции окисрана **1а** с кислотой **3в**, катализируемой пиридинами  $Z\text{-Ru}$  **7а–д** при температурах 343 (1), 323 (2), 308 (3), 295 (4), 279 (5) К (РС 3, табл. 3).

**Таблица 5.** Коэффициенты уравнений (14)<sup>а</sup>, (20)<sup>а</sup> и значения ИПТ по параметрам варьируемых факторов для катализируемых пиридинами **7а–д** реакций оксирана **1а** с кислотами **3б–г** и **6а, б, д** в ацетонитриле

РС	Кислота	Py	$\Delta G_{HT=0}^\ddagger$	$Q_Z^{T=0}$	$Q_T^{Z=H}$	$Q_{ZT}$	$\sigma_Z^{\text{ИП}(G)}$	$T^{\text{ИП}(G)}$ , К	Ссылки
1	<b>3б</b>	<b>7а–г</b>	$53 \pm 1$	$-81 \pm 6$	$0.150 \pm 0.005$	$0.27 \pm 0.02$	-0.56	$300^b$	[32] <sup>в</sup>
2	<b>3в</b>	<b>7а–д</b>	$52 \pm 2$	$-80 \pm 4$	$0.148 \pm 0.005$	$0.27 \pm 0.01$	-0.55	$296^b$	[32] <sup>в</sup>
3	<b>3г</b>	<b>7а–д</b>	$53 \pm 1$	$-86 \pm 3$	$0.138 \pm 0.003$	$0.29 \pm 0.01$	-0.48	$296^b$	[34]
4	<b>6б</b>	<b>7б–д</b>	$79 \pm 3$	$6.6 \pm 0.6$	$0.08 \pm 0.01$	–	–	–	[33] <sup>в</sup>
			$\Delta G_{HT=0}^\ddagger$	$Q_Y^{T=0}$	$Q_T^{Y=H}$	$Q_{YT}$			
5	<b>6а, б, д</b>	<b>7в</b>	$78 \pm 2$	$-7.8 \pm 0.2$	$0.078 \pm 0.007$	–	–	–	[33] <sup>в</sup>

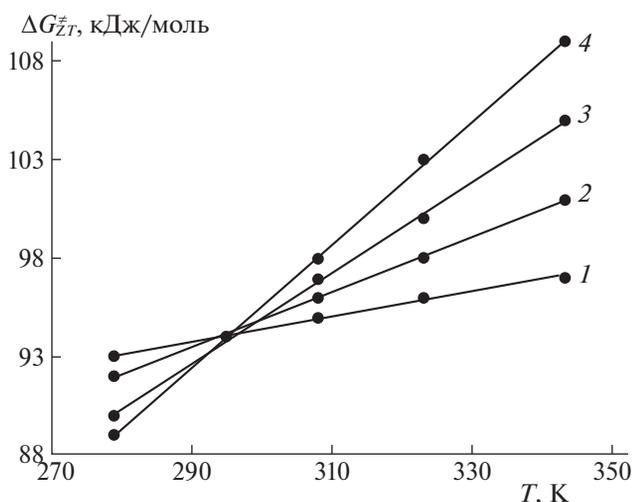
<sup>а</sup> Коэффициенты перекрестной корреляции  $R \geq 0.987$ . <sup>б</sup> Экспериментально наблюдаемая ИПТ. <sup>в</sup> Расчет коэффициентов выполнен с использованием данных указанных работ.

пример,  $\Delta G_{ZT=308}^\ddagger (Y = H) = (44 \pm 6) + (-0.58 \pm 0.06)\Delta S_Z^\ddagger (r = 0.998)$ ;  $\Delta G_{YT=323}^\ddagger (Z = H) = (66 \pm 2) + (-0.37 \pm 0.02)\Delta S_Y^\ddagger (r = 0.998)$  (рассчитано по данным работы [33]).

Для оценки совместного влияния температуры и структуры кислотного реагента **3, 5** (заместители Y), а также структуры катализатора **7** (заместители Z) на свободную энергию активации каталитических реакций (схемы 5, 6) использовались уравнения (14) и (20).

$$\Delta G_{ZT}^\ddagger = \Delta G_{HT=0}^\ddagger + Q_Z^{T=0} \sigma_Z + Q_T^{Z=H} T + Q_{ZT} \sigma_Z T. \quad (20)$$

В табл. 5 приведены коэффициенты уравнения (20) для РС 1–3 с экспериментально реализованными ИПТ по параметрам варьируемых факто-



**Рис. 6.** Переход через ИПТ  $T^{\text{ИП}(G)} = 296 \text{ К}$  ( $\rho_Z^T = 0$ ) в реакции оксирана **1а** с кислотой **3в**, катализируемой пиридинами **7а** (1), **7в** (2), **7г** (3), **7д** (4) (РС 3, табл. 5).

ров. Здесь также представлены уравнения (14), (20) без перекрестных членов ( $Q_{ZT} = 0$ ,  $Q_{YT} = 0$ ), а также значения ИПТ по температуре  $T^{\text{ИП}(G)} = -Q_Z^{T=0}/Q_{ZT}$  и по константе заместителя Z  $\sigma_Z^{\text{ИП}(G)} = -Q_T^{Z=H}/Q_{ZT}$ . Значения  $T^{\text{ИП}(G)}$  в указанных сериях соответствуют приведенным в табл. 3. В этих точках исчезает влияние заместителей Z на свободную энергию активации  $\Delta G_{ZT}^\ddagger$  вследствие энтальпийно-энтропийной компенсации. Так, в РС 3 при температуре 295 К, близкой к изокинетической 296 К, величина  $\Delta G_{ZT}^\ddagger$  становится практически неизменной при варьировании заместителя Z в пиридинах **7а, в, г, д**:  $\Delta G_{ZT=295}^\ddagger (Z) = 93.7$  (4-ОСН<sub>3</sub>), 94.1 (H), 93.8 (3-СООEt), 94.2 (3-CN) кДж/моль (рассчитано по данным работы [34]). На рис. 6 показан один из примеров перехода через  $T^{\text{ИП}(G)}$  296 К в РС 3, сопровождающийся обращением каталитической активности указанных пиридинов.

В ИПТ  $\sigma_Z^{\text{ИП}(G)}$  величина  $\Delta G_{ZT}^{\ddagger \text{ИП}}$  не должна зависеть от температуры вследствие равенства нулю энтропии активации (при  $\Delta S_Z^\ddagger = 0$   $\Delta G_{ZT}^{\ddagger \text{ИП}} = \Delta H_Z^\ddagger$ ). Однако, эти ИПТ не были реализованы в эксперименте.

Что касается РС 4, 5 в табл. 5, то в них отсутствует взаимодействие эффектов структуры и температуры. Они являются изоэнтальпийными относительно вариации заместителей Z в катализаторе **7** ( $\delta_Z \Delta H^\ddagger = 0$ ) и в кислотном реагенте **6** ( $\delta_Y \Delta H^\ddagger = 0$ ). В РС 4 в ряду пиридинов **7б–д** значения  $\Delta H_Z^\ddagger$  и  $\Delta S_Z^\ddagger$  равны соответственно 72, 71, 73, 73 кДж/моль и -97, -100, -104, -106 Дж/(моль К), а в РС 5 в ряду кислот **6а, б, д**  $\Delta H_Y^\ddagger = 71, 71, 71$  кДж/моль;  $\Delta S_Y^\ddagger = -104, -100, -83$  Дж/(моль К).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рассмотренных реакциях раскрытия окисранового цикла доказана физическая реальность абстрактных свойств формальных полилинейных соотношений типа (2), из которых наиболее важным является энтальпийно-энтропийная компенсация, проявляющаяся в изопараметрических РС вследствие взаимодействия эффектов температуры и структуры в активационном процессе. Количественным атрибутом этих серий являются ИПТ по параметрам варьируемых факторов (структура, температура), в которых реальная реагирующая система приобретает особые “магические” свойства. В этих точках исчезает влияние соответствующих факторов на кинетические и активационные характеристики химического процесса, а при переходе через ИПТ наблюдается парадокс изопараметричности – обращение знаков соответствующих коэффициентов чувствительности, а также знака такого активационного параметра, как энтропия активации. Последнее происходит в РС 1–3 (табл. 2) при переходе через ИПТ  $\sigma_Y^{\text{ИП}(G)}$ :  $\Delta S_Y^\ddagger < 0$ ,  $\Delta S_Y^\ddagger = 0$ ,  $\Delta S_Y^\ddagger > 0$ . Что касается энтальпии активации, то ее величина приближается к нулю ( $\Delta H_Z^\ddagger = 3.3$  кДж/моль) в ИПТ  $\sigma_Z^{\text{ИП}}$  в РС 2, 3 (табл. 3). В этом случае химический процесс осуществляется фактически при близком к нулю значении энергии активации. Дальнейшие исследования следует направить на поиск реакций с трудно воспринимаемой отрицательной энтальпией (энергией) активации.

Знание изопараметрических свойств РС с энтальпийно-энтропийным КЭ расширяет наши представления о малоизученных количественных аспектах органических реакций. В этом контексте следует ожидать новых интересных открытий при изучении совместного влияния структуры, температуры, среды, катализатора и других факторов на кинетические, активационные, термодинамические и другие характеристики химических процессов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wells P.R. // Chem. Rev. 1963. V. 63. № 3. P. 171. <https://doi.org/10.1021/cr60222a005>
2. Chapman N., Shorter J. Eds. *Advances in Linear Free Energy Relationships*. New York: Plenum Press, 1972. 481 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8660-9>
3. Джонсон К. *Уравнение Гаммета*. М.: Мир, 1977. 240 с.
4. Пальм В.А. *Основы количественной теории органических реакций*. Л.: Химия, 1977. 360 с.
5. Chapman N.B., Shorter J. Eds. *Correlation Analysis: Recent Advances*. New York: Plenum Press, 1978. 541 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8831-3>
6. Shorter J. *Correlation Analysis of Organic Reactivity, with Particular Reference to Multiple Regression*. Somerset, NJ: John Wiley and Sons Inc., 1982. 235 p.
7. Рейнхарт К. *Растворители и эффекты среды в органической химии*. М.: Мир, 1991. 763 с.
8. Williams A. *Free Energy Relationships in Organic and Bioorganic Chemistry*. Cambridge: RSC, 2003. 298 p. <https://doi.org/10.1039/9781847550927>
9. Пальм В.А., Истомин Б.И. // *Реакц. спос. орг. соед.* 1969. Т. 6. № 2. С. 427.
10. Shpanko I.V., Kim S.I., Koh H.J., Lee I. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1995. V. 16. № 6. P. 533.
11. Шпанько И.В. // *ТЭХ*. 1999. Т. 35. № 2. С. 67.
12. Шпанько И.В. // *Там же*. 2001. Т. 37. № 5. С. 265.
13. Leffler J.E., Grunwald E. *Rates and Equilibrium of Organic Reactions*. New York: John Wiley and Sons Inc., 1963. 458 p.
14. Exner O. // *Prog. Phys. Org. Chem.* 1973. V. 10. P. 411.
15. Liu L., Guo Q.-X. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 3. P. 673. <https://doi.org/10.1021/cr990416z>
16. Sharp K. // *Protein Sci.* 2001. V. 10. № 3. P. 661. <https://doi.org/10.1110/ps.37801>
17. Norwicz J., Musielak T.J. // *Therm. Anal. Calorim.* 2007. V. 88. P. 751. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8139-4>
18. Barrie P.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 1. P. 327. <https://doi.org/10.1039/c1cp22667c>
19. Cornish-Bowden A. // *J. Biosci.* 2017. V. 42. № 4. P. 665. <https://doi.org/10.1007/s12038-017-9719-0>
20. Mianowski A., Radko T., Siudyga T. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2021. V. 132. P. 37. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01898-2>
21. Sapunov V.N., Saveljev E.A., Voronov M.S., Valtiner M., Linert W. // *Thermo.* 2021. V. 1. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.3390/thermo1010004>
22. Дворко Г.Ф., Пономарев Н.Е., Пономарева Э.А. // *ЖОХ*. 2010. Т. 80. № 1. С. 5. <https://doi.org/10.1134/S1070363210010019>
23. Шпанько И.В., Садовая И.В., Кутайгородский А.М. // *ТЭХ*. 2000. Т. 36. № 6. С. 367. <https://doi.org/10.1023/A:1005272628953>
24. Шпанько И.В., Садовая И.В. // *Там же*. 2010. Т. 46. № 3. С. 171. <https://doi.org/10.1007/s11237-010-9136-z>
25. Шпанько И.В., Садовая И.В. // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 12. С. 1771. <https://doi.org/10.1134/S0036024416120268>
26. Шпанько И.В., Садовая И.В. // *ЖОХ*. 2017. Т. 87. № 11. С. 1810. <https://doi.org/10.1134/S107036321711007X>

27. *Shpan'ko, I.V., Sadovaya, I.V.* // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2018. V. 123. P. 473.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-017-1340-6>
28. *Шпанько И.В., Садовая И.В., Китайгородский А.М.* // *Укр. хим. журн.* 2003. Т. 69. № 6. С. 111.
29. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *ЖОрХ.* 2005. Т. 41. № 7. С. 1011.  
<https://doi.org/10.1007/s11178-005-0282-z>
30. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *Укр. хим. журн.* 2004. Т. 70. № 4. С. 104.
31. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // Там же. 2015. Т. 81. № 10. С. 124.
32. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *Кинетика и катализ.* 2014. Т. 55. № 1. С. 59.  
<https://doi.org/10.1134/S002315841401011X>
33. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 12. С. 1835.  
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19120059>
34. *Шпанько И.В., Садовая И.В.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 12. С. 1994.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024413120224>
35. *Шпанько И.В., Садовая И.В., Куликова Н.В.* // *ЖОрХ.* 2011. Т. 47. № 5. С. 685.  
<https://doi.org/10.1134/S107042801105006X>

---

---

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ**

---

---

УДК 541.12+536.77

**АНАЛИЗ МЕТОДОВ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО  
НАТЯЖЕНИЯ ПАРОВИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ  
В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА**© 2022 г. Ю. К. Товбин<sup>а,\*</sup><sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 10.04.2022 г.

Анализируются существующие в термодинамике определения равновесного поверхностного натяжения (ПН) и причины их неоднозначности. Дан молекулярно-статистический анализ понятия равновесного ПН на границе раздела пар–жидкость и сформулирована процедура его расчета в рамках простейшей микроскопической модели статфизики – модели решеточного газа. Показано, что равновесное ПН является механической характеристикой, рассчитанной при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, энергетического и химического). Нарушение химического равновесия приводит к неравновесным ПН. Появление метастабильных ПН связано с искусственным введением через уравнение Лапласа в модель границы инородной пленки, что искажает реальные свойства системы. Обсуждаются методы статфизики, реализующие существующие определения равновесного ПН в теории интегральных уравнений для жидкостей и в методе молекулярной динамики, а также критерий, отделяющий равновесные поверхностные натяжения от неравновесных ПН, в том числе и метастабильных ПН. Анализ показал, что в настоящее время все существующие методы статфизики не позволяют обеспечить корректный расчет равновесного ПН с учетом всех молекулярных особенностей изучаемых систем.

**Ключевые слова:** поверхностное натяжение, границы раздела фаз, механический подход, термодинамика, статистическая физика, модель решеточного газа, времена релаксации, неравновесные процессы, динамическое поверхностное натяжение

**DOI:** 10.31857/S0044453722110322**1. ВВЕДЕНИЕ**

Поверхностное натяжение (ПН) является одной из основных характеристик многофазных систем и ее роль увеличивается с уменьшением размера фаз [1–9]. Вопрос об его интерпретации в ходе экспериментальных измерений и о способах расчета для оценок предсказаний остается одной из самых актуальных до настоящего времени. Существующие представления о ключевом термине теории поверхностных явлений наиболее полно отражает формулировка “Поверхностное натяжение (межфазное натяжение) – *механическая и термодинамическая* характеристика межфазной поверхности...” [10]. Данное определение имеет двойственную природу, отражающее одновременное использование понятий механики сплошной среды [11] и термодинамики [1–8]. Следует напомнить, что механика и термодинамика оперируют разным числом переменных состояния системы. В механике отсутствуют такие переменные как температура и химический по-

тенциал, которые являются ключевыми при рассмотрении термодинамических функций двух- и многофазных систем. Это обстоятельство играет принципиальную роль в обсуждении вопроса о смысле равновесного ПН.

Впервые понятие ПН ( $\sigma$ ) ввел Я. Сегнер (1752), объяснивший сферическую форму капли на несмачивающейся поверхности и цилиндрическую форму движущейся струи [10]. В этих системах граница пар–жидкость является свободной – на ней отсутствуют механические напряжения. На основе данного понятия была разработана механическая (или математическая) теория капиллярных явлений (см. [5, 7]). В этих работах учитывалось влияние только потенциальных взаимодействий между молекулами.

Термодинамическое понятие ПН было дано Гиббсом [1] через избыток свободной энергии для двухфазных равновесных систем, формирующих рассматриваемую границу раздела фаз. Качественное отличие термодинамического определе-

ния ПН от механического состоит в том, что оно включает в себя требование химического равновесия двухфазных систем, которое отсутствует в механическом определении. Напомним, что условие двухфазного равновесия включают в себя три типа частных равновесий [1]: по давлению (механическое равновесие), температуре и химическому потенциалу компонентов. Последнее является ответственным за отсутствие материальных потоков между фазами [12]. Введение ПН в термодинамике тесно связано с понятием “фазового приближения” Гиббса при описании равновесных свойств гетерогенных систем [1], которое состоит в замене реальной неоднородной системы набором однородных областей, имеющих одинаковые внутренние свойства. Каждая такая область ограничена своей поверхностью, и ее вклад в термодинамические функции полной системы увеличивается по мере уменьшения размера фазы.

При наличии в двухфазной системе, состоящей из фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , искривленной границы раздела сосуществующих фаз элементарная работа  $dW$ , производимая системой при изменении ее объема ( $dV$ ) и площади границы ( $dA$ ), записывается как

$$dW = P_\beta dV_\beta + P_\alpha dV_\alpha - \sigma dA - \left[ \frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR, \quad (1)$$

$$\left[ \frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] = P_\alpha - P_\beta - 2\sigma/R,$$

где  $R$  – радиус разделяющей поверхности. В (1) учитывается, что положение разделяющей поверхности влияет на площадь границы и, соответственно, на величину ПН [3]. Данное построение основано на постулируемом в классической термодинамике неравенстве давлений в соседних фазах, которое приводит к появлению метастабильных капель. Выражение  $[\partial \sigma / \partial R]$  определяет отличия в разных способах описания термодинамики сферической поверхности раздела. С помощью этого выражения для метастабильных капель вводится так называемая поверхность натяжения  $[\partial \sigma / \partial R]_{R=\rho_r} = 0$  ( $\rho_r$  – радиус реперной разделяющей поверхности), на которой происходит скачок давления  $P_\alpha - P_\beta = 2\sigma/R$  (уравнение Лапласа);  $P_\alpha > P_\beta$ , давление на границе жидкости изнутри отличается от давления пара снаружи. В случае плоской границы величина ПН не зависит от положения разделяющей поверхности – в этом случае изменения последней никак не влияют на площадь границы, поэтому в (1) отсутствует слагаемое  $[\partial \sigma / \partial R] AdR$ , так как для больших размеров капель  $[\partial \sigma / \partial R] = 0$ .

Соответственно, свободная энергия Гельмгольца открытой системы с искривленной границы, выражается как

$$dF = -P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta - SdT + \sigma dA + \left[ \frac{\partial \sigma}{\partial R} \right] AdR + \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i dN_i, \quad (2)$$

где  $s_c$  – число компонентов системы,  $\mu_i$  – химический потенциал, рассчитанный на молекулу  $i$ -й компоненты, который должен быть постоянным во всей системе, если она находится в химическом равновесии,  $N_i$  – число молекул компонента  $i$ .

Уравнение (2) есть фундаментальное уравнение Гиббса для двухфазной системы и его можно рассматривать как уравнение, определяющее ПН  $\sigma$  на поверхности натяжения в открытой системе [3]: если известна свободная энергия  $F$  как функция объема, температуры, площади границы раздела и чисел молекул, то  $\sigma$  можно легко вычислить из соотношения

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V_\alpha, V_\beta, N}, \quad (3)$$

где символ  $N$  представляет набор чисел  $N_1, N_2, \dots, N_s$ . Отсюда выделяя вклад  $F_b$  переходной области системы, определяемый как  $F_b = F - F_\alpha - F_\beta$  имеем, что

$$F_b = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i + \sigma A, \quad (4)$$

где  $N_b^i = N_i - N_\alpha^i - N_\beta^i$  – избыточное число молекул компонента  $i$  в переходной области по отношению к их числу  $N_\alpha^i$  и  $N_\beta^i$  в сосуществующих фазах.

Избыточные величины, как  $F_b$  и  $N_b^i$ , в отличие от  $\sigma$ , зависят от положения разделяющей поверхности. Выбирая разделяющую поверхность так, чтобы сумма

$$\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i = 0, \quad (5)$$

то выражение (4) упрощается

$$F_b = \sigma A. \quad (6)$$

В случае однокомпонентной системы эта особая разделяющая поверхность играет важную роль в теории поверхностного натяжения и называется *эквимолекулярной* разделяющей поверхностью.

В литературе имеется четыре способа определений ПН в системах пар–жидкость для метастабильных капель [3, 4, 9]. Были предложены [3, 13] два механических способа введения ПН: 1) через работу, совершаемую системой при создании по-

верхности, и 2) через определение ПН на разделяющей поверхности, определяемой равновесием по отношению к *результатирующему моменту сил*. А также два термодинамических определения ПН: 3) по Гиббсу данная производная предполагала смещение положения разделяющей поверхности при всех фиксированных *внешних* параметрах системы [1, 4], и 4) по Кондо [3, 14] данная производная относилась к мысленному смещению разделяющей поверхности при фиксированном *концентрационном профиле* плотности.

Подробный перечень особенностей формулировок для каждого из этих четырех определений ПН в рамках теории МРГ дан в работе [15], см. также численные результаты в [9], подтверждающие числовые различия разных определений ПН.

Формально эти определения могут удваиваться при переходе от парожидкостной системы к системам твердое–пар и твердое–жидкость, так как для твердого тела Гиббс разделил процессы создания новой поверхности раздела фаз за счет механического возмущения/воздействия и химического процесса кристаллизации/растворения (соответственно, величины  $\gamma$  и  $\sigma$ ) [1]. Помимо, этого активно используют понятия динамического поверхностного натяжения [3, 16, 17]. Такая ситуация говорит об отсутствии самого понятия изучаемого объекта, что делает невозможным его использования в условиях отсутствия прямого измерения ПН.

Речь идет о равновесных и динамических процессах распределения мобильных компонентов в полидисперсных материалах (адсорбентах, абсорбентах, катализаторах, мембранах, композициях и т.д.), обладающих широкой степенью неоднородности, вызванных пористой, зеренной и смешанной пористо-зеренной структурой реальных материалов [18–24]. В этом случае ПН определяет характер пространственного распределения мобильных фаз внутри твердых остовов полидисперсных матриц. Для макроскопической системы жидкость–пар, вне зависимости от способа определения ПН, всегда предполагается использование экспериментальных значений ПН, поэтому сам способ определения ПН не является принципиальным. Но в отсутствие возможности прямых определений ПН, способ его расчета приобретает важное значение. Это относится к задачам о поведении малых капель в разных фазах [1–8, 25–28], и о поведении адсорбата в пористых материалах [4, 5, 18–24].

Обнаружение равновесных капель [9, 29, 30] качественно изменило ситуацию. Понятие “равновесные капли” включает в себя наличие строгого равновесия между окружающим паром и жидкой каплей при условии реализации трех частных равновесий: механического, теплового и химического. Эти условия для фазового равнове-

сия были получены Гиббсом для макроскопических фаз [1]. То есть в равновесных каплях в изотермических условиях ( $T = \text{const}$ ) реализуется равенство внутренних давлений пара и жидкости  $P_\alpha = P_\beta$ , а также равенство химических потенциалов  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ . В равновесных каплях отсутствует понятие поверхности натяжения, как поверхность, на которой реализуется скачок давления по уравнению Лапласа.

Равновесные капли запрещены в классической термодинамике. Их обнаружение равновесных капель указало на принципиальную ошибку в классической термодинамике для поверхностных явлений и малых систем и построенных на ее основе статистических теориях искривленных поверхностей. Позже было выяснено [9], что эта ошибка связана с нарушением использования экспериментальных данных о временах релаксации процессов переноса импульса  $\tau_p$  и массы  $\tau_m$ . В общем случае всегда выполняются следующие соотношения между временами релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы:  $\tau_p \ll \tau_T \ll \tau_m$ . Сегодня везде в классической и статистической термодинамике для искривленных границ раздела неявно используется допущение о  $\tau_p \gg \tau_m$ . Тогда как в реальных условиях реализуется обратное соотношение времен релаксаций  $\tau_p \ll \tau_m$ .

На основе равновесных капель было дано единственное определение ПН, которое пригодно для всех трех типов границ раздела фаз в трехагрегатной системе [31, 32]. Этот единый корректный способ расчета ПН равновесных систем по термодинамическому определению Гиббса через избыток свободной энергии включает в себя следующие требования (одинаковые для любой кривизны границы раздела фаз!):

1) объемные состояния сосуществующих фаз должны удовлетворять строгому равенству на химические потенциалы (теория Янга–Ли [33–35] для системы пар–жидкость и симметричные соотношения Ландау с участием твердых фаз [36]); это исключает понятие метастабильности,

2) фазовое равновесие удовлетворяет трем частным равновесиям: механическому, тепловому/энергетическому и химическому,

а также дополнительные требования для границы:

3) такие же три типа частных равновесий внутри каждой точки переходной области (этот пункт невозможен в термодинамике, т.к. она не оперирует состояниями границы, и этот пункт также отсутствует во всех ранее вводимых определениях ПН в микроскопической теории),

4) отсутствие избыточной адсорбции молекул в переходной области (для смеси это означает использование стандартного условия Гиббса – сум-

ма по компонентам для произведения химического потенциала компонента на его избыточную концентрацию равны нулю).

Фактически в работах [31, 32] был предложен подход, чтобы выяснить насколько термодинамическое определение Гиббса является необходимым и достаточным для расчета ПН (т.е. без учета специфики механических свойств вакансий). Или может ли ПН быть однозначной термодинамической функцией своих термодинамических параметров состояния фаз и переходной области. Этот подход качественно отличается от классического термодинамического определения ПН [1–10] тем, что на переходную область переносится требование выполнения соотношения для времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, которые отсутствуют как в классической термодинамике (оперирующей для искривленных границ уравнением Лапласа), так и в статистической термодинамике (подробнее, см. ниже) [3, 7, 9]. Такая специфика МРГ приводит при расчете ПН к использованию средних величин локальных химпотенциалов и давлений внутри локальных областей границы, а не их тензорных компонентов. Однако, полученные в работе [37] результаты по анализу термодинамического определения ПН показали, что для равновесных капель также проявляется неоднозначность способа расчета ПН, как и в метастабильных каплях.

В данной работе обсуждается неоднозначность определений ПН в подходе [31, 32] и дается общее определение ПН для произвольных по форме границ раздела фаз. Для решения данного вопроса привлечена молекулярно-статистическая теория на основе модели решеточного газа (МРГ) [9, 18, 34, 35, 38], которая единственная из всех теорий статфизики обеспечивает равноточное описание трех агрегатных состояний вещества [39], включая три типа границ раздела фаз. МРГ является наиболее распространенной при исследовании фазовых состояний веществ и с ее помощью получены наиболее важные результаты по теории фазовых переходов, включая критические области парожидкостной системы [40–45]. Данная модель давно и активно применяется при исследовании плоских границ раздела фаз [38, 46–51]. Позже в рамках МРГ были разработаны подходы для описания искривленных поверхностей (сферические и цилиндрические капли) [9, 29, 30, 52, 53], а также для описания искривленных границ раздела пар–жидкость, имеющих сложную геометрию, в трехагрегатных системах [18, 54, 55].

Таким образом, центральным вопросом данного анализа является причина неоднозначностей определения ПН, как термодинамической функции в подходе [31, 32], а также какие возможности существуют сегодня в статфизике для корректного расчета равновесного ПН. В разделе

2 кратко излагается МРГ и выражения для концентрационного профиля и избыточной свободной энергии. Далее рассмотрена связь ПН с индивидуальными вкладами частиц в свободную энергию неоднородной системы (раздел 3), и специфика МРГ (раздел 4), объясняющая суть неоднозначности определения ПН и его реальную природу. В разделе 5 обсуждаются возможности других методов статфизики для расчета равновесного ПН. Обсуждение вопроса о корректности расчетов в настоящее время существующими методами статфизике дано в разделе 6. Для простоты рассматривается чистая жидкость (обобщение обсуждаемых подходов на смеси демонстрируется во многих работах [1–9, 18]).

## 2. ОСНОВЫ МРГ

В работе [37] в расчетах использовался простейший вариант МРГ [34, 35, 38] с учетом взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении (КХП) на жесткой решеточной структуре с числом соседей  $z$ . При фиксированной температуре  $T$  рассматривалась двухфазная система, состоящая из капли радиусом  $R$  с границей раздела пар–жидкость и окружающего пара (плоской границе раздела фаз отвечает предельный случай  $R \rightarrow \infty$ ) [9]. Переходная область границы разделяется на мономолекулярные слои шириной  $\lambda$  однородные по своим свойствам ( $\lambda$  – среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе). Эти слои нумеруются индексом  $q$ , где  $q$  – номер узла, относящийся к рассматриваемому монослою,  $1 \leq q \leq k$ , здесь  $k$  – ширина переходной области плюс по одному монослою от объемных фаз ( $q = 1$  отвечает жидкости и  $q = k$  отвечает пару).

Структуру флюида в объемной фазе будем характеризовать набором величин  $z_{qp}^*$ , обозначающих числа ближайших соседних узлов слоя  $p$  вокруг узлов слоя  $q$ ;  $\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}^* = z$ . Общий баланс узлов связей между соседними молекулами запишется в виде  $\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) = z$ . Для сферических капель в термодинамической версии модели структурные числа для искривленной решетки  $z_{qp}(R)$  выражаются через аналогичные числа для плоской решетки  $z_{qp}^*$  в виде поправок, зависящих от радиуса монослоя в переходной области [9, 29]

$$\begin{aligned} z_{q < p}(R) &= z_{qp}^*, \\ z_{q > p}(R) &= z_{qp}^* [1 + 1/(R + q - 1)], \\ z_{q = p}(R) &= z - z_{q < p}(R) - z_{q > p}(R). \end{aligned} \quad (7)$$

В асимптотическом пределе больших капель все значения  $z_{qp}(R)$  стремятся к своим пределам  $z_{qp}^*$  для плоской границы раздела.

Для анализа термодинамического определения ПН достаточно ограничиться случаем бинарной смеси решеточной системы, в которой компонентами являются молекулы А и вакансии V, отвечающие чистому флюиду. Молекулярные распределения частиц сорта А (и соответственно вакансий V,  $\theta_q^V = 1 - \theta_q^A$ ) задаются плотностями  $\theta_q^A$  частиц А в слое  $q$ ,  $1 \leq q \leq \kappa$ , которые описываются в КХП следующей системой уравнений

$$\beta v_0 P = \theta_q^A / (1 - \theta_q^A) \prod_{p=q-1}^{q+1} [1 + t_{qp}^{AA} x_{AA}]^{z_{qp}(R)}, \quad (8)$$

где  $t_{qp}^{AA}$  – условная вероятность нахождения частицы сорта А в ячейке слоя  $p$  рядом с другой частицей А в ячейке слоя  $q$ :  $t_{qp}^{AA} = \theta_{qp}^{AA} / \theta_q^A = 2\theta_p^A / [\delta_{qp}^{AA} + b_{qp}^{AA}]$ ,  $\delta_{qp}^{AA} = 1 + x_{AA}(1 - \theta_q^A - \theta_p^A)$ ,  $b_{qp}^{AA} = \{[\delta_{qp}^{AA}]^2 + 4x_{AA}\theta_q^A\theta_p^A\}^{1/2}$ ,  $\theta_{qp}^{AA}$  – вероятность нахождения пары частиц АА на соседних ячейках монослоев  $q$  и  $p$  соответственно;  $P$  – давление в системе;  $x_{AA} = \exp\{-\beta \epsilon_{AA}\} - 1$ ,  $\beta = (R_B T)^{-1}$ ,  $R_B$  – газовая постоянная,  $\epsilon_{AA}$  – энергия взаимодействия пары частиц АА, описываемая потенциальной функцией Леннарда-Джонса. Взаимодействия с вакансиями равны нулю  $\epsilon_{AV} = \epsilon_{VA} = 0$ . Нормировочные соотношения для пар записываются как  $\sum_{j=A}^V \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$ .

Система уравнений (8) относительно локальных плотностей  $\theta_q^A$  представляет собой концентрационный профиль границы пар–жидкость. Она строится из условия равенства химического потенциала  $\mu_A$  частиц А во всех слоях  $1 \leq q \leq \kappa$ . Объемные состояния фаз, это уравнения (8) с  $z$  одинаковыми типами узлов, служат граничными условиями системы (8). В МРГ вводятся одночастичные вклады  $v_q^i$  в свободную энергию  $F$  компонента  $i$  на узлах типа  $q$  неоднородной системы с границей раздела фаз. Разность этих вкладов  $v_q^A - v_q^V = \beta^{-1} \ln(\beta v_0 P)$  включает в себя статсуммы внутренних движений компонентов  $i$  и химические потенциалы [38], для вакансий  $v_q^V = 0$ . Или в уравнениях (8) величина  $v_0 P$  фиксирует значение химического потенциала вещества в разных слоях  $q$ .

В объемной фазе в нормированном виде на один узел системы свободная энергия решеточной системы запишется как  $F/N = \sum_{i=1}^s \mu_i \theta_i$ , где  $\theta_i$  – мольная доля частиц компонента  $i$  в однородной фазе,  $N = \sum_{i=1}^s N_i$ . В решеточной системе имеется  $s = s_c + 1$  компонентов за счет включения

в их число вакансий, которые являются частицами сорта  $i = s$ . Вакансиям отвечает химпотенциал вакансий  $\mu_s$  ( $\mu_s = -Pv_0$ , где  $v_0$  – объем ячейки).

Размерность системы уравнений (8) относительно локальных плотностей  $\theta_q^i$  равна числу слоев  $(\kappa - 2)$  переходной области между паром и жидкостью. Она решается итерационным методом Ньютона при заданных значениях плотности пара для  $q = 1$  и жидкости для  $q = \kappa$ . Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз в объеме и равновесное давление в системе  $P$  определялись с помощью построения Максвелла [34, 35, 38].

Зная решение уравнений на концентрационный профиль можно рассчитать величины ПН. В работах [56, 57] получено, что в нормированном виде свободная энергия переходной области может быть записана как

$$F/N = \sum_{q=1}^{\kappa} \sum_{i=1}^s M_q^i(k) \theta_q^i, \quad (9)$$

где число узлов  $N$  относится к узлам переходной области, состоящей из  $\kappa$  монослоев,  $1 \leq q \leq \kappa$ . Величины  $M_i(k)$  в (9) характеризуют вклады компонентов  $i$  в свободную энергию объемной фазы ( $q = 1$  и  $\kappa$ ) и этих же компонентов в локально неоднородных областях  $q$  границы, через которые идет расчет ПН. Для сферических капель в каждом монослое  $q$  величины  $z_{qp}(R)$  (7) зависят от радиуса капли  $R$  (ниже символ  $R$  в  $z_{qp}(R)$  для простоты опускается). Символ  $k$  относится к указанию способа получения функции  $M_q^i(k)$ :  $k = 1$  – перегруппировкой слагаемых выражения для  $F$  с парным потенциалом,  $k = 2$  – дифференцированием по мольной доли частиц сорта  $i$  при фиксированном числе узлов типа  $q$ , или  $k = 3$  – переменном числе узлов типа  $q$  [57]. Все виды функции  $M_q^i(k)$  в (9) связаны с химическими потенциалами компонентов системы в (2), (3) и (5), и анализ этих связей позволяет выявить связь функций  $M_q^i(k)$  с ПН на основе термодинамического определения ПН [31, 32].

Тогда на основе определений [15, 31, 32] в работе [37] получено следующее выражение для избыточной свободной энергии  $F_b$  (5) в МРГ, непосредственно связанной с ПН по формуле (6):

$$A\sigma = \frac{1}{F_{p^*}} \sum_{i=1}^s \left( \sum_{q \leq q^*} F_q (M_q^i(k|R) - M_q^i(k|R)) \theta_q^i + \sum_{q > q^*} F_q (M_q^i(k|R) - M_{\kappa}^i(k|R)) \theta_q^i \right), \quad (10)$$

где величины  $F_q$  – нормированные веса узлов типа  $q$  в пределах переходной области, символ  $q^*$  относится к реперной разделяющей поверхности:

$$1) \quad M_q^i(1) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \\ + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{ii} \hat{\theta}_{qp}^{ik}}{(\theta_q^i)^2 \theta_{qp}^{ki}}, \quad (11)$$

$$\hat{\theta}_{qp}^{ij} = \theta_{qp}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{AA}),$$

$$2) \quad M_q^i(2) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \\ + kT \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{iV}}{\theta_q^i}, \quad (12)$$

$$3) \quad M_q^i(3) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \\ + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{ii}}{\theta_q^i \theta_p^i}. \quad (13)$$

Также возможен случай  $k = 2^*$  с другой формой записи логарифмического сомножителя в (12) в виде  $\ln \hat{\theta}_{qp}^{iV} / (\theta_q^i \theta_p^V)$  [37].

В качестве реперной разделяющей поверхности в равновесной системе для плоской или искривленной границы используем эквимолекулярную поверхность, лежащую в монослое  $q^*$  и определяемую как

$$\sum_{q \leq q^*} F_q(\theta_q^A - \theta_1^A) + \sum_{q > q^*} F_q(\theta_q^A - \theta_\kappa^A) = 0. \quad (14)$$

При  $q \leq q^*$  находятся слои с повышенной плотностью, при  $q > q^*$  – слои с пониженной плотностью. Вклад каждого монослоя выражается через весовые функции  $F_q = N_q/N$ ,  $N = \sum_{q=2}^{k-1} N_q$ ,  $2 \leq q \leq \kappa - 1$ .

### 3. АНАЛИЗ НЕОДНОЗНАЧНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ ПН

Сравнения ПН в расчетах [37] проводились при одинаковом состоянии сосуществующих фаз и одном и том же концентрационном профиле плотности. Расчеты [37] показали, что все функции  $M_q^i(k)$ ,  $k = 1, 2, 2^*, 3$ , приводят к разным температурным зависимостям ПН для плоской границы и к разным изотермическим размерным зависимостям для сферических капель разного радиуса.

Получаемые величины ПН зависят от вида функций  $M_q^i(k)$ , поэтому обсудим как эти функции появляются в формуле (10) для ПН по термодинамическому определению. Сами  $M_q^i(k)$  есть локальные парциальные вклады в свободную энергию. Они формально представлены в (9) как

аналоги химических потенциалов в решеточной системе. Перепишем формулу (10) в виде ее слагаемых по компонентам А и V, и введем понятие локального химического потенциала  $\mu_q^A(k) = M_q^A(k) - M_q^V(k)$ ,

$$A\sigma = \frac{1}{F_p} \left( \sum_{q \leq q^*} F_q (\mu_q^A(k) - \mu_1^A(k)) \theta_q^A + \sum_{q > q^*} F_q (\mu_q^A(k) - \mu_\kappa^A(k)) \theta_q^A + \sum_{q \leq q^*} F_q (M_q^V(k) - \mu_1^V) + \sum_{q > q^*} F_q (M_q^V(k) - \mu_\kappa^V) \right). \quad (15)$$

В объемных фазах  $\mu_1^A(k) = \mu_\kappa^A(k) = M_A(k) - M_V(k) = \mu_A$  ( $\mu_A$  – химпотенциал компонента А) и  $\mu_1^V(k) = \mu_\kappa^V(k) = \mu_V$  ( $\mu_V$  – химпотенциал вакансий). Отметим, что в объемной фазе разности функции  $M_A(k) - M_V(k)$ ,  $k = 1, 2, 2^*, 3$ , имеют одно значение, независящее от способа построения этих функций (от индекса  $k$ ):

$$\mu_A = v_A + kT \ln(\theta_A/\theta_V) + \frac{zkT}{2} \ln \left[ \frac{\hat{\theta}_{ii}(\theta_V)^2}{\hat{\theta}_{VV}(\theta_i)^2} \right] = \\ + v_A + kT \ln(\theta_A/\theta_V) + zkT \ln[t_{AV}/t_{VV}]. \quad (16)$$

Первое равенство (16) отвечает вариантам построений  $k = 1$  и  $3$ , второе равенство (16) отвечает  $k = 2$ , и оно же может быть представлено в эквивалентной форме для варианта  $k = 2^*$  через отношения  $\ln(t_{qp}^{AV} \theta_p^V) / (t_{qp}^{VV} \theta_p^V)$ .

Однако для переходной области границы функции  $M_q^i(k)$  ведут себя по-разному. Для функции с  $k = 1, 2, 2^*$  имеем

$$\mu_q^A(1) = v_q^A + kT \ln(\theta_q^A/\theta_q^V) + \\ + kT \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln(t_{qp}^{iV}/t_{qp}^{VV}) = \mu_q^A(2) = \mu_q^A(2^*) = \mu_A,$$

тогда как  $\mu_q^A(3) \neq \mu_A$ . Это автоматически приводит к соответствующим различиям в рассчитываемых ПН между вариантом  $k = 3$  и вариантами  $k = 1, 2, 2^*$ . Однако и между собой все варианты  $k = 1, 2, 2^*$  отличаются друг от друга.

Из формулы (15) непосредственно видно, что в силу  $\mu_q^A(1) = \mu_q^A(2) = \mu_q^A(2^*) = \mu_A$  первые два слагаемые с локальными плотностями обращаются в ноль, и получаются разные выражения для ПН, связанные только с вкладами вакансий через функции  $M_q^V(1)$ ,  $M_q^V(2)$  и  $M_q^V(2^*)$ . То есть выражение (15) демонстрирует, что для чистой жидкости с эквимолекулярной разделяющей поверхностью

получаются разные величины ПН, зависящие от вида функций  $M_q^V(k)$  для вакансий.

Разности функций  $M_q^A(3) - M_q^V(3)$  в  $\mu_q^A(3)$  не обращают в ноль слагаемые в (15) перед локальными плотностями  $\theta_q^A$ :  $\mu_q^A(3) = v_q^A + kT \ln(\theta_q^A/\theta_q^V) + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{AA} \theta_q^V \theta_p^V}{\hat{\theta}_{qp}^{VV} \theta_q^A \theta_p^A} \neq \mu_A$ . Поэтому ПН зависит как от функций  $M_q^V(3)$ , и от  $M_q^A(3)$ .

Разные функции  $M_q^i(k)$  связаны с разными видами производных при выделении эффективных одночастичных вкладов из свободной энергии (9). Величина  $\Delta F$  определяется однозначно значениями  $T$  и плотности. Значит, неоднозначность зависит от связи функций  $M_q^i(k)$  с химпотенциалом  $\mu_A$ , который был заложен в основу при построении уравнений на концентрационный профиль (8). Выше показано, что в (15) функции  $M_q^i(k)$  согласованы с  $\mu_A$  через разность  $M_q^A(k) - M_q^V(k) = \mu_A$  для  $k = 1, 2, 2^*$ .

Но для  $k = 3$  такая же разность  $M_q^A(3) - M_q^V(3) \neq \mu_A$  не согласована с  $\mu_A$ . Поэтому для  $k=3$  условие  $\mu_A N_b^A = 0$  (5) не выполняется. Процедура построения функций  $M_q^i(k = 3)$  введена по аналогии с объемным химпотенциалом  $\mu_i$ , и она дает зависимость ПН как от вкладов реальных частиц А  $M_q^A(k = 3)$ , так и от функций  $M_q^V(k = 3)$  для вакансий. Данная ситуация получается из-за того, при определении производных  $M_q^i(k = 3)$  [57] при варьировании числа узлов  $N_q$  величины  $N_p$  для числа узлов другого типа остаются фиксированными. В макрофазе эта зависимость от соседних узлов другого типа автоматически снимается по мере роста узлов фазы.

Полученные в работе [37] разные значения величин ПН по термодинамическому определению Гиббса (6) или (10) указывают на неоднозначность понятия ПН как строго термодинамической функции (ТФ) при заданных внешних одинаковых параметров системы, характеризующих процесс расслаивания как функции температуры. Это означает, что ПН не является чисто термодинамической характеристикой системы.

#### 4. СПЕЦИФИКА МРГ И ПРИРОДА ПН

Множественность величин ПН при одинаковых состояниях фаз и переходных областей связана с использованием разных функций  $M_q^i(k)$ , которые появляются при разных способах их по-

строения [56, 57]. В основе МРГ лежит формальное представление свободного элемента объема ячейки в виде вакансий как дискретного компонента решеточной структуры. Общее число компонентов равно  $s = s_c + 1$  (где  $s_c$  – число реальных компонентов изучаемой системы). Специфика МРГ для разных компонент системы состоит в том, что разные производные имеют разный физический смысл [56, 57].

Для реальных компонент производные от  $\Delta F$  по парциальным плотностям для отдельных типов узлов дают соответствующие локальные химические потенциалы компонентов  $i$ , а для вакансий производные относятся к механическим характеристикам. В объеме  $\partial F/\partial N_s = -P$  соответствует давлению, часто называемого давлением расширения, а для переходной области среднему локальному давлению  $\partial \Delta F/\partial N_q^s = -P_q$ .

Данное различие приводит к тому, что производная  $\partial \Delta F/\partial \theta_q^i = M_q^i(k) - M_q^s(k)$  выражается в виде разности двух функций  $M_q^i(k)$ , для  $k = 1, 2, 2^*, 1 \leq i \leq s_c$ . С точки зрения изменения состояния занятости узлов МРГ следует, что производная от  $\Delta F$  по частицам А при  $k = 1, 2, 2^*$  отвечает варьированию числа частиц А при фиксированном числе узлов  $N_q$  за счет обмена с вакансиями. Эта схема отвечает условию самосогласованного описания кинетики и равновесия в кинетических процессах [38].

В то же время для производной от  $\Delta F$  по плотности вакансий  $\theta_q^V$  (для компоненты  $i = s = V$ ) необходимо использовать другую производную, связанную с одновременным изменением числа частиц V и общего числа узлов  $N_q$  типа  $q$  [57]. Этот путь приводит к появлению функций  $M_q^i(k = 3)$ . То есть этот тип производных определен только для вакансий, для которых он определяет среднее локальное давление внутри переходной области в монослое  $q$ . Если этот же тип производных использовать для реальных частиц А и даже для их разностей с вакансиями, то они также никак не связаны с химпотенциалом частиц  $\mu_A$ . В итоге, функции  $M_q^i(k = 3)$  никак не связаны с кинетикой перераспределения частиц в фиксированном объеме, хотя для макрофаз  $M_A(3) - M_V(3) = \mu_A$ . Получается, что формальный перенос определения для химпотенциала  $\mu_A$  на локальный химпотенциал  $\mu_q^A(3)$  не является корректным из-за фиксации числа соседей  $N_{p \neq q}$  типа  $p$  (не участвующих при взятии производной по  $N_q^s$  и  $N_q$ ). Поэтому производная от  $\Delta F$  по плотности вакансий ( $k = 3$ ) является аналогом деформационных изменений.

Таким образом, равновесная величина ПН имеет сложный характер – реальная природа ПН не является чисто термодинамической. По своему введению в термодинамику (1) и (2) величина ПН является механической характеристикой, как и предполагали в самом начале до появления термодинамики, но реализуемой при условиях строгого фазового равновесия сосуществующих фаз пара и жидкости. Эти условия непосредственно связаны с термодинамикой фазовых переходов, сформулированные позже Гиббсом, и их тремя частными равновесиями.

Для получения равновесного значения ПН необходимо удовлетворять соотношению времен релаксаций импульса и массы  $\tau_p \ll \tau_m$ , которое согласуется с экспериментальными данными. Т.е. это обратное соотношение времен релаксаций между процессами переноса для импульса и массы, которое было введено для метастабильных капель в термодинамике Гиббса. Учитывая требования (1)–(4) во Введении и тот факт, что ПН является механической характеристикой, эти два положения вместе обеспечивают получение равновесного значения ПН.

Они соответствуют определению ПН данному в первых работах по равновесным каплям [9, 29, 30] (на базе того, что вакансии отражают механические свойства системы), но без четкой формулировки требований по описанию состояния переходной области, указанных в пунктах (1)–(4) во Введении. В итоге, получается следующее выражение для равновесного ПН

$$4) \quad A\sigma = \frac{1}{F_{p^*}} \left( \sum_{q \leq q^*} F_q (\mu_q^V - \mu_1^V) + \sum_{q > q^*} F_q (\mu_q^V - \mu_{\kappa}^V) \right), \quad (17)$$

здесь функции  $\mu_q^V = M_q^V$  (3) определены в (13) с  $v_q^V = 0$  для любого  $q$ .

Любое отклонение системы от состояния равновесия будет приводить к неравновесным ПН, так как величина давления и/или ПН однозначно определяется текущими значениями корреляторов, рассчитанными по равновесным или неравновесным моделям [58].

## 5. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПН

Требования (1)–(4), указанные во Введении для получения корректных величин равновесных ПН, относятся ко всем методам статфизики. Разработка молекулярной теории границы пар–жидкость началась с работ [59, 60], в которых был сделан переход к конечной ширине переходной области границы по сравнению с математической поверхностью в термодинамике Гиббса. С середины прошлого столетия начались работы по статфизике (см. монографии [3, 7]). Для интерпретации ПН привлекаются все ее методы: тео-

рия капиллярности [7, 61, 62], метод ИУ [3, 7, 63–67] и его упрощенная версия без эффектов корреляции – метод функционала плотности [68–71], метод МД [72, 73] (и Монте-Карло (МК) [63]) и МРГ [9, 29–32, 74, 75] (см. выше).

Из-за больших вычислительных проблем с использованием интегральных уравнений широкое распространение получили теория капиллярности ван-дер-Ваальса и метод функционала плотности. Сегодня все большее число работ выполняется методом МД. Сложности использования метода МД для расчета характеристик капель были указаны в работе [73]. Перечисленные молекулярные методы дают сильно отличающиеся результаты, поэтому термодинамический подход как и раньше остается основным для практических оценок энергии образования зародышей в кинетике фазовых переходов первого рода [1–10].

Ключевым вопросом расчета ПН является расчет свободной энергии  $F$ . Данная характеристика является одной из наиболее трудоемкой для практических задач в силу сложности ее расчета, наряду с расчетом химического потенциала [76–81], которые необходимы для расчета ПН по термодинамическим связям (4)–(6). Технически это связано с тем, что современная теория жидкого состояния построена на методе корреляционных функций (КФ) [76–83]. Соответствие теории ИУ пунктам (1)–(4) отражено в анализе подходов к расчету ПН в работе [15]. В теории ИУ никогда не обсуждалось прямое использование термодинамического определения для ПН (6) (см. также [7, 77]). Это связано с большими проблемами расчета химического потенциала даже в объемной фазе – расчет должен осуществляться по методике Кирквуда с использованием параметра включения взаимодействия [76, 77]. Либо требуются значительные усилия для выхода непосредственно на расчет свободной энергии [78, 79]. В цепочке уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона [76, 77, 82, 83] хипотенциал не фигурирует в явном виде. Тем более, что для реализации определения (6) нужно требовать еще большего: выполнения постоянства химического потенциала внутри переходной области. Отметим, что разные технические подходы в теории ИУ через теорему вириала и цепочку Боголюбова [7, 77, 82, 84–86] при использовании механического определения ПН приводят к эквивалентным результатам [7]. Этот означает, что нет никакого соответствия между численными методиками теории ИУ и требованиями (1)–(4), так как молекулярно-статистические теории [3, 7, 9] основаны на существовавших термодинамических подходах, и все они приводят к метастабильным состояниям капель. Такая сложившаяся практика существует до настоящего времени. Другой проблемой теории ИУ является сложность решения самих ИУ, что вызвало необходимость упро-

щения численных техник и, в частности, использования для неоднородных границ раздела фаз идею метода функционала плотности [68–71], в котором отсутствуют эффекты корреляции взаимодействующих молекул.

Близкая ситуация сложилась с техниками расчета в методе МД и МК, которые являются пространственными методами статфизики для расчета ТФ многих систем. По своей сути, оба метода не оперируют напрямую со статистическими суммами, а работают с пространственными распределениями молекул. В известной мере они аналогичны методу КФ и отличаются от него способом генерации распределений молекул в пространстве и последующими процедурами усреднений. Существующие пособия по расчетам методами МД сконструированы на основе информации о процедурах усреднениях прошлого века (см. например, [87]), в которых не отражены принципиальные результаты термодинамики о необходимости учета времен релаксаций процессов переноса импульса и массы [9]. Это делает их заведомо непригодными для расчета величин ПН. Такое же некорректное отношение дается к процедурам расчета свободной энергии, а для расчета химического потенциала в [87] вообще не нашлось никаких процедур усреднений.

При обсуждении того, как выполняются требования (1)–(4), в других методах следует различать потенциальные возможности каждого из методов и их практические версии, присутствующие в литературе. С формальной точки зрения каждый из методов статфизики в принципе способен дать полное согласие с указанными требованиями. Это обусловлено тем обстоятельством, что все методы статфизики “работают” с полным фазовым пространством координат и импульсов (или энергии), а конкретные варианты расчетов сводятся к постулируемым правилам усреднений в фазовом пространстве. На этом этапе происходит главное загроубление информации при построении средних величин, через которые выражаются сначала корреляционные функции, а затем при последующих усреднениях и ТФ.

На практике развитие всех методов расчета происходит путем сопоставления с ранее существовавшими теориями (в том числе ориентированы на классическую термодинамику) и другими методами расчета (в частности, с теорией неидеальных газов и жидкости в суперпозиционном приближении [76, 77, 88]). Так для алгоритмов метода МК в литературе известны подходы [89, 90], в которых напрямую строились энергетические распределения, через которые выходят на расчет свободной энергии, но они не получили широкого распространения из-за большой затраты времени (см. последние версии МК [91, 92]). Однако при переходе к расчету ПН и свойств ма-

лых капель в стохастические методы [92] и ИУ [7, 66] вводят термодинамические представления (как правило, это уравнение Лапласа), которые искажают суть расчетов.

Такие искажения вносились в теории капиллярности, методу функционала плотности и стохастическим методам Монте-Карло и молекулярной динамики для всего диапазона радиусов капле. Они наглядно проявляются через размерные зависимости ПН  $\sigma(R)$  от размера капли  $R$  во всех имеющихся работах. С этой целью был сформулирован критерий  $\sigma(R)/\sigma(\text{bulk}) = 1$  [93], разделяющий класс решений на профиль плотности (8), относящихся к равновесным каплям, от метастабильных капель: если превышение рассчитанных величин ПН  $\sigma(R)$  относительно указанной линии превосходит точность расчета  $\sigma(R)$ , то это указывает на несоответствие метода расчету равновесных характеристик, и относится к метастабильным каплям. Данное свойство относится к любым техникам расчета равновесных и метастабильных капель.

В заключение отметим, что в МРГ также существуют потенциальные возможности для повышения точности расчетов ТФ и учета молекулярной специфики молекул в модифицированных версиях флюида. При переходе от рассмотренного простейшего варианта МРГ к более точным моделям двухфазных систем и их ПН, отражающим учет внутренних движений молекул, ангармонизм колебаний, мягкость решетки и т.д., есть проблемы расчета свободной энергии [80, 81], которые требуют разработки новых численных алгоритмов. Анализ дискретных распределений молекул на основе КФ в МРГ проводится много проще, и здесь проблему неоднозначности расчета ТФ исследовать легче (эти вопросы рассмотрены в работах [80, 81].) Это означает, что в настоящее время нет готовых методик расчета равновесного ПН, совмещающих выполнение требований (1)–(4) с корректным микроскопическим описанием флюида.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема неоднозначности определения равновесного ПН существует с момента построения термодинамики искривленных границ. Введение Гиббсом уравнения Лапласа для описания механического равновесия между сосуществующими фазами, с его приоритетным влиянием по сравнению с химическим равновесием, привело к появлению метастабильных капель, а также к множественности определений на положение разделяющей поверхности, на которой происходит скачок давлений в уравнении Лапласа. Первоначальные трактовки ПН как механической характеристики были ошибочными, т.к. основывались на использовании уравнения Лапласа, которое

искажает природу переходной области, вводя гипотетическую инородную пленку [9, 58].

Эта проблема так и не была решена до обнаружения равновесных капель, которые отвечают строгому фазовому равновесию. Существование строго равновесных капель позволило поставить вопрос о реализации чисто термодинамического определения ПН по Гиббсу, как избыток свободной энергии за счет наличия границы [31, 32]. Однако, анализ такого подхода показал [37], что ПН не является чисто ТФ параметров состояния сосуществующих фаз и переходной области. Это следует из того, что неоднозначность термодинамического определения ПН: 1) определяется видами вкладов (функции  $M_q^i(k)$ ) компонентов  $i$  в свободную энергию системы (9) за счет разных процедур  $k$  их введения при сохранении идентичности состояний системы с химпотенциалом  $\mu_A$  и профилем переходной области с избытком  $N_b^A$  (4) для  $k = 1, 2, 2^*$ ; а также тем, что 2) использование аналога локального химпотенциала  $\mu_q^A$  (3) по аналогии с макрофазами дает включение в величину ПН вкладов от реальных частиц  $M_q^A$  (3) и от вакансий  $M_q^V$  (3).

Анализ понятия равновесного ПН на границе раздела пар–жидкость показал, что равновесное ПН является механической характеристикой, рассчитанной при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, энергетического и химического). Термодинамическое определение выражения для ПН как избыток свободной энергии является необходимым, но не достаточным условием. Дополнительно требуется учитывать, что ПН является механической характеристикой, и это свойство должно рассчитываться с учетом соотношения времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, которые соответствуют экспериментальным данным ( $\tau_p \ll \tau_\mu$ ). Искажение данного соотношения ( $\tau_p \gg \tau_\mu$ ) приводит к появлению метастабильных капель, которые связаны с искусственным введением в модель границы инородной пленки через уравнение Лапласа, что искажает реальные свойства системы. Вместо монотонного изменения свойств молекул внутри переходной области, однозначно связанных с монотонным изменением их плотности от пара к жидкости, введение уравнения Лапласа означает появление скачка давления, что нарушает связи между локальными давлениями в реальной системе и ее химическим потенциалом. В итоге совместный учет того, что равновесное ПН относится к условию строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям и выполнению их соответствующих времен релаксаций, гарантирует

описание системы от искусственного искажения ее свойств.

В этом случае вместо уравнения (1) следует формально записывать элементарную работу  $dW$ , производимую системой при изменении ее объема ( $dV$ ) и площади границы ( $dA$ ), для двухфазной системы с плоской границей (то есть без указания двух разных давлений в сосуществующих фазах, так как  $P_\alpha = P_\beta$ , и отсутствует поверхность натяжения), но с указанием кривизны разделяющей эквимолекулярной поверхности, характеризующей радиусом  $R$

$$dW = PdV - \sigma(R)dA(R). \quad (18)$$

В выражении (18) явным образом отражается, что и величина ПН, и площадь элемента поверхности  $dA$  зависят от кривизны границы. Для нахождения равновесного ПН нужно отказаться от формулы (10) и использовать уравнение (17), которое следует из рассмотрения вакансий как механической характеристики, являющейся аналогом давления (расширения) в объемной фазе.

Нарушение химического равновесия на границе раздела фаз приводит к появлению неравновесного ПН.

Проблема расчета ПН тесно связана с проблемой расчет свободной энергии, что до сих пор является достаточно сложной процедурой в любом методе статфизики. Полученные результаты о природе ПН следуют из простейшей модели статфизики – МРГ, которая обеспечивает наиболее корректное описание фазовых состояний и границ раздела фаз. Другие методы статфизики (теория ИУ, методы МД и МК) не позволяют обеспечить корректный расчет равновесного ПН с учетом требований (1)–(4). Эти методы до настоящего времени оперируют только с метастабильными каплями. Модифицированные версии МРГ с учетом мягкости решеточной структуры, внутренних движений и ангармонизма колебаний требуют разработки новых алгоритмов для учета этих молекулярных особенностей [81].

Сформулированный критерий на размерную зависимость ПН капель [93] отделяет равновесные значения ПН от неравновесных ПН, в том числе и метастабильных. Этот критерий дает возможность контроля за разработкой методик расчета равновесных ПН разными техниками статфизики.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.

2. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: 1957. 491 с.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
6. Джейкобс М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
7. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
8. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 416 с.
9. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (Tovbin Yu.K., Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018)
10. Физическая энциклопедия (в пяти томах). Том. 3. М.: изд-во Большая Российская Энциклопедия, 1992. С. 648.
11. Седов Л.И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970. Т. 1. 492 с.
12. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
13. Buff F.P. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 419.
14. Kondo S. // Ibid. 1956. V. 25. P. 662.
15. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 853.
16. Rice O.K. // J. Phys. Chem. 1927. V. 31. P. 207.
17. Prigogine I., Defay R. // J. Chim. Phys. 1949. V. 46. P. 367.
18. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Наука, 2012. 624 с.
19. Carman P.C. Flow of Gases Through Porous Media, London: Butterworths, 1956.
20. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1962. 252 с.
21. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с. [S.J. Gregg, K.G.W. Sing, Adsorption, Surface Area, and Porosity, Academic Press, London, 1982].
22. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley, 1984.
23. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Ленинград: Химия, 1988. 175 с.
24. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. С. 320.
25. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд. АН СССР, 1945. 592 с.
26. Химическая энциклопедия (в пяти томах). Т. 3. М.: изд-во Большая Российская Энциклопедия, 1992. С. 590.
27. Воротынец В.М. Наночастицы в двухфазных системах. М.: Изд-во Известия, 2010. 320 с.
28. Суздаlev И.П. Физико-химия нанокластеров, наночастиц и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
29. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв. АН. Сер. химическая. 2009. № 11. С. 2127.
30. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Там же. 2010. № 4. С. 663.
31. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
32. Товбин Ю.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
33. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
34. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
35. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
36. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
37. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. В печати.
38. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело, М.: Наука, 1990.
39. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
40. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
41. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
42. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
43. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
44. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
45. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Metallurgia, 1981. 336 с.
46. Оно С. // Mem. Fac. Eng. Kyusgu Univ. 1947. V. 10. P. 195.
47. Lane J.E. // Austr. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
48. Пиотровская Е.М., Смирнова Н.А. // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. С. 1134.
49. Товбин Ю.К. // Там же. 1983. Т. 45. № 3. С. 707.
50. Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К. // Там же. 1985. Т. 47. № 6. С. 1110.
51. Смирнова Н.А. Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987. 334 с.
52. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730.
53. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56. № 3. С. 381.
54. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Докл. АН. Сер. физическая химия. 2008. Т. 422. № 1. С. 59.
55. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
56. Товбин Ю.К. // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
57. Товбин Ю.К. // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
58. Товбин Ю.К. // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
59. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констант Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936.
60. Bakker G., Kapillarität und Oberflächenspannung, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VI, Harms Leipzig, Wien, 1928.

61. *Iwamatsu M.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. L173.
62. *Байдаков В.Г., Болтачев Г.Ш.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 515.
63. *Moody M.P., Attard P.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 6705.
64. *He S., Attard P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 2928.
65. *Oxtoby D.W., Evans R.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 7521.
66. *Аринштейн Э.А.* // ТМФ. 2006. Т. 148. № 2. С. 323.
67. *Аринштейн Э.А.* Вариационный принцип в теории функций распределения статистической физики. РХД. Москва-Ижевск. 2008 г.
68. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 6. С. 759.
69. *Быков Т.В., Шекин А.К.* // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 164.
70. *Вуков Т.В., Zeng X.C.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 3705.
71. *Вуков Т.В., Zeng X.C.* // Ibid. 1999. V. 111. P. 10602.
72. *Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
73. *Жуховицкий Д.И.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 4. С. 480.
74. *Appert C., Pot V., Zaleski S.* // Fields Institute Communications. 1996. V. 6. P. 1.
75. *Ebihara K., Watanabe T.* // Eur. Phys. J. B 2000. V. 18. P. 319.
76. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
77. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979.
78. *Arinshteyn E.A.* // J. Stat. Phys. (2011) 144: 831–845. <https://doi.org/10.1007/s10955-011-0275y>
79. *Аринштейн Э.А.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 7. С. 947.
80. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
81. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2022. Т. 96. № 7. С. 923.
82. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
83. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
84. *Buff F.P.* // Zs. Electrochem. 1952. V. 56. P. 311.
85. *McLellan A.G.* // Proc. Roy. Soc. A, 1952. V. 213. P. 274.
86. *Narasima A.* // J. Phys. Soc. Japan. 1953. V. 8. P. 343.
87. *Abraham M.J., van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., and the GROMACS Development Team, GROMACS User Manual version 2018, www.gromacs.org (2018).*
88. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
89. *Зряков И.Н., Болотин Н.К.* // Теплофизика высоких температур. 1976. Т. 14. № 1. С. 63.
90. *Замалин В.М., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.
91. *Шевкунов С.В.* // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. С. 561.
92. *Шевкунов С.В.* // Там же. 2019. Т. 81. № 3. С. 382.
93. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1436.

---

---

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

---

---

УДК 544.43/542.943'7/547.211:544.272.3

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ  
МЕТАНА В 1,4-БУТАНДИОЛ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ  
ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**© 2022 г. А. М. Алиев<sup>а</sup>, А. Р. Сафаров<sup>а,\*</sup>, Ф. В. Алиев<sup>а</sup>, Г. А. Али-заде<sup>а</sup>, М. Г. Алиева<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева, Баку, Азербайджан

\*e-mail: agil\_s@mail.ru

Поступила в редакцию 22.02.2022 г.

После доработки 25.04.2022 г.

Принята к публикации 28.04.2022 г.

Исследована каталитическая активность природного цеолита – клиноптилолита, модифицированного методом ионного обмена катионами  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$  и  $Ni^{2+}$ , в реакции окислительного превращения метана молекулярным кислородом в 1,4-бутандиол. Установлено, что клиноптилолит с силикатным модулем  $\lambda = 10.8$  и кристалличностью 80–85%, содержащий 8 мас. %  $Mn^{2+}$ , 7 мас. %  $Li^+$  и 8 мас. %  $Ni^{2+}$ , проявляет относительно высокую каталитическую активность в рассматриваемой реакции. Изучены кинетические закономерности протекания реакции на указанном катализаторе и выявлены её основные маршруты. На основе анализа экспериментальных данных предложена кинетическая схема, стадийные механизмы каждого маршрута протекания реакции и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель процесса.

**Ключевые слова:** метан, 1,4-бутандиол, клиноптилолит, механизм, кинетическая схема, кинетическая модель

DOI: 10.31857/S0044453722110024

1,4-Бутандиол является важнейшим продуктом органического синтеза, который применяется для производства тетрагидрофурана, полибутилентерефталата,  $\gamma$ -бутиролактона и др. Кроме того, 1,4-бутандиол используется как наиболее эффективный функциональный растворитель в электронике, фармацевтике, промышленной очистке и агрохимии [1–3].

В настоящее время наиболее распространенный способ получения 1,4-бутандиола, применяемый на большинстве предприятий (BASF, Shanxi Sanwei, Du Pont, GAF Corp и др.) – метод “Реппе”. Суть этого метода заключается в конденсации ацетилена с формальдегидом на медно-висмутовом катализаторе при температуре 90–100°C и давлении 0.5–0.6 МПа с последующим гидрированием образовавшегося 2-бутин-1,4-диола на медно-никель-хромовом катализаторе при температуре 150–160°C и давлении 20 МПа [4, 5]. Основными недостатками этого метода являются: применение дорогих реагентов (формальдегид, ацетилен), высокое давление процесса гидрирования 2-бутин-1,4-диола, а также возможности образования взрывоопасных реакционных смесей ацетилена с компонентами катализатора, что требует использования дорогих взрыво- и ог-

неопасных оборудований. Эти недостатки значительно повышают себестоимость 1,4-бутандиола.

Предложены также другие способы получения 1,4-бутандиола: малеиновый ангидрид превращают в метилмалеатовый эфир, который затем гидрируют (способ “Дэви”) [2]; окислением пропилена получают аллиловый спирт, из которого гидроформилированием синтезируют 4-гидроксобутилальдегид, что при гидрировании приводит к образованию 1,4-бутандиола [5, 6]. Известно также большое количество патентов по процессу гидроформилирования аллилового спирта [7–9]. Однако из-за многостадийности, технологической сложности проводимых процессов и дороговизны используемых реагентов эти способы не нашли широкого применения.

С экономической точки зрения получение 1,4-бутандиола путем прямого каталитического окислительного превращения метана при атмосферном давлении представляет большой практический интерес. Однако анализ литературных источников показал отсутствие работ, посвященных изучению этого процесса.

Поэтому целью настоящей работы является изучение возможности протекания реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутан-

диол на модифицированных цеолитных катализаторах, подбор активного состава катализатора и изучение кинетических закономерностей и механизма реакции на активном модифицированном цеолитном катализаторе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование каталитической активности синтезированных образцов катализатора и кинетические закономерности реакции изучали на лабораторной проточной экспериментальной установке с двухступенчатыми последовательно соединенными кварцевыми трубчатыми реакторами со ступенчатой подачей кислорода. Аналитическая часть была непосредственно соединена с реакционным узлом.

Принципиальная схема лабораторной установки для исследования реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол представлена ниже на рис. 1.

Одна из причин использования двухреакторной системы это разные температурные режимы в отдельно взятом реакторе. В первом реакторе температура катализатора  $T^1 = 800\text{--}815^\circ\text{C}$ , а во втором –  $T^2 = 600\text{--}700^\circ\text{C}$ . Поэтому газообразный катализат на выходе из первого реактора охлаждается до температуры второго реактора и смешивается с подогретым кислородом. Кроме того, подаваемая в первый реактор реакционная смесь из-за взрывоопасности  $((n_{\text{CH}_4}^0)^1 : (n_{\text{O}_2}^0)^1 = 1 : 2)$  имеет ограничение на её состав.

Катализаторы готовили на основе природного клиноптилолита Азербайджанского месторождения с силикатным модулем  $\lambda = 8.68$  и кристаллическостью 80–85%.

Исходные образцы природных цеолитов переводились в водородную форму двумя способами: декатионированием (ДК) 1 н. раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и деалюминированием (ДА) 0.5 н. раствором соляной кислоты в течение 60 мин при  $85\text{--}90^\circ\text{C}$ . посредством деалюминирования цеолита в растворе 0.5 н.  $\text{HCl}$  силикатный модуль доводили до  $\lambda = 10.8$ . ДА образцы подвергались дополнительной обработке раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Затем образцы отмывали дистиллированной водой до отсутствия ионов  $\text{Cl}^-$ , сушили при температуре  $80\text{--}120^\circ\text{C}$  (3 ч), прокаливали при температуре  $400^\circ\text{C}$  (4 ч) и  $550^\circ\text{C}$  (3 ч). Для этого отбирали 20 г фракции с размером зерен 0.315–0.8 мм, высыпали в литровую колбу, где обрабатывали 0.1 н. раствором  $\text{HCl}$  при температуре  $95\text{--}98^\circ\text{C}$  3 раза по 2 ч каждый раз, затем образцы промывали, сушили и термически обрабатывали.

Модификация цеолитов катионами металлов (Li, Mg, Mn, Ni) осуществлялась ионообменным методом с использованием водных растворов со-

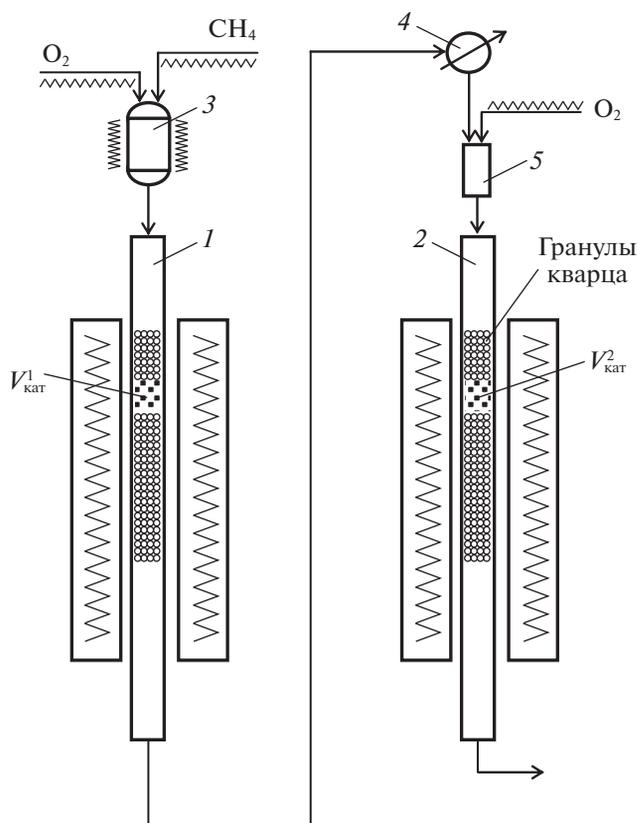


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки: 1, 2 – реакторы, 3 – подогреватель, 4 – охладитель газовой смеси, 5 – смеситель.

ответствующих солей. Для этого высушенные Na и  $\text{H}^+$  формы цеолитов определенного веса помещались в круглодонную колбу, в которую добавляли 100 мл дистиллированной воды (до покрытия цеолита) и при перемешивании нагревали до  $95\text{--}98^\circ\text{C}$ . Затем постепенно, по каплям, добавляли раствор  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ECN 231-743-0, ACS 99%, 5.88 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , растворенный в 100 мл воды), содержащий 8% ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , раствор  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ECN 231-212-3, ACS 99%, 8.49 г, растворенный в 100 мл воды), содержащий 7% ионов Li, раствор  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ECN 232-094-6, ACS 99.0-102.0%, 13.5 г  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворенный в 100 мл воды), содержащий 8% ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , и раствор  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ECN 231-869-6, ACS 99%, 8.4 г  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , растворенный в 100 мл воды), содержащий 8% ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . По окончании обмена катализатор отмывали от ионов  $\text{Cl}^-$  дистиллированной водой, высушивали при температуре  $120\text{--}150^\circ\text{C}$  (3–5 ч) и термически обрабатывали при температуре  $350\text{--}400^\circ\text{C}$ .

Смесь перемешивалась до полного введения ионов в состав цеолита. Для установления полноты обмена введенных катионов использовали качественную реакцию на эти ионы.

Для определения количества введенных катионов, кроме вышеуказанного аналитического метода, еще использовали элементный анализ на ICP-MS Agilent 7700 X (метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в элементном анализе) и рентгенофазовые методы анализа на дифрактометре – D2 PHASER Bruker.

Элементный анализ состава катализатора был проведен методом DG-CE-23 на аппарате Agilent ICP-MS 7700 x. Для этого определенную часть образца (катализатора) высушивали в сушильном шкафу при 105°C. После чего образец гомогенизировали и проводили через сито размером 63 микрон. Дальше обработку образцов проводили на микроволновой печи марки Sineo. При этом в первой стадии температуру на микроволновке поднимали до 220°C в течение 10 мин, а на второй стадии устанавливали изотермический режим температуры в течение 20 мин.

Затем готовый образец был разбавлен и анализирован. Перед анализом были приготовлены стандарты с разными концентрациями анализируемых элементов. Было установлено, что количество элементов, внедренных в состав цеолита, составляет соответственно  $\text{Li}^+$  – 7.0 мас. %,  $\text{Mn}^{2+}$  – 8.0 мас. %,  $\text{Ni}^{2+}$  – 8.0 мас. %,  $\text{Mg}^{2+}$  – 8.0 мас. %.

Изменение состояния катализатора под влиянием условий реакции изучалось рентгенофазовым методом анализа на приборе BRUKER D2 PHASER. После 200 ч работы катализатора кристалличность клиноптилолита уменьшается на 3.0%, что незначительно влияет на каталитиче-

скую активность. Химический состав катализатора после 200 ч работы не изменяется.

В оба реактора загружали одинаковые объемы (0.3–0.8 см<sup>3</sup>) синтезированного катализатора с размером частиц 0.25–0.63 мм и активировали его в токе воздуха ( $v = 3000 \text{ ч}^{-1}$ ) в течение 2-х часов при 400°C. В опытах использовали  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ , 99.9% и 99.6% чистоты соответственно. Опыты проводили в стационарной системе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении.

Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся на газожидкостном хроматографе фирмы Agilent 7820 с двумя детекторами. Пламенно-ионизационный детектор ДИП с капиллярной колонкой HP-5ms длиной 30 м использован для разделения углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ), а детектор по теплопроводности – катарометр с капиллярной колонкой HP-Plot Q длиной 50 м – для разделения  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Специальной серией опытов путем варьирования линейной скорости потока и размеров частиц катализатора было доказано, что реакция при этих условиях протекает в кинетической области.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты по испытанию каталитической активности синтезированных образцов модифицированных цеолитных катализаторов в реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Результаты экспериментального исследования по подбору активного катализатора для реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол

№	Катализатор	$T^1, ^\circ\text{C}$	$T^2, ^\circ\text{C}$	$V, \text{ч}^{-1}$	$X, \%$	Выход, %		
						$A_{\text{БД}}$	$A_{\text{C}_2\text{H}_2}$	$A_{\text{C}_2\text{H}_4}$
1	Mn(8.0%)	815	600	16000	36.3	2.6	14.2	1.3
2	Mn(8.0%)Li(7.0%)	815	600	16000	33.4	2.1	15.4	2.1
3	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	815	630	19000	68.3	19.8	4.8	2.7
4	Mg(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	800	600	19000	53.8	8.0	11.5	2.8
5	Mg(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	800	700	16000	66.3	8.7	7.0	2.1
6	Mg(8.0%)Li(7.0%)Ni(6.0%)	800	600	19000	46.3	6.2	4.7	1.9
7	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	670	650	19000	63.3	15.9	2.9	1.5
8	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	750	650	19000	64.2	17.3	4.4	2.8
9	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	800	650	19000	72.8	22.3	5.9	3.9
10	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	800	700	25200	59.4	14.9	3.4	3.0
11	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	770	600	19000	80.2	23.1	4.4	2.3
12	Mn(6.0%)Li(7.0%)Ni(8.0%)	770	600	19000	78.5	20.0	4.0	1.9
13	Mn(8.0%)Li(7.0%)Ni(5.0%)	770	600	19000	75.1	17.1	3.1	1.4
14	Mn(8.0%)Li(5.0%)Ni(8.0%)	770	600	19000	76.4	18.6	2.9	2.1

Примечание. Силикатный модуль клиноптилолита  $\lambda = 10.8$ .

Анализ данных, приведенных табл. 1, показывает, что катализаторы, синтезированные на основе природного клиноптилолита с силикатным модулем  $\lambda = 10.8$  и катионов  $Mn^{2+}$ ,  $Li^+$  и  $Ni^{2+}$  методом ионного обмена проявляют более высокую каталитическую активность в реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол (опыты № 3, 7–14) по сравнению с другими изученными катализаторами (опыты № 1, 2, 4–6).

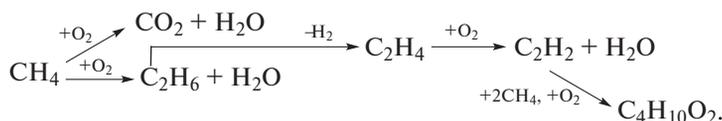
Как видно из приведенных результатов, все составы Mn-Li-Ni-клиноптилолит проявляют относительно высокую активность и селективность в рассматриваемой реакции. Клиноптилолит с силикатным модулем  $\lambda = 10.8$  содержащий 8 мас. %  $Mn^{2+}$ , 7 мас. %  $Li^+$  и 8 мас. %  $Ni^{2+}$ , является наиболее активным для рассматриваемой реакции во всех изученных режимах. На способ получения 1,4-бутандиола с участием этого катализатора получен патент [10].

С целью выявления механизма образования продуктов реакции и составления кинетической схемы процесса нами проведена серия опытов в одноступенчатых кварцевых реакторах со свободными объемами после слоя катализатора:  $V_1 = 25 \text{ см}^3$ ,  $V_2 = 45 \text{ см}^3$  и  $V_3 = 55 \text{ см}^3$  при температуре  $T = 800^\circ\text{C}$ , с объемом катализатора  $V_{\text{кат}} = 0.5 \text{ см}^3$  и

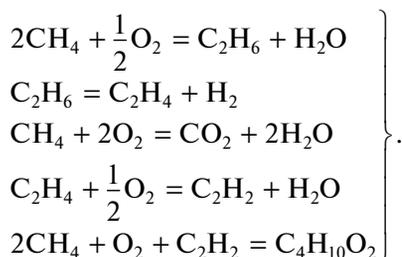
скорости подачи реагентов  $n_{\text{CH}_4}^0 = 0.312 \text{ моль/ч}$ ,  $n_{\text{O}_2}^0 = 0.2 \text{ моль/ч}$ .

Было выявлено, что с увеличением свободного объема реактора после слоя катализатора выход этилена возрастает, а этана уменьшается. При этом степень превращения метана и выход диоксида углерода практически не изменяются. Это говорит о том, что на поверхности катализатора с относительно высокой скоростью протекает реакция окислительной димеризации метана в этан, а в свободном объеме – обычное дегидрирование этана в этилен. Постоянство конверсии и выхода диоксида углерода при разных свободных объемах после слоя катализатора, а также отсутствие кислорода в продуктах реакции после катализатора свидетельствуют о том, что реакция образования диоксида углерода протекает на поверхности катализатора окислением метана. В продуктах реакции, протекающей в одноступенчатых реакторах, ацетилен и 1,4-бутандиол отсутствовали. Следовательно, они образуются во второй ступени реактора на поверхности катализатора.

На основе вышесказанного кинетическую схему процесса каталитического окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол можно представить в следующем виде:

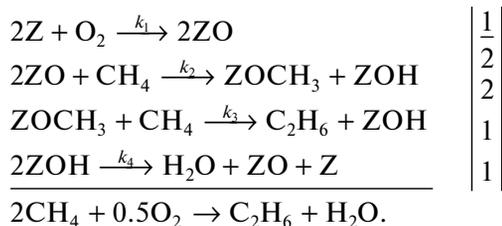


Предложенной кинетической схеме соответствуют следующие брутто-стехиометрические уравнения образования этана, этилена, диоксида углерода, ацетилена и бутандиола:



Согласно вышеприведенным брутто-стехиометрическим уравнениям, реакция протекает по пяти независимым суммарным маршрутам. Приведем описание каждого маршрута и скорости его протекания. В итоге, объединив уравнения скоростей каждого маршрута в систему относительно общих переменных, получим полную теоретически-обоснованную кинетическую модель рассматриваемого процесса.

**I-й маршрут.** Вероятный стадийный механизм окислительной димеризации метана на поверхности катализатора можно представить следующим образом:



Согласно стадийному механизму, реакция окислительного превращения метана в этан происходит при взаимодействии диссоциативно адсорбируемых молекул кислорода с молекулами метана с образованием кислород-углеводородного поверхностно-комплексного соединения  $\text{ZOCH}_3$ , которое, взаимодействуя с молекулами метана, ведет к образованию этана.

Все эти стадии практически необратимы. Учитывая элементарность отдельных стадий механизма реакции окислительной димеризации ме-

тана в этан, описанных выше, уравнения скоростей этих стадий можно представить как

$$\begin{aligned} r_1^I &= k_1 P_{O_2} \theta_1^2; \\ r_2^I &= k_2 P_{CH_4} (\theta_2^I)^2; \\ r_3^I &= k_3 P_{CH_4} \theta_3^I; \\ r_4^I &= k_4 (\theta_4^I)^2, \end{aligned}$$

где  $r_1^I, r_2^I, r_3^I$  и  $r_4^I$  – скорости стадий первого маршрута;  $\theta_1$  – доля свободных центров поверхности катализатора;  $\theta_2^I, \theta_3^I$  и  $\theta_4^I$  – доли центров, занимаемых адсорбированными образованиями O, ОСН<sub>3</sub> и ОН соответственно;  $P_{CH_4}$  и  $P_{O_2}$  – парциальные давления СН<sub>4</sub> и О<sub>2</sub>;  $k_1, k_2, k_3$  и  $k_4$  – константы скоростей соответствующих реакций первого маршрута.

В условиях стационарности

$$r^I = r_1^I = r_2^I = r_3^I = r_4^I, \quad (1)$$

где  $r$  – общая скорость процесса.

Исходя из уравнений стадий данного механизма и постоянства общего числа поверхностных участков:  $\theta_1 + \theta_2^I + \theta_3^I + \theta_4^I = 1$ , можно найти концентрации промежуточных образований  $\theta_i^I$  и скорость образования этана, т.е.:

$$\theta_1^I = \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} \theta_2^I; \quad \theta_3^I = \frac{k_2}{k_3} (\theta_2^I)^2; \quad \theta_4^I = \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} \theta_2^I.$$

Подставив эти величины в уравнение, учитывающее постоянство общего числа поверхностных участков, получим:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} \theta_2^I + \theta_2^I + \frac{k_2}{k_3} (\theta_2^I)^2 + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} \theta_2^I - 1 &= 0, \\ \frac{k_2}{k_3} (\theta_2^I)^2 + \left( \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) \theta_2^I - 1 &= 0. \end{aligned}$$

Решение этого уравнения дает выражение:

$$\theta_2^I = \frac{-\left( \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left( \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}}}{2k_2/k_3}.$$

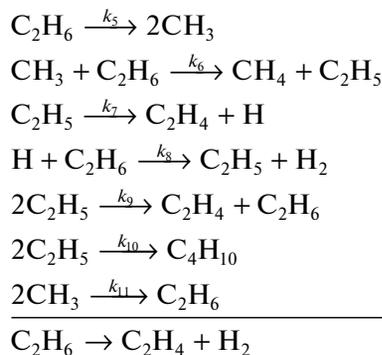
Подставив это значение в уравнение скорости реакции (1), получим значение скорости  $r^I$  реакции образования С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> маршрута I:

$$\begin{aligned} r^I = r_2^I = k_2 P_{CH_4} (\theta_2^I)^2 &= k_2 P_{CH_4} \left( \frac{-\left( \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left( \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}}}{2k_2/k_3} \right)^2 = \\ &= \frac{k_3^2 P_{CH_4}}{4k_2} \left\{ -\left( \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left( \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}} \right\}^2. \end{aligned}$$

Уравнение скорости образования этана, соответствующее этому механизму, имеет вид:

$$\begin{aligned} r_{C_2H_6} &= \frac{k_3^2 P_{CH_4}}{4k_2} \left\{ -\left( \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\left( \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2 P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}} \right\}^2. \end{aligned} \quad (2)$$

**II-й маршрут.** Реакция дегидрирования этана в этилен протекает по радикально-цепному механизму [11–13]:

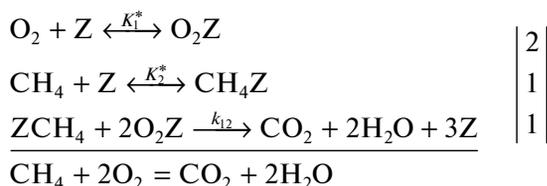


Уравнение скорости образования этилена, соответствующее этому механизму:

$$r_{C_2H_4} = 3k_6 P_{C_2H_6} \left( 1 - \frac{0.33}{1 + k_8/k_9} \right) + \frac{k_5 P_{C_2H_6} (k_7/k_9)^{1/2}}{(1 + k_8/k_9)^{1/2}}. \quad (3)$$

Здесь  $k_5$ – $k_9$  – константы скоростей соответствующих реакций второго маршрута.

**III-й маршрут.** Реакция образования диоксида углерода протекает при взаимодействии слабо адсорбированных молекул кислорода и метана:



Уравнение скорости образования  $CO_2$ , соответствующее этому механизму, имеет следующий вид:

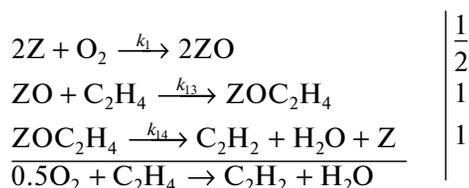
$$r_{CO_2} = \frac{2k_{12}K_1^*P_{O_2}K_2^*P_{CH_4}}{(1 + K_1^*P_{O_2} + K_2^*P_{CH_4})^2}. \quad (4)$$

Здесь  $K_1^*$ ,  $K_2^*$  – адсорбционные константы равновесия;  $k_{12}$  – константа скорости реакции;  $r_{CO_2}$  – скорость образования диоксида углерода.

**IV-й маршрут.** Реакция окислительного дегидрирования этилена в ацетилен происходит при взаимодействии диссоциативно адсорбированных молекул кислорода с молекулами этилена,

образуя кислород-углеводородное поверхностно-комплексное соединение  $ZOC_2H_4$ , которое разлагается на молекулы ацетилена и воды.

Механизм этой реакции имеет вид:

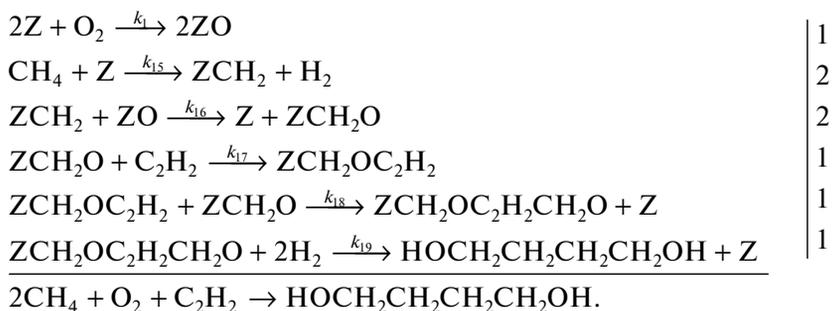


Уравнение скорости образования ацетилена, соответствующее этому механизму:

$$r_{C_2H_2} = k_1 P_{O_4} \left[ \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \left( \frac{k_1 P_{O_2}}{k_{13} P_{C_2H_4}} + \frac{k_1 P_{O_2}}{k_{14}} \right)}}{2 \left( \frac{k_1 P_{O_2}}{k_{13} P_{C_2H_4}} + \frac{k_1 P_{O_2}}{k_{14}} \right)} \right]^2. \quad (5)$$

Здесь  $k_{13}$ ,  $k_{14}$  – константы скоростей реакций четвертого маршрута;  $r_{C_2H_2}$  – скорость образования ацетилена.

**V-й маршрут.** В результате анализа экспериментальных данных и литературных источников определена роль компонентов каталитической системы и предложен вероятный стадийный механизм протекания реакций пятого маршрута для реакции образования 1,4-бутандиола:



Согласно стадийному механизму окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол, происходит диссоциативная адсорбция кислорода на свободных активных центрах (ZO). В то же самое время, на тех же свободных никелевых центрах метан, адсорбируясь, образует углеводородное поверхностно-комплексное соединение  $ZCH_2$ . Адсорбированный кислород и соединение  $ZCH_2$ , взаимодействуя между собой, приводят к образованию кислород-углеводородного поверхностно-комплексного соединения  $ZCH_2O$ . В свою очередь, комплекс  $ZCH_2O$ , реагируя с молекулами ацетилена, образует поверхностное соединение  $ZCH_2OC_2H_2$ . В дальнейшем

взаимодействие комплексов  $ZCH_2OC_2H_2$  и  $ZCH_2O$  ведет к образованию поверхностного соединения  $ZCH_2OC_2H_2CH_2O$ . В итоге этот комплекс, реагируя с молекулами водорода, образует 1,4-бутандиол.

Учитывая элементарность природы отдельных стадий механизма реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол, скорости реакций отдельных стадий можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} r_1^V &= k_1 P_{O_2} (\theta_1^V)^2, \\ r_2^V &= k_{15} P_{CH_4} \theta_1^V, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_3^V &= k_{16}\theta_2^V\theta_3^V, & K^* &= \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}\theta_3^{VI}, \\
 r_4^V &= k_{17}P_{C_2H_2}\theta_4^V, & \theta_3^V &= K^*\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}, \\
 r_5^V &= k_{18}\theta_5^V\theta_4^V, \\
 r_6^V &= k_{19}\theta_6^V P_{H_2}^2,
 \end{aligned}$$

где  $r_1^V, r_2^V, r_3^V, r_4^V, r_5^V$  и  $r_6^V$  – скорости реакций пятого маршрута;  $\theta_1^{VI}$  – доля свободных центров поверхности катализатора (Z);  $\theta_2^V, \theta_3^V, \theta_4^V, \theta_5^V$  и  $\theta_6^V$  – доли центров, занимаемых адсорбированными образованиями O, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O соответственно;  $P_{CH_4}, P_{O_2}$  и  $P_{H_2}$  – парциальные давления CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> соответственно;  $k_1, k_{15}, k_{16}, k_{17}, k_{18}, k_{19}$  – константы скоростей соответствующих реакций маршрута V.

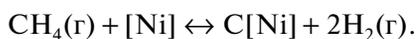
Исходя из этих уравнений и постоянства общего числа поверхностных участков:  $\theta_1^V + \theta_2^V + \theta_3^V + \theta_4^V + \theta_5^V + \theta_6^V = 1$ , можно найти концентрации промежуточных образований  $\theta_i^{VI}$  и скорости образования 1,4-бутандиола, как функцию реактантов. Сделаем следующие преобразования:

$$\theta_6^V = 1 - (\theta_1 + \theta_2^V + \theta_3^V + \theta_4^V + \theta_5^V).$$

Учитывая, что при стационарности  $r_1^V = r_2^V = r_3^V = r_4^V = r_5^V = r_6^V$ , можно получить:

$$\begin{aligned}
 \theta_1^V &= \frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}}, \\
 \theta_2^V &= \frac{k_1P_{O_2}(\theta_1^V)^2}{k_{16}\theta_3^V} = \frac{k_1P_{O_2}\left(\frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}}\right)^2}{k_{16}K^*\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}} = \frac{k_{15}^2P_{CH_4}P_{H_2}^2}{k_1P_{O_2}k_{16}K^*}, \\
 \theta_4^V &= \frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_{17}P_{C_2H_2}}\theta_1^V = \frac{k_{15}^2P_{CH_4}^2}{k_1P_{O_2}k_{17}P_{C_2H_2}}, \\
 \theta_5^V &= \frac{k_{17}P_{C_2H_2}}{k_{18}}.
 \end{aligned}$$

Выражение для  $\theta_3^V$  определим, исходя из адсорбционно-химического равновесия метана на никеле. Оно имеет следующий вид:



Согласно этой реакции

$$K = \frac{\{C[Ni]\}P_{H_2}^2}{P_{CH_4}\{[Ni]\}} = \frac{\theta_3^{VI}P_{H_2}^2}{P_{CH_4}\{[Ni]\}},$$

где  $K^*$  – адсорбционная константа равновесия метана на поверхности никеля, определяемая по следующей формуле:

$$\lg K^* = A + \frac{B}{T}.$$

Здесь  $A$  и  $B$  эмпирические коэффициенты, полученные экспериментальным путем ( $A = 20.6, B = 25.8$ ).

Тогда

$$\begin{aligned}
 \theta_6^V &= 1 - \left( \frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}} + \frac{k_{15}^2P_{CH_4}P_{H_2}^2}{k_1P_{O_2}k_{16}K^*} + \right. \\
 &\left. + K^*\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + \frac{k_{15}^2P_{CH_4}^2}{k_1P_{O_2}k_{17}P_{C_2H_2}} + \frac{k_{17}P_{C_2H_2}}{k_{18}} \right).
 \end{aligned}$$

Подставив выражение  $\theta_6^V$  в формулу  $r_6^V$ , получим уравнение скорости образования 1,4-бутандиола

$$\begin{aligned}
 r_6^V &= k_{19}P_{H_2}^2 \left\{ 1 - \left( \frac{k_{15}P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}} + \frac{k_{15}^2P_{CH_4}P_{H_2}^2}{k_1P_{O_2}k_{16}K^*} + \right. \right. \\
 &\left. \left. + K^*\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} + \frac{k_{15}^2P_{CH_4}^2}{k_1P_{O_2}k_{17}P_{C_2H_2}} + \frac{k_{17}P_{C_2H_2}}{k_{18}} \right) \right\}. \tag{6}
 \end{aligned}$$

Уравнения (2)–(6) составляют полную кинетическую модель процесса. Таким образом, для реакции окислительного превращения метана молекулярным кислородом в 1,4-бутандиол, на поверхности катализатора – клиноптилолита, модифицированного методом ионного обмена катионами металлов 8.0 мас. % Mn<sup>2+</sup>, 7.0 мас. % Li<sup>+</sup> и 8.0 мас. % Ni<sup>2+</sup>, кинетическую модель в двухступенчатом реакторе идеального вытеснения можно представить следующим образом:

Для первого реактора:

$$\begin{aligned}
 \frac{dA_{C_2H_6}}{dV_{кат}^1} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} \frac{k_3^2}{4k_2} \left\{ - \left( \sqrt{\frac{k_2P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right) + \right. \\
 &\left. + \sqrt{\left( \sqrt{\frac{k_2P_{CH_4}}{k_1P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_2P_{CH_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4\frac{k_2}{k_3}} \right\};
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dA_{C_2H_4}}{dV^1} &= \frac{1}{n_{CH_4}^0} \times \\
 &\times \left( 3k_6P_{C_2H_6} \left( 1 - \frac{0.33}{1 + k_8/k_9} \right) + \frac{k_5P_{C_2H_6}(k_7/k_9)^{1/2}}{(1 + k_8/k_9)^{1/2}} \right);
 \end{aligned}$$

$$\frac{dA_{\text{CO}_2}}{dV_{\text{кат}}^{\text{I}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} \frac{2k_{12}K_1^*P_{\text{O}_2}K_2^*P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1^*P_{\text{O}_2} + K_2^*P_{\text{CH}_4})^2};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dV^{\text{I}}} = \frac{(A_{\text{C}_2\text{H}_6})_{V_{\text{кат}}^{\text{I}}} - A_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V^{\text{I}}}.$$

Для второго реактора:

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dV_{\text{кат}}^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} \frac{k_3^2}{4k_2} \left\{ - \left( \sqrt{\frac{k_2P_{\text{CH}_4}}{k_1P_{\text{O}_2}}} + \sqrt{\frac{k_2P_{\text{CH}_4}}{k_4}} + 1 \right) + \sqrt{\left( \sqrt{\frac{k_2P_{\text{CH}_4}}{k_1P_{\text{O}_2}}} + \sqrt{\frac{k_2P_{\text{CH}_4}}{k_4}} + 1 \right)^2 + 4 \frac{k_2}{k_3}} \right\};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dV^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} \times \left( 3k_6P_{\text{C}_2\text{H}_6} \left( 1 - \frac{0.33}{1 + k_8/k_9} \right) + \frac{k_5P_{\text{C}_2\text{H}_6}(k_7/k_9)^{1/2}}{(1 + k_8/k_9)^{1/2}} \right);$$

$$\frac{dA_{\text{CO}_2}}{dV_{\text{кат}}^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} \frac{2k_{12}K_1^*P_{\text{O}_2}K_2^*P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_1^*P_{\text{O}_2} + K_1^*P_{\text{CH}_4})^2};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_2}}{dV_{\text{кат}}^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} k_1P_{\text{O}_2} \frac{\left[ -1 + \sqrt{1 + 4 \left( \frac{k_1P_{\text{O}_2}}{k_{13}P_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{k_1P_{\text{O}_2}}{k_{14}} \right)} \right]}{2 \left( \frac{k_1P_{\text{O}_2}}{k_{13}P_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{k_1P_{\text{O}_2}}{k_{14}} \right)};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2}}{dV_{\text{кат}}^{\text{II}}} = \frac{1}{n_{\text{CH}_4}^0} k_{19}P_{\text{H}_2}^2 \left\{ 1 - \left( \frac{k_{15}P_{\text{CH}_4}}{k_1P_{\text{O}_2}} + \frac{k_{15}^2P_{\text{CH}_4}P_{\text{H}_2}^2}{k_1P_{\text{O}_2}k_{17}K^*} + K^* \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2} + \frac{k_{15}^2P_{\text{CH}_4}^2}{k_1P_{\text{O}_2}k_{17}P_{\text{C}_2\text{H}_2}} + \frac{k_{17}P_{\text{C}_2\text{H}_2}}{k_{18}} \right) \right\};$$

$$\frac{dA_{\text{C}_2\text{H}_6}}{dV^{\text{II}}} = \frac{(A_{\text{C}_2\text{H}_6})_{V_{\text{кат}}^{\text{II}}} - A_{\text{C}_2\text{H}_4}}{V^{\text{II}}},$$

где  $A_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ,  $A_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ,  $A_{\text{CO}_2}$ ,  $A_{\text{C}_2\text{H}_2}$ ,  $A_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2}$  – выходы продуктов реакции, %;  $n_{\text{CH}_4}^0$ ,  $n_{\text{O}_2}^0$  – начальные молярные скорости метана и кислорода соответственно, моль/с;  $P_i$  – парциальные давления соответствующих индексу веществ, Па;  $V^{\text{I}}$ ,  $V^{\text{II}}$  – свободные объемы I и II реакторов,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{кат}}^{\text{I}}$ ,  $V_{\text{кат}}^{\text{II}}$  – объемы катализатора в I и II реакторах,  $\text{см}^3$ . Для расчета констант скоростей  $k_i$  и адсорбционных констант равновесия ( $K_i^*$ ) применялись аррениусовские зависимости:  $k_i = k_i^0 e^{-E_i/RT}$ ,  $K_i = K_i^0 e^{Q_i/RT}$ . Здесь  $E_i$ ,  $Q_i$  – энергия активации и теплота адсорбции  $i$ -й стадии.

С использованием брутто-стехиометрических уравнений, выходов продуктов реакции и исходных молярных количеств реагентов можно определить текущие молярные количества ингредиентов по следующим выражениям:

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{CH}_4} &= n_{\text{CH}_4}^0 [1 - (A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5)] \\ n_{\text{O}_2} &= (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} - n_{\text{CH}_4}^0 \left( \frac{A_1}{4} + 2A_3 + \frac{A_4}{2} + \frac{A_5}{2} \right) \\ n_{\text{C}_2\text{H}_6} &= \frac{A_1 n_{\text{CH}_4}^0}{2} \\ n_{\text{C}_2\text{H}_4} &= \frac{A_2 n_{\text{CH}_4}^0}{2} \\ n_{\text{CO}_2} &= A_3 n_{\text{CH}_4}^0 \\ n_{\text{C}_2\text{H}_2} &= \frac{A_4 n_{\text{CH}_4}^0}{2} \\ n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2} &= \frac{A_5 n_{\text{CH}_4}^0}{2} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= n_{\text{CH}_4}^0 \left( \frac{A_1}{2} + 2A_3 + \frac{A_4}{2} \right) \\ n_{\text{H}_2} &= n_{\text{CH}_4}^0 \frac{A_2}{2} \end{aligned} \right\}.$$

Здесь  $A_1$ – $A_5$  – выходы продуктов реакции: этана, этилена, диоксида углерода, ацетилена и 1,4-бутандиола соответственно, %.

Тогда общая объемная скорость, подаваемая в систему реакторных элементов, и парциальные давления каждого  $i$ -го компонента составят:

$$\begin{aligned} \sum n_i &= n_{\text{CH}_4} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{C}_2\text{H}_6} + n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{CO}_2} + \\ &+ n_{\text{H}_2} + n_{\text{C}_2\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2} = \\ &= (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} + n_{\text{CH}_4}^0 (1 - 0.25A_1 - 0.5A_4 - A_5), \end{aligned}$$

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P = \frac{n_i P}{(n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} + n_{\text{CH}_4}^0 (1 - 0.25A_1 - 0.5A_4 - A_5)}.$$

Учитывая, что общее давление в системе ( $P$ ) равно одной атмосфере, получим:

$$P_i = n_i / [(n_{\text{O}_2}^0)^{\text{I}} + (n_{\text{O}_2}^0)^{\text{II}} + n_{\text{CH}_4}^0 (1 - 0.25A_1 - 0.5A_4 - A_5)].$$

Кинетику реакции исследовали в интервале температур: для реактора первой ступени  $T^{\text{I}} = 670$ – $820^\circ\text{C}$ , второй ступени  $T^{\text{II}} = 600$ – $700^\circ\text{C}$ , объемных скоростях  $16\,000$ – $26\,000\ \text{ч}^{-1}$  и молярных соотношениях реагентов  $[\text{CH}_4(0.312\text{--}0.536)] : [(\text{O}_2)^{\text{I}}(0.178\text{--}0.312)] : [(\text{O}_2)^{\text{II}}(0.116\text{--}0.267)]$  при условиях, обеспечивающих протекание реакции в кинетической области. Результаты экспериментального

**Таблица 2.** Результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол

№	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$V, \text{ч}^{-1}$	$X, \%$	Выход ( $A, \%$ )		
					1,4-Бутандиола	Ацетилена	Этилена
1	770	600	19000	80.2	23.1	4.4	2.3
2	670	650	19000	63.3	15.9	2.9	1.5
3	750	650	19000	64.2	17.3	4.4	2.8
4	800	650	19000	72.8	22.3	5.9	3.9
5	800	700	25200	59.4	14.9	3.4	3.0
6	815	630	19000	68,3	19,8	4,8	2,7
7	800	630	18000	76.1	24.1	1.4	0.8
8	800	610	19000	77.5	20.5	2.2	1.1
9	750	600	16000	69.0	16.3	3.3	1.8
10	750	600	18000	76.1	20.3	4.1	2.1
11	730	600	20000	70.4	19.5	1.7	0.8
12	800	700	12600	62.4	15.4	1.3	0.9

Обозначения:  $V$  – объемная скорость.

исследования кинетических закономерностей протекания реакции представлены в табл. 2.

**Таблица 3.** Численные значения констант кинетической модели реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол

$\ln k_i^0, \ln K_i^0$	$E_i, Q_i, \text{ккал/моль}$	
$\ln k_1^0$	16.79	
$\ln k_2^0$	22.24	
$\ln k_3^0$	43.08	
$\ln k_4^0$	3.48	
$\ln k_5^0$	12.08	
$\ln k_6^0$	-16.43	
$\ln k_7^0$	38.93	
$\ln k_8^0$	-9.25	
$\ln k_9^0$	1.77	
$\ln K_1^0$	14.16	
$\ln K_2^0$	15.03	
$\ln k_{12}^0$	2.99	
$\ln k_{13}^0$	1.748	
$\ln k_{14}^0$	20.68	
$\ln k_{15}^0$	18.53	
$\ln k_{16}^0$	15.64	
$\ln k_{17}^0$	11.81	
$\ln k_{18}^0$	18.52	
$\ln k_{19}^0$	14.83	
	$E_1$	6.62
	$E_2$	30.34
	$E_3$	26.16
	$E_4$	16.28
	$E_5$	14.49
	$E_6$	4.47
	$E_7$	61.96
	$E_8$	0.47
	$E_9$	0.59
	$Q_1$	3.67
	$Q_2$	3.02
	$E_{12}$	11.58
	$E_{13}$	4.83
	$E_{14}$	5.80
	$E_{15}$	9.51
	$E_{16}$	5.72
	$E_{17}$	3.83
	$E_{18}$	4.91
	$E_{19}$	5.14

Расчет предэкспоненциальных множителей констант скоростей, значений энергий активации и теплот адсорбции кинетической модели проведен методами “скользящего допуска” и Пауэля с использованием программной системы “Поиск” [14], где целевая функция имела вид:

$$F = \min \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left( \frac{A_{ij}^{\text{экс}} - A_{ij}^{\text{рас}}}{A_{ij}^{\text{экс}}} \right)^2,$$

где  $A_{ij}^{\text{экс}}$ ,  $A_{ij}^{\text{рас}}$  – экспериментальные и расчетные значения выходов  $j$ -го компонента в  $i$ -м опыте,  $m$  – число экспериментов,  $n$  – число компонентов.

Численные значения параметров кинетической модели представлены в табл. 3. При этих численных значениях кинетических параметров относительная погрешность экспериментальных и расчетных данных не превышает 6%. Это свидетельствует о том, что разработанная кинетическая модель реакции окислительного превращения метана в 1,4-бутандиол достаточно хорошо описывает экспериментальные данные.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каверин В.В. // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 3 (ч. 2). С. 85.
2. Балов А., Станишевский М. // Хим. журн. 2011. № 9. С. 46.
3. Перспективы мирового спроса на 1,4-бутандиол: отрасл. обзор // АКПР, Сер. Химия и нефтепереработка. М., 2009. 32 с.

4. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Изд. Химия, 1981. С. 453.
5. *Платэ Н.А., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие. М.: Наука, МАИК – Наука/Интерпериодика, 2002. 696 с.
6. *Каверин В.В.* // Успехи современного естествознания. 2013. № 5. С. 125.
7. Патент США № SU 7,279,606 B1, 09.10.2007.
8. Патент США № SU 7,612,241 B1, 03.11.2009.
9. Патент США № SU 7,790,932 B1, 09.10.2010.
10. Патент. Способ получения 1,4-бутандиола. № а 2015 0106, I 20170005, 23.02.2017.
11. *Жоров Ю.М.* Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1973. 216 с.
12. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. М.: МГУ, 1961. 552 с.
13. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Академия Наук СССР, 1958. 688 с.
14. *Шахтактинский Т.Н., Бахманов М.Ф., Келбалиев Г.И.* Методы оптимизации процессов химической технологии с программами для ЭВМ. Издательство “Элм”, Баку, 1985, 260 с.

---

---

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

---

---

УДК 544.473+544.227

**СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАННАТА МАГНИЯ  
В РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА**© 2022 г. Т. В. Богдан<sup>a,b,\*</sup>, А. Е. Коклин<sup>a</sup>, Н. В. Машенко<sup>a</sup>, В. И. Богдан<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Россия<sup>b</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991, Россия

\*e-mail: chemist2014@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.03.2022 г.

После доработки 17.03.2022 г.

Принята к публикации 18.03.2022 г.

В реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях (при 400°C и давлении 12.0 МПа) исследованы катализаторы MgSnO<sub>3</sub>-450 и MgSnO<sub>3</sub>-750 различной морфологии, синтезированные прокаливанием гидроксиданната магния MgSn(OH)<sub>6</sub> при 450 и 750°C, соответственно. Структура катализаторов охарактеризована методами РФА, СЭМ, ПЭМ, ДСК, БЭТ. Рентгеноаморфный образец MgSnO<sub>3</sub>-450 обладает высокой активностью (0.42 моль ч<sup>-1</sup> г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>) в реакции и селективностью по изомерным формам (40%). Катализатор MgSnO<sub>3</sub>-750, с более высокой степенью кристалличности, обладает меньшей активностью (0.33 моль ч<sup>-1</sup> г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>) и высокой селективностью по изомерным окисям мезитила (до 70%). Сопоставляя данные о фазовом составе катализаторов с результатами реакции, можно предположить, что фазой, ответственной за селективную конденсацию двух молекул ацетона в окись мезитила на катализаторе MgSnO<sub>3</sub>-750, является ортостаннат магния Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. А формирование фазы метастанната магния MgSnO<sub>3</sub> в рентгеноаморфном катализаторе MgSnO<sub>3</sub>-450 способствует образованию формонов – продуктов конденсации трех молекул ацетона. Обнаружено, что в ходе реакции конденсации ацетона в сверхкритических условиях происходит перестройка структуры катализатора MgSnO<sub>3</sub>-450.

*Ключевые слова:* альдольная конденсация ацетона, метастаннат магния MgSnO<sub>3</sub>, ортостаннат магния Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, структура поверхности, ДСК, ПЭМ, БЭТ

DOI: 10.31857/S0044453722110048

Реакцию альдольно-кетоновой конденсации ацетона используют для синтеза таких важных химических продуктов, как окисей мезитила, изоформонов и других (рис. 1). В качестве катализаторов конденсации ацетона предлагаются оксиды щелочноземельных металлов и магния, смешанные оксиды Mg–Al и Mg–Zr [1, 2]. Основная проблема использования таких катализаторов – это образование продуктов уплотнения в ходе реакции, приводящее к их дезактивации. Большие успехи в преодолении проблемы дезактивации гетерогенных катализаторов были достигнуты путем проведения реакций в сверхкритических условиях [3–5].

В настоящей работе показано, что использование станната магния MgSnO<sub>3</sub>, обладающего основными свойствами, в качестве гетерогенного катализатора альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритическом состоянии реагента позволяет преодолеть проблему закоксо-

выпания поверхности катализатора и получать ценные химические продукты с высокой селективностью. Другой важный аспект настоящей работы связан с изучением фазового состава используемого катализатора. Методам синтеза станнатов щелочноземельных металлов и магния и чистоте их фазового состава в последнее время в литературе уделяется много внимания – в связи с их уникальными электрическими, оптическими и фотокаталитическими свойствами [6–12]. Кроме того, композитные материалы на основе станнатов могут применяться при производстве электронной керамики, ферроэлектриков, газовых и жидкостных датчиков, а также в качестве анодных материалов для Li-ионных батарей [6–8].

Станнат магния MgSnO<sub>3</sub> обычно получают прокаливанием предшественника: гидроксиданната магния MgSn(OH)<sub>6</sub>, – при температурах до 700°C. Образующаяся кристаллическая модифи-

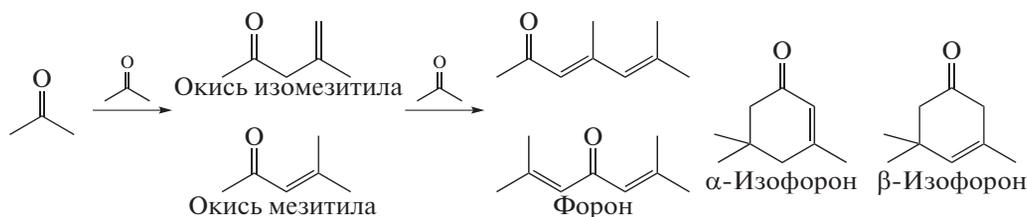


Рис. 1. Схема реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона с образованием продуктов димеризации и тримеризации ацетона.

кация  $\text{MgSnO}_3$  имеет centrosymmetric пространственную группу  $R\bar{3}$ . Прокаливание при более высоких температурах приводит к разложению  $\text{MgSnO}_3$  на  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  и  $\text{SnO}_2$ . В зависимости от условий синтеза получают моно- или полифазные образцы с разной морфологией и размером частиц, состоящие из  $\text{MgSnO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{SnO}_2$  и исходного  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  [9–11]. Простой и эффективный метод синтеза частиц  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgSnO}_3$  и  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  с регулируемыми размерами зерен в диапазоне от 3 до 44 нм и высоким выходом был предложен в работе [10]. Синтез осуществляли из водных хлоридов олова и магния. Разные по размеру частицы получали варьированием температуры отжига (от 200 до 1000°C) и соотношения Sn : Mg в исходных соединениях. В работе [11] образцы  $\text{MgSnO}_3$  были синтезированы методом совместного осаждения в присутствии бис(2-этилгексилсульфосукцината натрия) и поверхностно-активного вещества. При прокаливании образцов при 800°C был получен однофазный катализатор, а при повышении температуры до 1200°C метастаннат  $\text{MgSnO}_3$  разлагался с образованием фазы ортостанната  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  и оксида олова  $\text{SnO}_2$ . Было установлено, что на размер частиц станната магния влияют время и температура прокалывания, а также концентрация поверхностно-активного вещества.

Большой интерес вызывает получение полярной кристаллической модификации станната магния  $\text{MgSnO}_3$  с пространственной группой  $R3c$ , поскольку уникальные электрические и оптические свойства проявляются именно в полярном кристаллическом классе. Сообщается о получении кристаллической пленки  $\text{MgSnO}_3$  с пространственной группой  $R3c$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии [12].

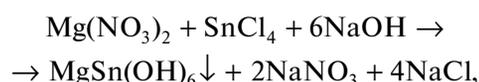
Таким образом, от способа синтеза  $\text{MgSnO}_3$  зависит фазовый и химический состав получаемых образцов, их морфология, и, как следствие, функциональные свойства. В настоящей работе станнат магния был синтезирован прокалыванием  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  при двух температурах: 450 и 750°C (далее эти образцы обозначены как  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750 соответственно), и был использован

как катализатор в реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона. Было обнаружено, что каталитические свойства  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750 отличаются. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование структуры катализаторов методами БЭТ, РФА, СЭМ, ПЭМ, и ДСК до и после реакции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализатора

Катализатор  $\text{MgSnO}_3$  был приготовлен в две стадии согласно уравнениям:



На первой стадии к водному раствору солей  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (эквимольное количество солей олова и кальция) с общей концентрацией 1.1 М медленно прикапывали 3.4 М раствор  $\text{NaOH}$  при интенсивном перемешивании при комнатной температуре. Полученный осадок перемешивали в течение 60 мин и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Затем осадок 3 раза промывали ресуспендированием в большом количестве дистиллированной воды. Через 24 ч полученный осадок  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  сушили на воздухе при 120°C в течение 8 ч.

На второй стадии для получения метастанната кальция образец  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  прокалывали на воздухе в течение 4 ч при температурах 450 и 750°C.

### Каталитический эксперимент

Реакцию конденсации ацетона (“х.ч.”, очищенный перегонкой) проводили в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали при температуре 400°C и давлении 12.0 МПа. Катализатор массой 0.20 г помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Скорость подачи ацетона составляла 0.20 мл мин<sup>-1</sup>, что соответствует массовой объемной скорости ( $V_W$ ) 47 г ч<sup>-1</sup> г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>. Нагрев реактора

**Таблица 1.** Результаты анализа продуктов конденсации ацетона на катализаторах  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750 при 400°C и 12.0 МПа, время реакции – 180 мин

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %		
		окись изомезитила/окись мезитила (суммарная)	форон/ $\alpha$ -изофорон/ $\beta$ -изофорон (суммарная)	другие
$\text{MgSnO}_3$ -450	51	8/20 (28)	1/37/3 (41)	31
$\text{MgSnO}_3$ -750	40	13/55 (68)	2/1/15 (18)	14

осуществляли в токе ацетона. Продукты реакции собирали в ловушке (пробы отбирали каждые 30 мин), и далее анализировали на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл-5000 с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS. Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии.

#### *Физико-химический анализ катализатора*

Анализ образцов  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750 методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Измерения проводили при режиме линейного нагрева от 40 до 1200°C со скоростью 10 К/мин.

Рентгенофазовый анализ  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750 был выполнен на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, скорость вращения гониометра 2 К/мин, диапазон съемки по  $2\theta$  от 10 до 60 град.

Микрофотографии поверхности образцов  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750 изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2–30 кВ и рабочем расстоянии 4–9 мм.

Текстурные характеристики образцов исследовали с помощью низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на анализаторе газовой сорбции Autosorb iQ (Quantachrome inst., США). Предварительно образцы подвергались дегазации в среде вакуума при 50 Торр в течение 4 часов при температуре 300°C. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ. Общий объем пор рассчитывали из количества газообразного азота, адсорбированного при относительном давлении, близком к единице. Средний размер пор определяли из соотношения объема пор и площади их поверхности.

Микроструктуру поверхности катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL-2100F (Japan) в режимах светлого и темного поля при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Идентификация фазового состава поверхности осуществлялась путем анализа дифракционной картины и сопоставления экспериментальных межплоскостных расстояний со справочными кристаллографическими данными [13].

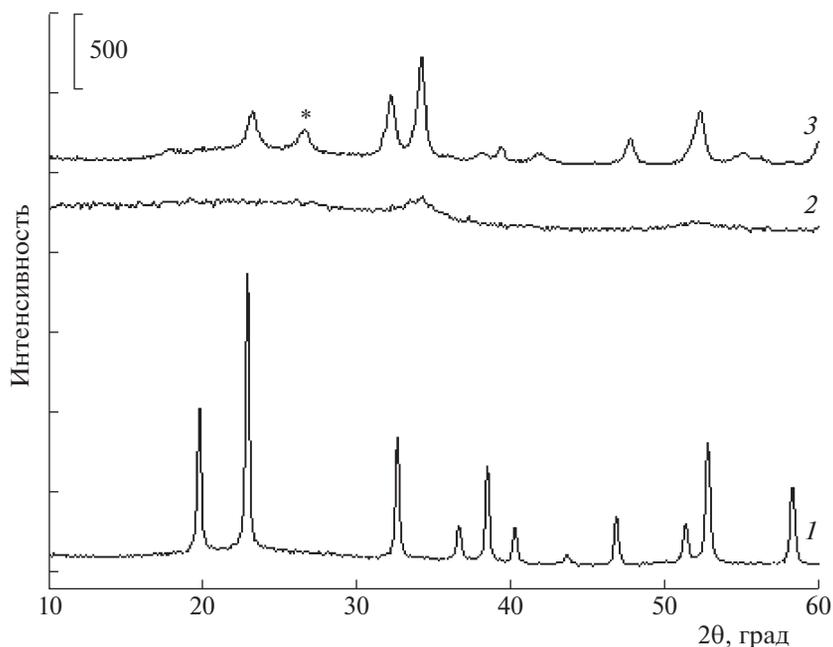
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### *Результаты каталитического эксперимента*

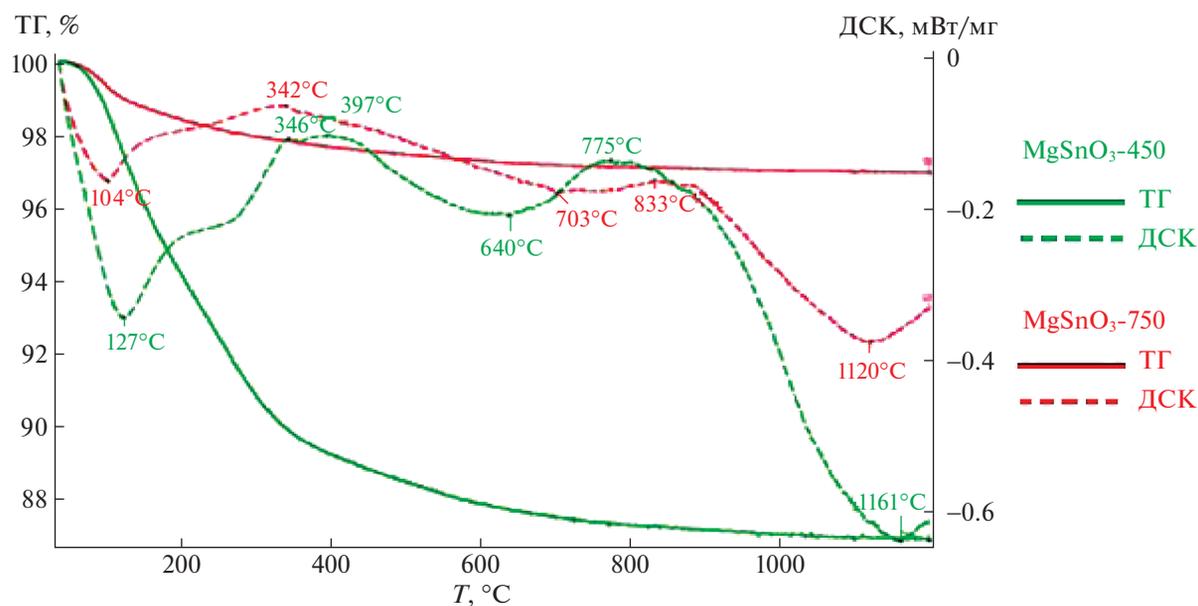
Каталитический эксперимент был проведен при 400°C и давлении 12.0 МПа. Данные по конверсии ацетона и селективности образования основных продуктов альдольно-кетоновой конденсации ацетона на катализаторах  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750 приведены в табл. 1. Показано, что катализатор  $\text{MgSnO}_3$ -450 проявляет большую активность в условиях реакции, но при этом меньшую селективность. При меньшей активности образец  $\text{MgSnO}_3$ -750 показывает высокую селективность по окиси мезитила и изомезитила. Для интерпретации экспериментальных данных проведен анализ структуры катализаторов.

#### *Данные исследований катализатора станната магния физико-химическими методами*

*Образцы до реакции.* Данные РФА исходного гидроксидстанната магния  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  и метастанната магния  $\text{MgSnO}_3$ , прокаленного при 450 и 750°C, приведены на рис. 2. Исходный  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  является кристаллическим. Образец  $\text{MgSnO}_3$ -450 является рентгенаморфным. В образце  $\text{MgSnO}_3$ -750 присутствует кристаллическая фаза, максимумы на дифрактограмме соотносятся с метастаннатом магния  $\text{MgSnO}_3$  ромбоэдрической сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}$  (PDF 00-030-0798). Кроме того, в образце  $\text{MgSnO}_3$ -750 присутствует фаза  $\text{SnO}_2$ , что указывает на протекание реакции в ходе приготовления катализатора:  $2\text{MgSnO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Mg}_2\text{SnO}_4$ . Хотя рефлексы от фазы  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  на дифрактограмме образца  $\text{MgSnO}_3$ -750 не представлены, уширение линий указывает, что образец содержит аморфную фазу и, возможно, другой структуры, чем  $\text{MgSnO}_3$ .



**Рис. 2.** Рентгенограмма образцов: 1 –  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ , 2 –  $\text{MgSnO}_3\text{-450}$  и 3 –  $\text{MgSnO}_3\text{-750}$ . Для образца 3: \* –  $\text{SnO}_2$ , все остальные рефлексы –  $\text{MgSnO}_3$ .



**Рис. 3.** Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии для образцов  $\text{MgSnO}_3\text{-450}$  (зеленый) и  $\text{MgSnO}_3\text{-750}$  (красный).

Образцы  $\text{MgSnO}_3\text{-450}$  и  $\text{MgSnO}_3\text{-750}$  до реакции были проанализированы методами ДСК и ТГ (рис. 3). В их поведении есть сходство: первый минимум соответствующий испарению остаточной воды ( $104^\circ\text{C}$  для  $\text{MgSnO}_3\text{-750}$  и  $127^\circ\text{C}$  для  $\text{MgSnO}_3\text{-450}$ ); максимумы в области  $342\text{--}346^\circ\text{C}$  и

$775\text{--}832^\circ\text{C}$ , пик окончания кристаллизации при  $1120\text{--}1160^\circ\text{C}$ . Разница в поведении образцов  $\text{MgSnO}_3\text{-750}$  и  $\text{MgSnO}_3\text{-450}$  заметна на кривой термогравиметрии: если для  $\text{MgSnO}_3\text{-750}$  потеря массы на протяжении нагрева составляет 6%, то для  $\text{MgSnO}_3\text{-450}$  – 16%. Эти данные говорят о

присутствии фазы исходного гидроксидстанната магния в образцах.

В работе [11] было показано, что при синтезе станната магния до 800°C образуется устойчивая фаза метастанната магния  $\text{MgSnO}_3$ , которая в интервале 1000–1200°C переходит в фазу ортостанната  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ . Таким образом, можно сделать вывод, что образование фазы метастанната магния  $\text{MgSnO}_3$  начинается при 342–346°C, а его распад на  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  и  $\text{SnO}_2$  происходит в интервале 640–830°C. Сопоставляя кривые ДСК для  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750, видно, что пики в интервале 342–346°C и 775–832°C более выражены для образца  $\text{MgSnO}_3$ -450. Следовательно, можно сделать вывод, что в приготовленном образце  $\text{MgSnO}_3$ -750 фазы метастанната  $\text{MgSnO}_3$  и ортостанната  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  уже образовались в процессе прокаливания.

Таким образом, на основе данных РФА (см. рис. 2) и ТГ-ДСК мы можем заключить, что образец  $\text{MgSnO}_3$ -750 представляет собой метастаннат  $\text{MgSnO}_3$  с примесями фазы  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ . А образец  $\text{MgSnO}_3$ -450 представляет собой аморфную фазу метастанната магния  $\text{MgSnO}_3$ .

Для катализаторов  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750 были получены СЭМ-изображения (рис. 4). Катализатор представляет собой мелкозернистый образец со средним линейным размером зерна порядка 50 нм, при этом поверхность образца  $\text{MgSnO}_3$ -450 более развита и дефектна по сравнению с  $\text{MgSnO}_3$ -750.

Площадь поверхности катализаторов и размеры пор образцов представлены в табл. 2. Получено, что рентгенаморфный катализатор  $\text{MgSnO}_3$ -450 имеет площадь поверхности в 4 раза больше, чем  $\text{MgSnO}_3$ -750, которые имеют большую степень кристалличности. Общий объем пор для  $\text{MgSnO}_3$ -450 на 25% превышает значение для  $\text{MgSnO}_3$ -750. При этом средний размер пор в случае рентгенаморфного катализатора меньше, чем для обладающего кристаллической поверхностью  $\text{MgSnO}_3$ -750. Сопоставляя полученные данные с результатами каталитической реакции, мы видим, что большая площадь поверхности и объем пор для  $\text{MgSnO}_3$ -450 обеспечивают более высокую степень конверсии, тогда как кристаллическая поверхность катализатора  $\text{MgSnO}_3$ -750 обеспечивает более высокую селективность по изомерным окислям мезитила.

Несмотря на то, что, по данным РФА, образец  $\text{MgSnO}_3$ -450 является рентгенаморфной фазой, на микрофотографиях поверхности, полученных методом ПЭМ высокого разрешения, можно увидеть отдельные микрокристаллические области (рис. 5). Межплоскостные расстояния, определенные из дифракционной картины отдельных

**Таблица 2.** Текстуальные характеристики катализаторов: площадь поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$ ), общий объем пор ( $V_{\text{общ}}$ ) и средний размер пор ( $D_{\text{ср}}$ )

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$ (м <sup>2</sup> /г)	$V_{\text{общ}}$ (см <sup>3</sup> /г)	$D_{\text{ср}}$ (нм)
$\text{MgSnO}_3$ -450	158	0.405	10
$\text{MgSnO}_3$ -750	39	0.331	34

фрагментов поверхности, соответствуют наиболее интенсивным отражениям для  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  (PDF 01-074-0366,  $Pn-3m$ ,  $d_{002} = 0.389$  нм) и метастанната магния  $\text{MgSnO}_3$  (PDF 00-030-0798,  $R-3m$ ,  $d_{110} = 0.262$  нм).

В отличие от образца  $\text{MgSnO}_3$ -450 образец  $\text{MgSnO}_3$ -750 содержит протяженные кристаллические области на поверхности катализатора (рис. 6). Кристаллиты столбчатой формы соответствуют метастаннату магния  $\text{MgSnO}_3$ . Анализ дифракционной картины поверхности указывает также на присутствие фаз  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  (PDF 01-074-2152,  $Fd-3m$ ) и  $\text{SnO}_2$  (PDF 00-041-1445,  $P4_2/mnm$ ).

*Образцы после реакции.* Был проведен анализ структуры катализатора  $\text{MgSnO}_3$ -450 после проведения реакции альдольно-кетоновой конденсации, которую проводили в течение пяти часов при температуре 400°C. Данные ДСК приведены на рис. 7.

Принципиальное отличие данных ДСК до и после реакции для  $\text{MgSnO}_3$ -450 — это наличие пика при 455–458°C. Появление этого пика сопровождается потерей массы на 14% и соответствует удалению с поверхности катализатора летучих продуктов уплотнения. Первый пик при 103°C соответствует потере воды. Пик при 678°C, соответствующий переходу  $\text{MgSnO}_3$  в  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  и  $\text{SnO}_2$ , выражен слабо, что позволяет предположить образование фазы  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  уже в ходе протекания реакции. Уширенный пик при температурах 1117–1168°C отвечает завершению кристаллизации образца.

Структура и фазовый состав катализаторов  $\text{MgSnO}_3$ -450 и  $\text{MgSnO}_3$ -750 после реакции изучали методом ПЭМ, микрофотографии поверхности приведены на рис. 8. На фотографиях заметны темные области, отвечающие продуктам уплотнения на поверхности катализаторов. Для  $\text{MgSnO}_3$ -450 после реакции получено, что поверхность катализатора стала кристаллической, в отличие от образца до реакции. Можно отметить, что в случае  $\text{MgSnO}_3$ -450 кристаллиты имеют столбчатую форму, а в случае  $\text{MgSnO}_3$ -750 — изометрические. Путем анализа дифракционной картины и сопоставления экспериментальных и справочных межплоскостных расстояний установлено, что имеются кристаллиты  $\text{MgSnO}_3$ ,

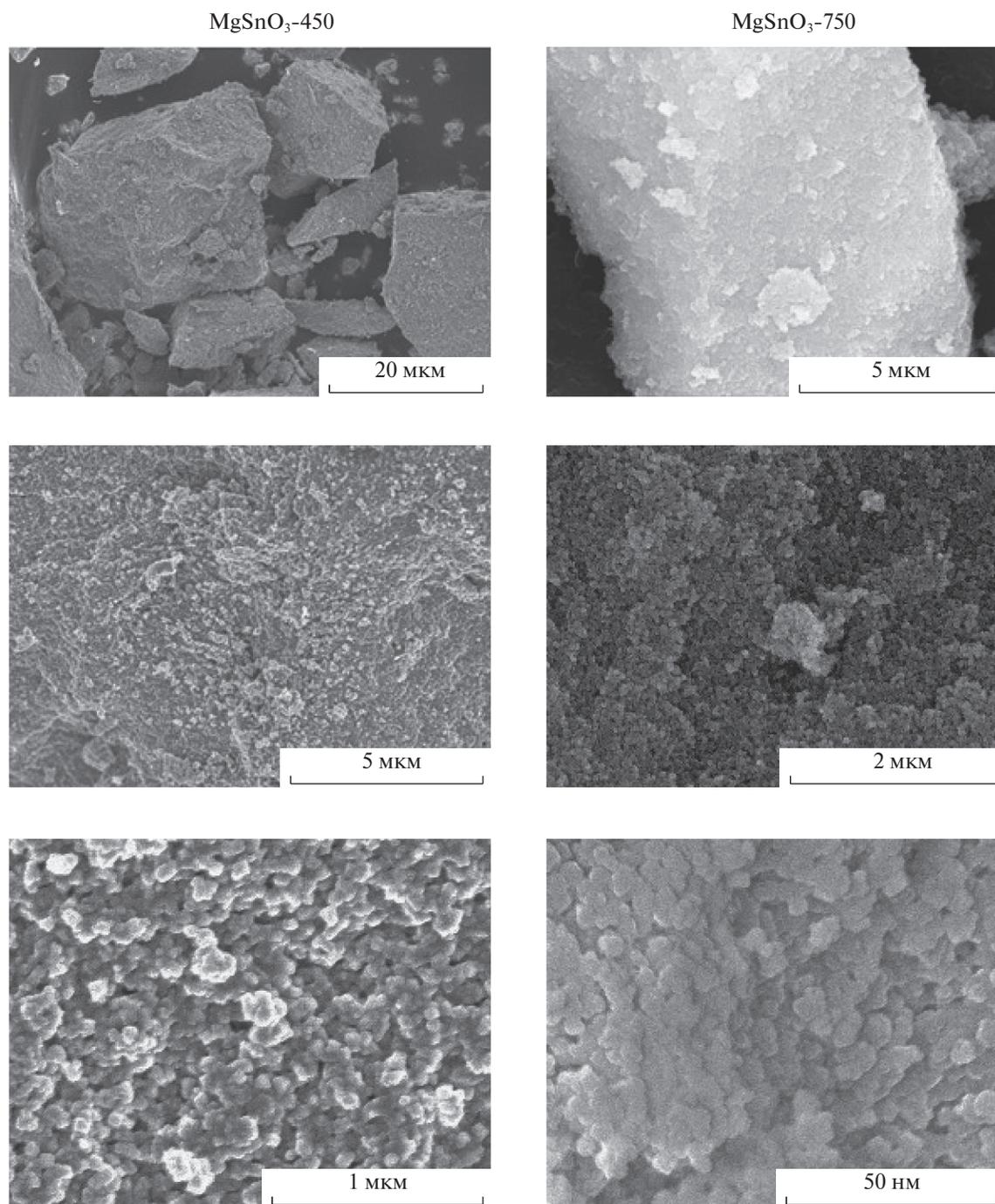


Рис. 4. СЭМ-изображения MgSnO<sub>3</sub>-450 (слева) и MgSnO<sub>3</sub>-750 (справа).

SnO<sub>2</sub> и MgSn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При этом в образце MgSnO<sub>3</sub>-450 больше представлена фаза MgSnO<sub>3</sub>, а в образце MgSnO<sub>3</sub>-750 – фазы SnO<sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>.

Таким образом, прокаливанием гидроксид-станиата магния при 450 и 750°C получены образцы станиата магния MgSnO<sub>3</sub>-450 и MgSnO<sub>3</sub>-750, соответственно, – гетерогенного катализатора, обладающего основными свойствами. Катализа-

торы MgSnO<sub>3</sub>-450 и MgSnO<sub>3</sub>-750 исследованы в реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона при 400°C и давлении 12.0 МПа. Рентгеноаморфный образец MgSnO<sub>3</sub>-450 обладает большей активностью и при этом невысокой селективностью: происходит образование продуктов димеризации ацетона (изомерных окисей мезитила) до 30%, а также продуктов тримеризации

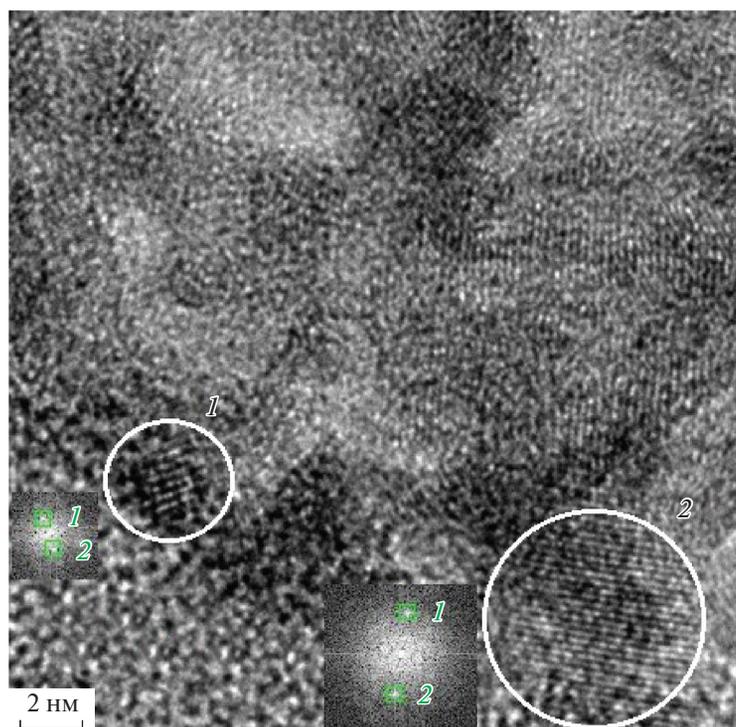


Рис. 5. Микрофотография поверхности  $\text{MgSnO}_3$ -450 до реакции и дифракционная картина для областей 1 и 2. По межплоскостным расстояниям область 1 отвечает  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ , область 2 –  $\text{MgSnO}_3$ .

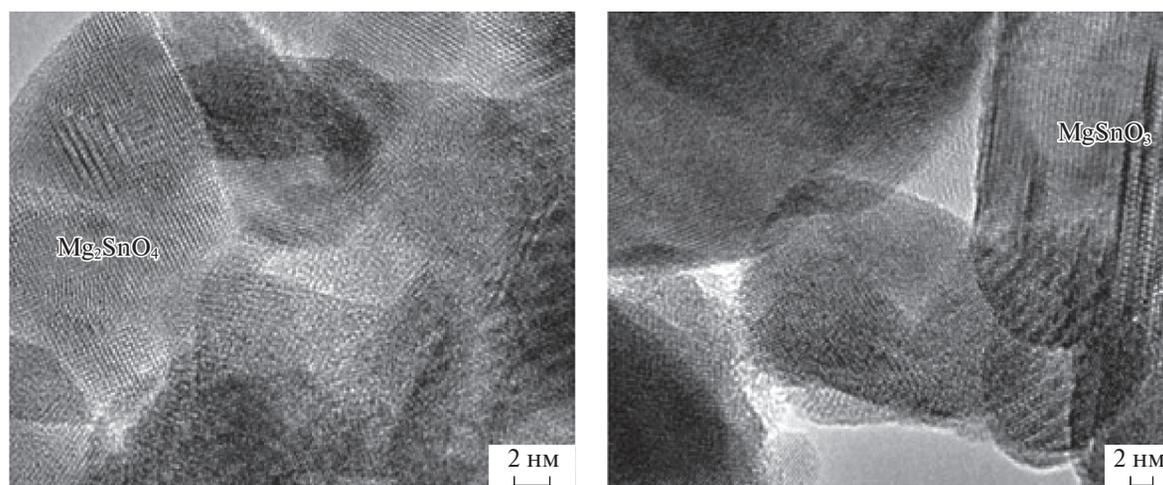


Рис. 6. Микрофотографии поверхности катализатора  $\text{MgSnO}_3$ -750 до реакции.

(форон, изофороны), и иных продуктов конденсации ацетона. Имеющий более высокую степень кристалличности образец  $\text{MgSnO}_3$ -750 в реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона обладает меньшей активностью, по сравнению с  $\text{MgSnO}_3$ -450, но при этом более высокой селективностью: образуются в основном продукты

димеризации ацетона – изомерные окиси мезитила – до 70%. После реакции на катализаторе имеются продукты уплотнения.

До реакции фазовый состав поверхности катализатора  $\text{MgSnO}_3$ -450 представлен исходным гидроксидом  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$  и метастаннатом  $\text{MgSnO}_3$ , тогда как для  $\text{MgSnO}_3$ -750 на поверхно-

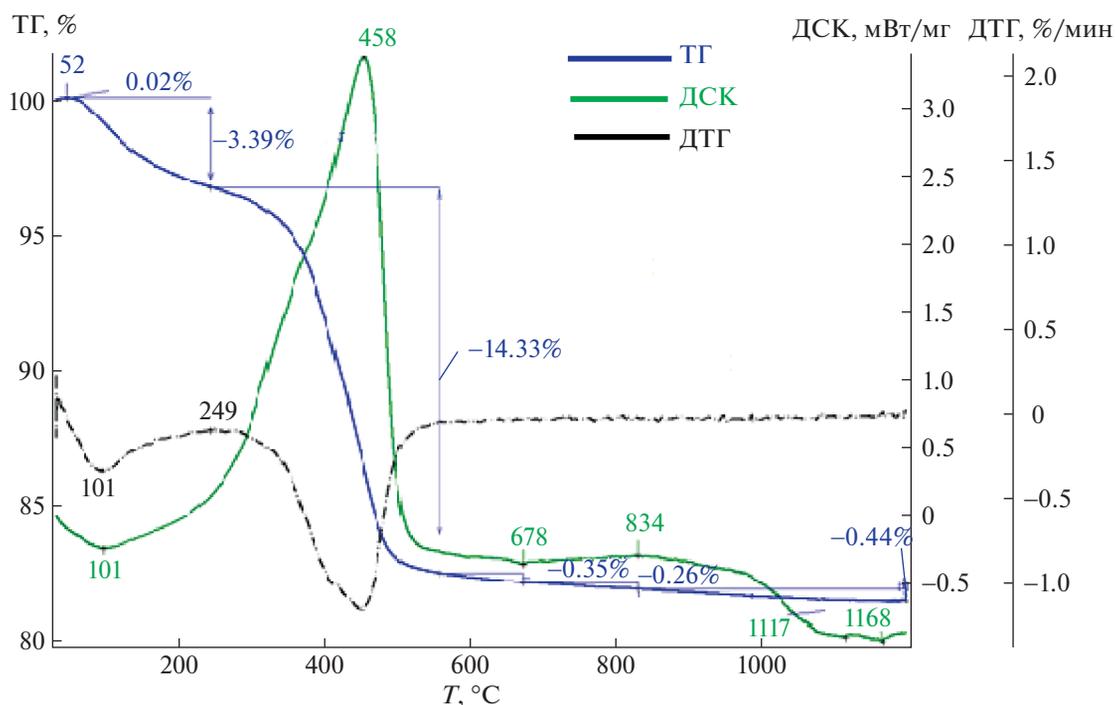


Рис. 7. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии для образца  $\text{MgSnO}_3$ -450 после реакции.

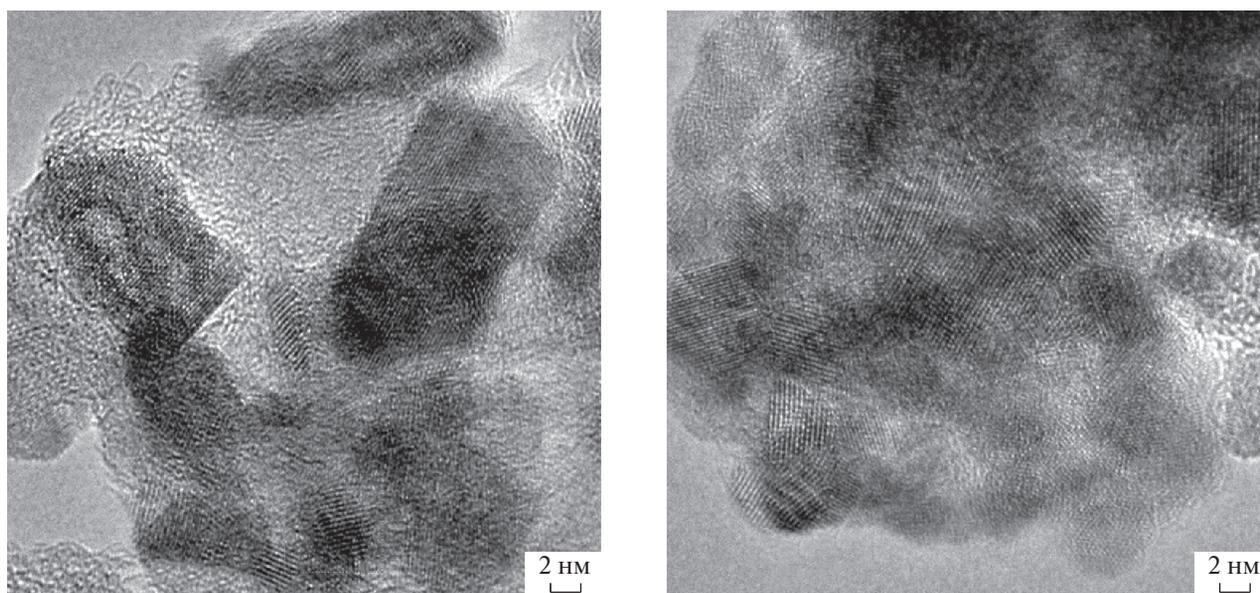


Рис. 8. Микрофотографии поверхности катализаторов  $\text{MgSnO}_3$ -450 (слева) и  $\text{MgSnO}_3$ -750 (справа) после реакции. Кристаллиты столбчатой формы –  $\text{MgSnO}_3$ , изометрические –  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ .

сти обнаружены, кроме  $\text{MgSnO}_3$ , фазы  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ , образующиеся в процессе приготовления катализатора. Рентгенаморфный до реакции  $\text{MgSnO}_3$ -450 ходе реакции становится кристаллическим, на поверхности обнаружены кристаллиты  $\text{MgSnO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ . Катализатор

$\text{MgSnO}_3$ -750 в ходе реакции претерпевает фазовую перестройку из-за реакции разложения:  $2\text{MgSnO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Mg}_2\text{SnO}_4$ .

Таким образом, в процессе реакции при  $400^\circ\text{C}$  на катализаторах  $\text{MgSnO}_3$  наблюдается образование кристаллической фазы ортостанната магния

Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Данная фаза по литературным данным получается синтезом при 1000–1200°C. Таким образом, процесс образования фазы Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> в ходе реакции происходит при значительно более низкой температуре (400°C). Как видно из данных ДСК, не наблюдается пиков, соответствующих фазовым переходам при температуре проведения реакции. Таким образом, можно предположить, что перестройка поверхности катализатора и образование новой фазы происходит в результате самой реакции.

Сопоставляя данные о фазовом составе катализаторов с данными о продуктах реакции, можно предположить, что фазой, ответственной за селективное образование окиси мезитила и ее изомерной формы, является ортостаннат магния Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. А присутствие рентгенаморфной фазы метастанната магния MgSnO<sub>3</sub> способствует образованию форонов и других продуктов конденсации. Также можно предположить, что начавшаяся в ходе реакции фазовая перестройка катализатора MgSnO<sub>3</sub>-450 завершится образованием преобладающей фазы ортостанната магния Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Следует заметить, что эффекты влияния структуры станнатов на их каталитические свойства в реакции конденсации ацетона мы также наблюдали для станната кальция [14].

Авторы благодарны С.В. Савилову и С.В. Максимова (химический факультет МГУ) за исследование образцов методами ТГ-ДСК и ПЭМ в центре коллективного пользования МГУ “Нанохимия и наноматериалы”, действующем в рамках Программы развития МГУ. Авторы признательны отделу структурных исследований Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) за исследование образцов методом СЭМ и Центру перспективных каталитических технологий ИОХ РАН за исследование текстурных характеристик образцов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ono Y.* // J. Catal. 2003. V. 216. № 1–2. P. 406. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00120-3)
2. *Hattori H.* // Appl. Catal. A.: Gen. 2001. V. 222. № 1–2. P. 247. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00839-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00839-0)
3. *Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2017. № 3. С. 488.
4. *Веицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В. и др.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2021. № 2. С. 57. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.007>
5. *Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С. и др.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337. <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
6. *Lu Z., Liu J., Tang Y., Li Y.* // Inorg. Chem. Commun. 2004. V. 7. № 6. P. 731. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.03.030>
7. *Huang F., Yuan Z., Zhan H. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 83. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.07.016>
8. *Aparnev A.I., Afonina L.I., Loginov A.V., Uvarov N.F.* // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 2. P. 212. <https://doi.org/10.1134/S1070427216020087>
9. *Pfaff G.* // Thermochim. Acta. 1994. V. 237. № 1. P. 83. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)85186-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)85186-7)
10. *Taherkhani A., Asghari A.T.* // Adv. Mater. Res. 2011. V. 403. P. 640. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.403-408.640>
11. *Rashad M.M., El-Shall H.* // Powder Technol. 2008. V. 183. № 2. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.07.019>
12. *Fujiwara K., Minato H., Shiogai J. et al.* // APL Mater. 2019. V. 7. P. 022505. <https://doi.org/10.1063/1.5054289>
13. ICDD (2018). The Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA.
14. *Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В. и др.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2022. №9, в печати.

---

---

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

---

---

УДК 547.22:66.094.17

**ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ 4-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛ-АЗОБЕНЗОЛА  
НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ  
И СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ****© 2022 г. О. В. Лефедова<sup>а,\*</sup>, А. А. Удальцов<sup>а</sup>, Д. В. Филиппов<sup>а</sup>,  
А. В. Белова<sup>а</sup>, А. Р. Латыпова<sup>а</sup>**<sup>а</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия**\*e-mail: physchem.606@yandex.ru*

Поступила в редакцию 06.10.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г.

Принята к публикации 15.10.2021 г.

Исследована гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле и нанесенных на уголь палладиевых катализаторах в водных растворах 2-пропанола различного состава. Разработаны подходы к селективному управлению стадийностью превращений замещенных нитроазобензолов, содержащих в молекуле две реакционные группы, в условиях гидрогенизации. Установлено, что скорость превращений промежуточных продуктов во многом определяется активацией нитро- и азогруппы и полнотой их восстановления в условиях гидрогенизации, поэтому проведено сравнение скорости гидрогенизации нитро- и азогрупп в индивидуальных соединениях и в 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензоле в водных растворах 2-пропанола различного состава на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах.

*Ключевые слова:* 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, скелетный никель, нанесенный палладиевый катализатор, норит, сибунит, константа скорости, селективность реакции

**DOI:** 10.31857/S0044453722110140

Вопросу гидрогенизации соединений с несколькими реакционно способными группами в литературе уделяется значительно меньше внимания, чем монозамещенным. Замещенные 2-нитро- и 4-нитроазобензолы, имеющие *o*- или *n*-сопряженные нитро- и азогруппы, представляют особый интерес. Во многом это связано с тем, что промежуточные продукты восстановления нитро- и азогрупп в замещенных 2-нитроазобензолах могут образовывать триазольный цикл [1, 2]. Скорость циклизации промежуточных продуктов будет определяться скоростью присоединения водорода по нитро- и/или азогруппам и степенью их восстановленности. Вопрос о том, какая группа ответственна за полноту циклизации, до сих пор остается невыясненным. Открыт вопрос и о причинах изменения селективности гидрогенизации 2-нитроазобензолов по отношению к соединениям, содержащим триазольный цикл, при использовании катализаторов, нанесенных на различные подложки. В связи с этим целесообразно сравнить скорости гидрогенизации нитро- и азогрупп в индивидуальных соединениях и провести сопоставление их активности в 4-нитроазобензоле, где циклизация промежуточных продуктов исключена.

Цель данной работы – изучение кинетики гидрогенизации 4-нитроанилина, азобензола и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты (0.01 М CH<sub>3</sub>COOH) и основания (0.01 М NaOH).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Контроль за изменением концентраций исходного соединения и продуктов гидрогенизации нитро- и азогрупп осуществляли с применением УФ-спектроскопии, тонкослойной и жидкостной хроматографии.

Тонкослойную хроматографию использовали для качественного экспресс-анализа состава реакционных сред. Анализ методом восходящей тонкослойной хроматографии проводили на пластинках “Sorbfill” с использованием в качестве элюента бинарной смеси толуол–этилацетат (7 : 3 об. %) и оксидов азота в качестве идентифицирующего агента. Для количественного определения концентраций 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4НАБ), продуктов его восстановления: 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола

(4ААБ), 4-нитроанилина (4НА), 4-крезола (ПК), 1,4-фенилендиамин (ФДА) в пробах гидрогенизата использовали жидкостную хроматографию. Анализ проводили на жидкостном хроматографе фирмы “Shimadzu LC-6A” с насадочной колонкой, спектрофотометрическим детектором с дейтериевыми и вольфрамовыми элементами для УФ- и видимой областей спектра в интервале длин волн 195–700 нм. В качестве неподвижной фазы использовали “Lichrosorb RP-18”, в качестве элюента – водные растворы ацетонитрила 70 мас. % – при анализе на 4НАБ и 4ААБ, 30 мас. % – при анализе на 4НА и аминов. Температура колонки – 303 К, длина волны детектора – 440 нм при анализе 4НАБ, 4ААБ и 300 нм – при анализе 4НА, ПК и ФДА. Общее количество анализируемых соединений в опыте было не ниже 98%, что позволяет делать объективные выводы о стадийности превращений соединений, надежности и объективности получаемых результатов.

Спектральные исследования проводили на спектрофотометре “CARY 50 scan UV-Visible Spectrophotometers” в УФ-области спектральной шкалы.

При использовании указанных методов анализа использовали рекомендованные стандартизированные методики, и встроенное программное обеспечение.

В качестве катализаторов использовали нанесенные на уголь палладиевые катализаторы: Pd/C<sub>АР-Д</sub>, Pd/C<sub>норит</sub>, Pd/C<sub>сибунит</sub>, предоставленные СО РАН, г. Новосибирск, а также скелетный никель (никель Реня) [3].

Для получения ряда характеристик гетерогенных катализаторов использовали метод сканирующей электронной микроскопии (микроскоп VEGA 3SBH, TESCAN, Чехия). Микроскоп оснащен системой двулучевой электронно-ионной микроскопии с катодом полевой эмиссии Шоттки и галлиевым жидкометаллическим ионным источником, энергодисперсионным анализатором EDS (EDAX, EDX), детектором вторичных электронов (STEM), а также уникальным DBS детектором и модулем торможения пучка электронов. Вакуум в рабочей камере составлял  $6 \times 10^{-9}$  Торр. Ошибка при проведении качественного и количественного анализа состава поверхности составляла от 3 до 10% в зависимости от природы элемента и его концентрации.

Элементный состав используемых катализаторов устанавливали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Элементный анализ CHNS/O образцов катализаторов выполняли методом сжигания при 1150°C в присутствии чистого кислорода с последующим восстановлением оксидов и разделением на хроматографической колонке. Определение элементов осуществляли на основе содержания в продуктах

сгорания CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Регистрацию сигнала каждого оксида проводили на детекторе теплопроводности. Расчет проводили с использованием программного комплекса “Vario Micro cube”.

Кинетические исследования проводили в статическом режиме, в закрытой системе при постоянных температуре и давлении водорода с интенсивным перемешиванием жидкой фазы (3200 об./мин) и непрерывной подачей водорода из газовых бюреток. Такая схема эксперимента позволяла определять наблюдаемые скорости реакции с высокой надежностью при исключении влияния внешнего массопереноса на скорость реакции.

Согласно полученным зависимостям поглощения водорода в ходе процесса, изменениям количеств исходных соединений, обработке кинетических кривых в линейных координатах различных порядков, данным материального баланса по продуктам реакции, сделан вывод о том, что при гидрогенизации 4НАБ присоединение водорода осуществляется как по нитро-, так и по азогруппам. Восстановление 4НА и промежуточных соединений протекало по гидрогенизационному механизму без накопления продуктов конденсации в объеме раствора [4].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что селективность жидкофазных каталитических процессов в равной степени может определяться как гетерогенной составляющей каталитической системы, так и составом растворителя [1, 2, 4, 5]. Изменение состава растворителя представляется наиболее простым и оперативным методом изменения свойств каталитической системы [6, 7]. Это связано с тем, что растворитель сольватирует молекулы исходных соединений и поверхность катализатора, влияет на растворимость водорода, может входить в состав активированных комплексов и пр.

На рис. 1 приведены зависимости объема поглощенного водорода от времени при гидрогенизации 4-нитроанилина (а) и азобензола (б) на нанесенных палладиевых катализаторах. В качестве основной кинетической характеристики использовали значение наблюдаемой константы скорости реакции, которую рассчитывали по данным волюмометрических измерений как тангенс угла наклона начального участка кинетической кривой к оси абсцисс с учетом растворимости водорода.

При гидрогенизации 4НА и АБ на палладиевых катализаторах в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава степень конверсии исходных соединений равна 100%. Активность катализаторов, отвечающая наблюдаемой скорости поглощения водорода, для 4НА и АБ изменяется

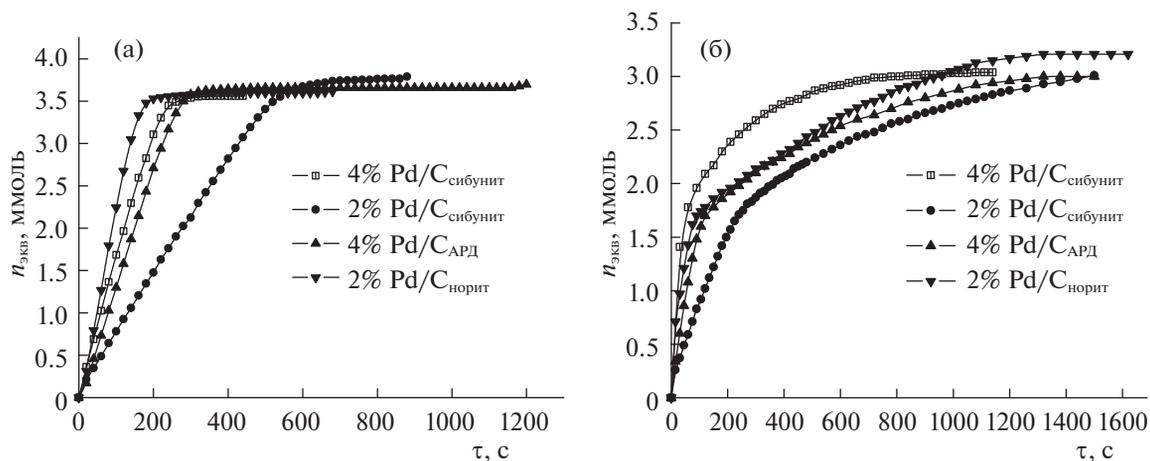


Рис. 1. Зависимости объема поглощенного водорода от времени при гидрогенизации 4-нитроанилина (а) и азобензола (б) на палладиевых катализаторах в водном растворе 2-пропанола ( $x_2 = 0.68$ ).

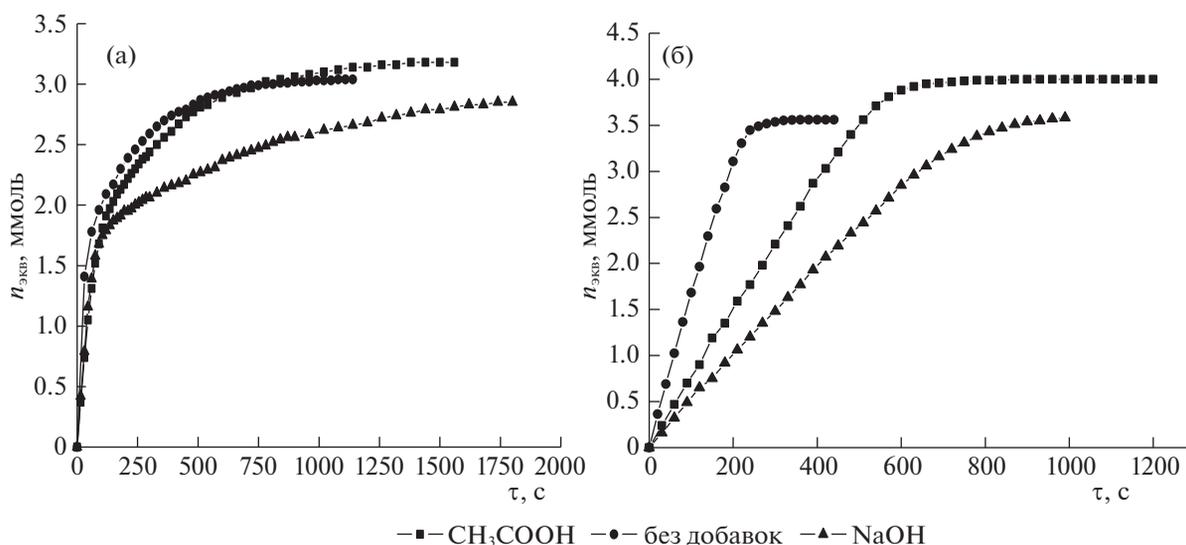


Рис. 2. Кинетические кривые гидрогенизации 4-нитроанилина (а) и АБ (б) на 4% Pd/Cсибунит в водных растворах 2-пропанола различного состава.

в однотипных рядах для 4НА: 4% Pd/CАРД < 4% Pd/Cсибунит < 2% Pd/Cнорит; для АБ: 4% Pd/CАРД < 4% Pd/Cсибунит  $\approx$  2% Pd/Cнорит. Согласно кинетическим кривым, во всех случаях наблюдался нулевой порядок реакции по водороду. Однако, в случае азобензола кинетические кривые имели более “растянутый” вид, что может быть связано со стадийным присоединением водорода к азогруппе [4].

На рис. 2 приведены кинетические кривые гидрогенизации 4НА и АБ в водных растворах 2-пропанола различного состава на Pd/Cсибунит.

Наблюдаемые константы скорости реакций в различных условиях приведены в табл. 1. Стрелками указано направление уменьшения скорости восстановления нитро- или азогруппы при гидрогенизации, соответственно, 4НА и АБ [6, 7].

На палладиевых катализаторах так же, как и на скелетном никеле [8, 9], гидрогенизация 4НАБ протекает по двум параллельным направлениям и завершается полным восстановлением 4НАБ до 1,4-фенилендиамина и ПК через образование 4ААБ и 4НА. Данное положение иллю-

**Таблица 1.** Константы скорости гидрогенизации 4-нитроанилина и азобензола на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах

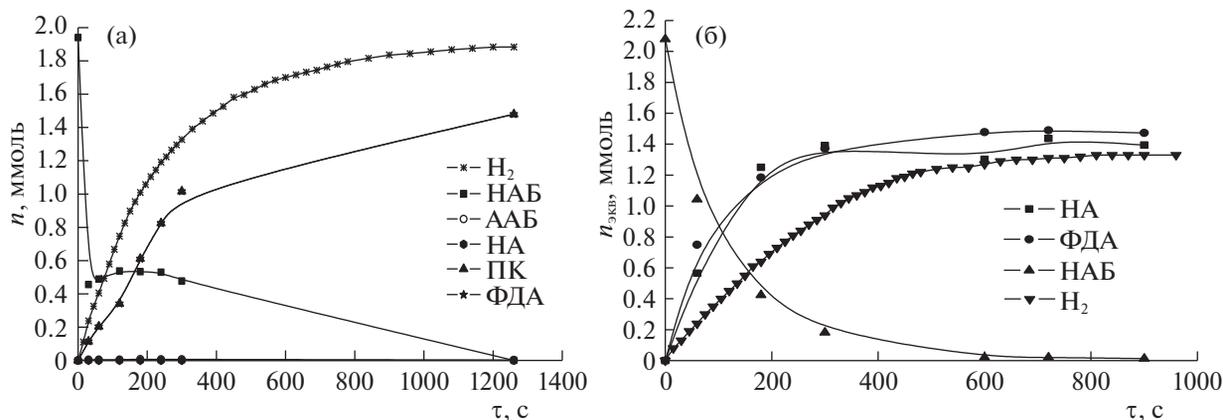
Катализатор	Растворитель	$k(\text{H}_2) \times 10^5$ моль/(с г)	
		4НА	АБ
Скелетный никель [6]	2-пропанол–вода– $\text{CH}_3\text{COOH}$	$2.9 \pm 0.2 \uparrow$	$3.6 \pm 0.2 \downarrow$
	2-пропанол–вода	$4.8 \pm 0.4$	$1.8 \pm 0.1$
	2-пропанол–вода– $\text{NaOH}$	$5.7 \pm 0.4$	$0.1 \pm 0.01$
4% Pd/C <sub>сибунит</sub>	2-пропанол–вода	$4.6 \pm 0.4 \downarrow$	$7.9 \pm 0.7 \uparrow$
	2-пропанол–вода– $\text{CH}_3\text{COOH}$	$2.3 \pm 0.2$	$7.4 \pm 0.7$
	2-пропанол–вода– $\text{NaOH}$	$1.3 \pm 0.2$	$7.8 \pm 0.7$
4% Pd/C <sub>АРД</sub>	2-пропанол–вода	$3.6 \pm 0.3 \downarrow$	$5.2 \pm 0.4 \downarrow$
	2-пропанол–вода– $\text{CH}_3\text{COOH}$	$3.6 \pm 0.3$	$4.6 \pm 0.4$
	2-пропанол–вода– $\text{NaOH}$	$1.3 \pm 0.1$	$2.3 \pm 0.2$
2% Pd/C <sub>норит</sub>	2-пропанол–вода	$8.7 \pm 0.8 \downarrow$	$8.0 \pm 0.7 \uparrow$
	2-пропанол–вода– $\text{CH}_3\text{COOH}$	$8.7 \pm 0.8$	$8.5 \pm 0.8$
	2-пропанол–вода– $\text{NaOH}$	$8.7 \pm 0.8$	$7.7 \pm 0.7$

стрируют кинетические кривые, приведенные на рис. 3а и 3б.

Следует особо подчеркнуть, что при гидрогенизации 4НА и АБ на скелетном никеле варьирование состава растворителя приводит к изменению скоростей гидрогенизации нитро- и азогруппы в наиболее широких пределах, чем при использовании нанесенных палладиевых катализаторов. Введение кислоты в водный раствор 2-пропанола приводит к росту скорости гидрирования азогруппы, напротив, скорость восстано-

вления нитрогруппы резко возрастает в присутствии гидроксида натрия. Вследствие этого на скелетном никеле наблюдается и более четкое разделение протекания процесса гидрогенизации 4НАБ по двум параллельным направлениям – в объеме раствора устойчиво фиксируется накопление как 4НА, так и 4ААБ.

Не исключено, что это связано с изменением содержания активных форм водорода при изменении рН растворителя. Как отмечалось в работе [8], наблюдается корреляция между скоростью



**Рис. 3.** Кинетические кривые гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на 4% Pd/C<sub>сибунит</sub> (а) и скелетном никеле (б) в водном растворе 2-пропанола ( $x_2 = 0.68$ ).

гидрогенизации нитро- и азогруппы в 4НА и АБ и изменением, соответственно, прочносвязанных, атомарных и слабосвязанных молекулярных форм адсорбированного водорода в зависимости от рН.

При гидрогенизации 4НАБ на нанесенных на уголь палладиевых катализаторах в объеме раствора фиксируются лишь “следовые” количества как 4НА, так и 4ААБ. Это дает все основания полагать, что при заданных начальных количествах 4НАБ отсутствует конкурирующий характер адсорбции между исходным соединением и промежуточными продуктами восстановления нитро- и азогрупп.

Известно [10, 11], что для нанесенных палладиевых катализаторов характерны высокие удельные поверхности и большое количество “растворенного” водорода, что не типично для скелетного никеля. Если среднее значение удельной поверхности для скелетного никеля составляет 85–95 м<sup>2</sup>/г, то для нанесенных на уголь палладиевых катализаторов эта она на порядок выше – от 600 до 2000 м<sup>2</sup>/г. Количество адсорбированного водорода на поверхности скелетного никеля в водных растворах 2-пропанола не превышает 25 см<sup>3</sup>/г, для нанесенных палладиевых катализаторов эта величина, по данным [11], может достигать 100 см<sup>3</sup>/г и выше. Данные факторы могут обеспечивать высокие скорости превращения промежуточных продуктов непосредственно в адсорбционном слое. Дополнительным подтверждением высокой емкости адсорбционного слоя служит различие между кинетическими кривыми, отвечающими количеству поглощенного водорода и образующихся аминов (кривые 1 и 2 рис. 3а), в то время как в случае скелетного никеля данные зависимости по завершении гидрогенизации сближаются (кривые 1 и 2 рис. 3б). Оценки избыточных величин адсорбции 4НАБ на скелетном никеле отвечают 1.1 ± 0.1 ммоль/г [9, 11], в то время как на нанесенных палладиевых катализаторах эта величина может быть в 3–5 раз больше [12].

Для нанесенных палладиевых катализаторов в водных растворах 2-пропанола различного состава изменение скоростей восстановления нитро- и азогрупп достаточно хаотично. Так, для палладия, нанесенного на уголь марки “норит”, скорости восстановления как нитро-, так и азогруппы, соответственно, в 4НА и АБ не зависят от состава растворителя. При нанесении палладия на уголь марки “сibunит”, скорость гидрирования нитрогруппы снижается при переходе от нейтрального растворителя к водному раствору 2-пропанола с добавкой кислоты и основания, в то время как скорость взаимодействия азогруппы с водородом не чувствительна к изменению состава растворителя. Напротив, при использовании палладия,

нанесенного на уголь марки “АРД”, азогруппа становится более чувствительной к изменению состава растворителя.

Отмеченные особенности гидрогенизации 4НАБ на нанесенных палладиевых катализаторах не могут быть напрямую связаны с дисперсностью частиц катализатора, о чем свидетельствуют данные СЭМ и элементного анализа образцов исследуемых катализаторов.

По данным сканирующей электронной микроскопии, активность палладия на АРД сопоставима с активностью палладия, нанесенного на сибунит по следующим причинам: с одной стороны, у носителя АРД более развитая и неоднородная поверхность по сравнению с сибунитом, с другой – часть палладия находится в форме агломератов, что ведет к уменьшению активных центров катализатора. Высокая активность 2% Pd/С<sub>норит</sub> обусловлена более равномерным распределением и малым размером кластеров палладия при высокой удельной площади носителя.

Данные элементного анализа показали, что все катализаторы содержали на поверхности одни и те же элементы: устойчиво зафиксированы азот, углерод, водород и кислород, лишь в случае палладиевого катализатора, нанесенного на уголь марки АРД, дополнительно обнаружены следы серы.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что содержание нанесенного металла соответствовало расчетному значению, отклонение составляло не более 1% от измеряемой величины.

Таким образом, можно полагать, что отсутствие четких зависимостей скоростей гидрогенизации нитро- и азогрупп на нанесенных палладиевых катализаторах от состава растворителя – следствие сложных взаимосвязей между физико-химическими характеристиками катализатора, а также ролью подложки в определении каталитических свойств. Это требует дальнейшего изучения и анализа.

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заявка 10162842 (Германия). МПК7 А61 К7/42, А61 К7/40. // РЖХим. 2004. 19Р2.75П
2. Фрейндлин Л.Х., Литвин Е.Ф., Чурсина В.М. // Сб.: Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе. Иваново, 1970. С. 59.

3. Нищенкова Л.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. 23. № 12. С. 1496.
4. Солунина Е.В., Немцева М.П., Лефедова О.В. и др. // Междунар. конф. молодых ученых по химии и химической технологии. ЭМКХТ – 97Э. Москва, 1997. Ч. 1. С. 136.
5. Фиалков В.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 237 с.
6. Nguyen Thi Thu Ha, Lefedova O.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 4. P. 571.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024413040195>
7. Lefedova O.V., Nguyen Thi Thu Ha, Komarov A.A., Budanov M.A. // Ibid. 2012. V. 86. № 1. P. 32.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024412010207>
8. An H., Lefedova O.V., Filippov D.V. et al. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. V. 62. № 3. P. 50.  
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196203.5942>
9. Ань Х., Немцева М.П., Лефедова О.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1995.  
<https://doi.org/10.7868/S0044453717110097>
10. Элвин Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика М.: Химия, 1991. 240 с.
11. Theory and Practice of the Substituted Nitrobenzenes Liquid-Phase Hydrogenation Processes. М.: KRASAND, 2016. P. 528.
12. Гельд П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов М.: Наука, 1985. 232 с.

---

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

---

УДК 543.422:628.3

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНОУГЛЕВОДНОГО КОМПЛЕКСА *TRITICUM L.*  
ПРИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ОЗОНОМ**© 2022 г. Н. А. Мамлеева<sup>а,\*</sup>, Е. М. Бенько<sup>а</sup>, А. Н. Харланов<sup>а</sup>, А. В. Шумянец<sup>а</sup><sup>а</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, 119992, Россия*<sup>\*</sup>*e-mail: mamleevana@bk.ru*

Поступила в редакцию 06.02.2022 г.

После доработки 22.03.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Преобразования соломы пшеницы (*Triticum L.*) под действием озона исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и метода синхронного термогравиметрического анализа, совмещенного с масс-спектрометрическим анализом продуктов. Для образцов лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ), характеризующихся разным удельным расходом озона, получены спектры КР, проанализированы кривые ДСК, ТГ, ДТГ, а также профили выделения неконденсируемых продуктов термодеструкции в инертной атмосфере. Показано, что при озонировании происходит не только озонолитическая деструкция лигнина, но и разрушение всей лигноуглеводной матрицы с высвобождением части связанных с лигнином гемицеллюлоз; доля целлюлозы в озонированных ЛЦМ возрастает, изменения надмолекулярной структуры целлюлозы не наблюдается.

*Ключевые слова:* озон, солома пшеницы, лигнин, гемицеллюлозы, термогравиметрия, спектры КР

**DOI:** 10.31857/S004445372211019X

Одно из направлений современной биоэнергетики – разработка технологий конверсии возобновляемого растительного сырья [1]. Растительная биомасса представляет собой композиционно неоднородный биополимер, в состав которого входят целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Переработку углеводной составляющей биомассы в сахара и, так называемый, биоэтанол можно осуществить в мягких и безопасных условиях с использованием ферментов и микроорганизмов. Основным фактором, препятствующим эффективной биоконверсии лигноцеллюлозного сырья, – присутствие лигнина. Лигнин (ЛГ) заполняет все свободное пространство между микрофибриллами целлюлозы и связывающими их гликанами, и затрудняет доступ к целлюлозе (ЦЛ) гидролизующих агентов, микроорганизмов, ферментов и воды [2, 3].

Удаление лигнина – этап предварительной обработки растительного сырья в биотехнологии получения целлюлозы, моносахаридов и спиртов. Озонирование рассматривается как перспективный метод делигнификации лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ) благодаря высокой активности и селективности озона по отношению к лигнину и экологической безопасности процесса [3]. Определены основные механизмы деструкции ЛГ при озонировании ЛЦМ; установлено, что предо-

работка озонм многократно увеличивает степень конверсии биомассы в сахара [3–7]. Для оптимизации метода и внедрения его в практику необходимо комплексное изучение процесса озонной делигнификации биомассы с использованием различных физико-химических методов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и термогравиметрический анализ (ТГА) широко используются для исследования превращений растительного сырья после различных видов обработки (паровой взрыв, обработка ионными жидкостями, термическая обработка, озонирование и др.) [8–16]. Анализ литературных данных показывает, что эти методы чувствительны к изменениям состава и структуры биомассы и могут быть полезны при изучении структурных превращений ЛЦМ. С использованием этих методов нами изучены структурные превращения листовенной (осина) и хвойной (сосна) древесины при озонировании [5, 9, 12].

Данная работа продолжает серию исследований превращения растительной биомассы при озонировании с помощью КР-спектроскопии и методов термического анализа. Объект изучения – солома пшеницы, которая относится к другому типу растительной биомассы – однолетним растениям и отличается от древесины по составу и строению. В состав соломы пшеницы, в среднем,

**Таблица 1.** Характеристики образцов соломы пшеницы

№	1	2	3	4	5
Время озонирования, мин	0	5	10	45	120
Удельный расход озона, ммоль/г	0	1.0 ± 0.1	2.0 ± 0.2	3.0 ± 0.3	7.0 ± 0.7

входит 35–40% целлюлозы, 20–25% гемицеллюлоз, 15–20% лигнина, 5–10% зольных веществ [17].

Лигнины соломы относят к GSH-лигнинам, так как они включают структурные единицы: гваяцильного (G), сиригильного (S) и *n*-кумарового (H) типа. Относительно высокое содержание единиц H-типа в лигнинах соломы существенно отличает их от лигнинов GS- и G-типов древесины лиственных и хвойных пород. Структура гемицеллюлоз соломы представлена преимущественно ксиланом [18]. Морфологические особенности однолетних растений заключаются в том, что в отличие от древесины они обладают тонкостенной клеточной структурой, обеспечивая проникновение реагентов внутрь лигноуглеводного комплекса и облегчая делигнификацию [19, 20].

Цель данной работы – изучить структурные превращения лигноуглеводного комплекса соломы пшеницы при делигнификации в широком интервале расходов озона с помощью спектроскопии КР и метода термогравиметрии, совмещенной с масс-спектрометрическим (МС) анализом неконденсируемых продуктов пиролиза, и рассмотреть полученные данные в контексте общих закономерностей деструкции биомассы при озонировании.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы соломы пшеницы (*Triticum L.*), предоставленные и охарактеризованные в Алтайском государственном университете (Барнаул)<sup>1</sup>. Состав: лигнин – 20%, целлюлоза – 40%, гемицеллюлозы – 24%, размер частиц 0.6–1.0 мм [5].

Для озонирования использовали образцы с содержанием воды ~100% (1 г H<sub>2</sub>O на 1 г абсолютно-сухого материала (а.с.м.)) Для их получения к навеске воздушно-сухого материала добавляли необходимое количество воды и для достижения набухания материала выдерживали в течение нескольких суток в закрытой емкости. Озонирование образцов (0.5 г в расчете на а.с.м.) проводили в реакторе с неподвижным слоем в проточной установке при комнатной температуре, начальной концентрации озона ~50–60 мг/л, объемной скорости потока 10 л/ч. Воздух компрессором пода-

вался через осушительные колонки в озонатор, где в барьерном разряде при  $v = 7$  кГц,  $I = 40$  мА,  $U = 4$  кВт проводили синтез озона. Непрореагировавший озон разлагался на выходе из установки в каталитическом патроне [21].

Концентрацию озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора определяли по оптическому поглощению озона при 254 нм с помощью анализатора озона – спектрофотометра “Медозон-254/3”. Сигнал с анализатора озона в ходе эксперимента в непрерывном режиме передавался в компьютер в виде зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени. Кинетические кривые обрабатывали с помощью специальной программы для определения удельного поглощения озона в реакции (а):

$$a = \frac{w}{m} \int_0^t (c_0 - c_t) dt,$$

где  $w$  – объемная скорость газового потока (л/ч),  $c_0$  и  $c_t$  – концентрация озона на входе и выходе из реактора,  $t$  – время озонирования;  $m$  – масса образца (в пересчете на 1 г а.с.м.). Ошибка в определении расхода озона в реакции – 10%.

Получена серия образцов ЛЦМ с различной продолжительностью озонирования. Характеристики образцов соломы приведены в табл. 1. После обработки озоном образцы промывали дистиллированной водой для удаления продуктов озонирования и сушили на воздухе. Воздушно-сухие образцы (содержание воды 7% на г а.с.м., согласно [22]) исследовали методами ТГА и спектроскопии КР.

Спектры КР регистрировали на приборе Bruker Equinox 55/S, с приставкой FRA 106/S. Длина волны возбуждающего излучения 1064 нм, мощность лазера 850 мВт, размер пятна 0.1 мм. Регистрацию спектра проводили с накоплением по 1024 сканам при разрешении 4 см<sup>-1</sup> в интервале 100–3600 см<sup>-1</sup>. Спектры записывали для четырех случайно выбранных точек образца. Экспериментальные спектры КР нормировали к интенсивности полос 1096 см<sup>-1</sup>, согласно [23], затем определяли средние значения интенсивности некоторых полос в спектре КР. Ошибка определения интенсивности в максимуме 5%.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. Анализ проводили при скорости нагрева

<sup>1</sup> Авторы благодарят д.х.н., профессора Алтайского государственного университета Н.Г. Базарнову за предоставленные образцы соломы пшеницы.

**Таблица 2.** Характеристика основных полос в спектре КР структурных компонентов биомассы

$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Компонент биомассы	Отнесение полосы	Ссылка
3068	ЛГ	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	[14]
2930	ЛГ	ЛГ валентные $\text{C}-\text{H}$ в $\text{CH}_3$ и $\text{OCH}_3$ (асимм)	[15]
2899	ЦЛ + ксилан + ксилан	Валентные $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}_2$	[15, 23, 24]
1660	ЛГ	Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ , конъюгированных с ароматическим кольцом в кониферилловом альдегиде	[14, 23]
1600	ЛГ	Валентные $\text{C}-\text{C}$ ароматического кольца (симм)	[14–16]
1460	ЦЛ	Деформационные колебания $\text{CH}_2$ , $\text{HO}-\text{C}$	[16, 25, 26]
1377	ЦЛ	Деформационные колебания $\text{CH}_2$ , $\text{HC}-\text{C}$ , $\text{C}-\text{O}$ и $\text{HO}-\text{C}$	[25]
1267	ЛГ	Дыхательные колебания $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$ в гваяцильном кольце	[25]
1230	ЛГ	Валентные $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	[25]
1125	ксилан	Дыхательные колебания глюкопиранозного кольца	[16, 23, 25]
1096	ЦЛ	Валентные колебания $\text{COC}(\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O})$	[15, 16, 25]
1045	ксилан	Валентные $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$	[26]
1149, 1120, 1050	$\beta$ -D-Glucose	Валентные $\text{C}-\text{O}$	[26]
1374, 1017, 1468	Ксилоза ксилан	Валентные $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$	[26]

10 К/мин в интервале от 40 до 600°C в атмосфере аргона, скорость потока газа – 8 мл/мин, масса образца 5–6 мг. Положение максимумов на кривых ДТГ, ДСК и профилей МС продуктов определяли с точностью  $\pm 1$  К, величина потери массы определена с точностью  $\pm 0.1\%$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

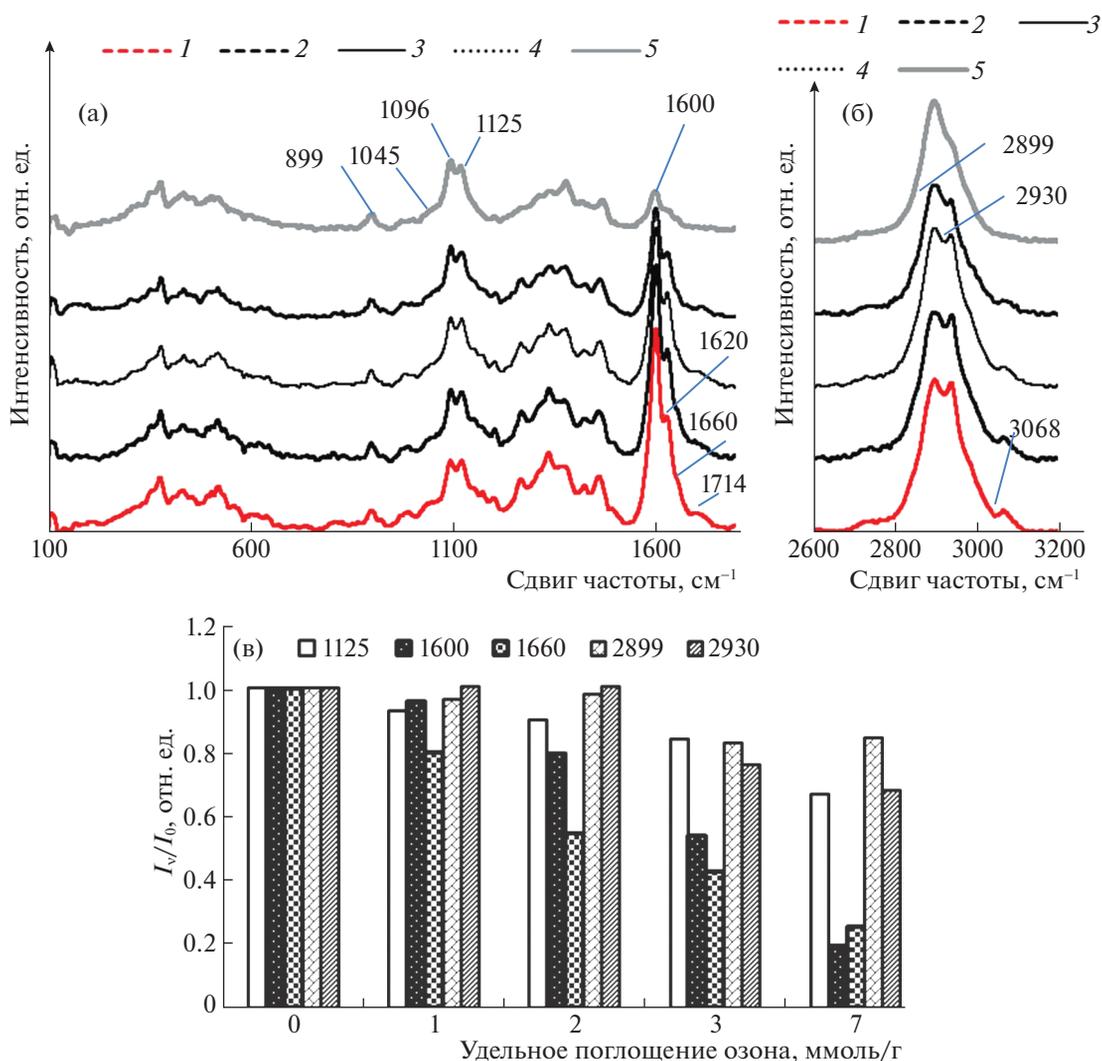
### Спектры КР

На рис. 1а, 1б представлены спектры КР исследованных образцов. Спектр № 1 исходного образца соответствует литературным данным. Отнесение полос представлено в табл. 2. На рис. 1в представлены значения  $(I_\nu/I_\nu^0)$  интенсивности полос ( $I_\nu$ ), нормированные к значению ( $I_\nu^0$ ) интенсивности полосы  $\nu$  в спектре образца № 1. В спектре КР образца № 1 присутствуют полосы валентных  $\text{C}-\text{C}$ -колебаний ароматического кольца (1600  $\text{см}^{-1}$ ) и 1620  $\text{см}^{-1}$ , которые в работе [14] относят к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  групп, конъюгированных с ароматическим кольцом. Видно также плечо при 1660  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  в структурах типа конифериллового и сиапового спиртов [14]). У озонированных образцов интенсивность этих полос, как и полосы 3068  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{H}}$  ароматического кольца) уменьшается (рис. 1а). Особенно заметно разрушение ароматических структур у образца № 5, для которого интенсивность полосы 1600  $\text{см}^{-1}$  падает в 5 раз по сравнению с образцом № 1 (рис. 1в). Из рис. 1а также видно, что плечо при 1714  $\text{см}^{-1}$  валентных колеба-

ний  $\text{C}=\text{O}$ -групп в ЛГ и ацетильных группах гемицеллюлоз (ГЦ) [24], постепенно уменьшается по мере увеличения удельного поглощения озона.

Полосу 1096  $\text{см}^{-1}$  (валентные  $\text{C}-\text{C}$ -,  $\text{C}-\text{O}$ -колебания ЦЛ) относят к кристаллической целлюлозе [16, 23]. Интенсивность полосы 899  $\text{см}^{-1}$  асимметричных колебаний глюкопиранозного кольца аморфной целлюлозы показательна с точки зрения относительного содержания аморфной и кристаллической целлюлозы [16, 23]. Как видно из рис. 1а, при увеличении удельного поглощения озона соотношение интенсивностей этих полос не меняется, следовательно, надмолекулярная структура ЦЛ в ходе озонирования биомассы не меняется.

Интенсивность полосы 2899  $\text{см}^{-1}$  (валентные  $\text{C}-\text{H}$ -колебания ЦЛ и ксилана) при повышении расхода озона уменьшается (образцы № 4 и № 5) (рис. 1в). Полоса 1125  $\text{см}^{-1}$  относится к ксилану – главному нецеллюлозному компоненту клеточной стенки. Считают [15, 25, 26], что ксилан входит в состав гемицеллюлоз, обычно состоящих из остатков поликсилос, декорированных ацетильными и арабиносильными группами, а также остатками D-глюкозилуроновой кислоты. Интенсивность этой полосы, как и полосы 1045  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{O}$ ), уменьшается по мере увеличения удельного расхода озона (рис. 1а, 1в). Интенсивность полосы 2930  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  в алифатических группах ЛГ и ГЦ уменьшается, что особенно заметно для образцов № 4 и № 5 (рис. 1в).

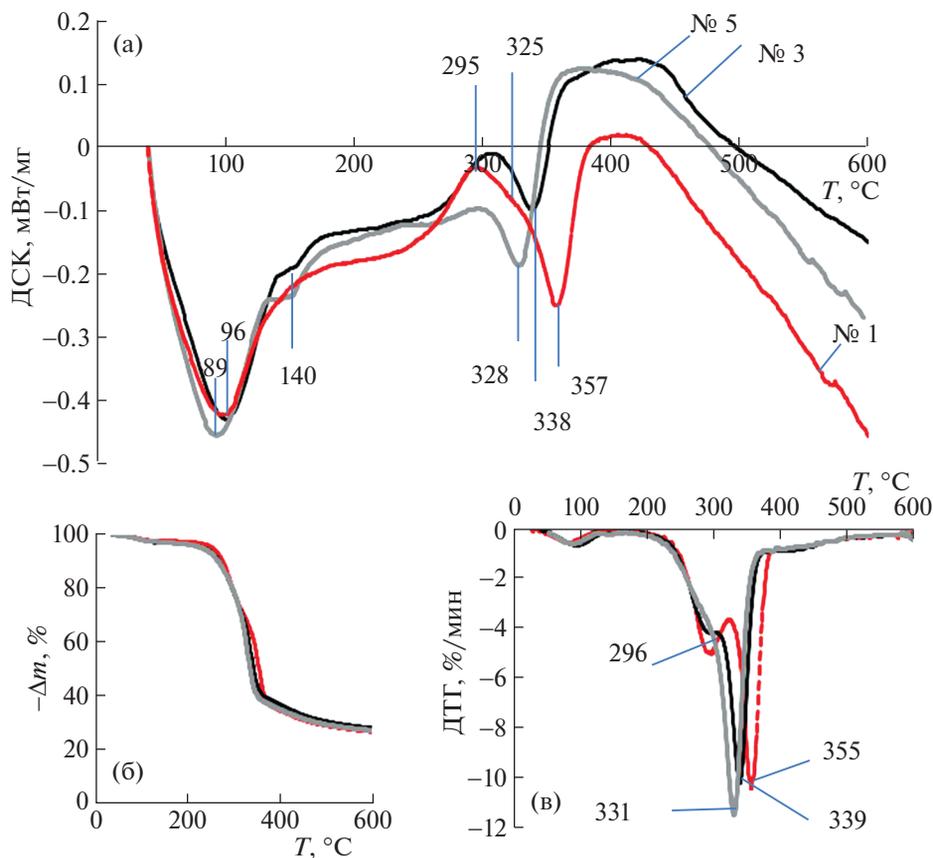


**Рис. 1.** Спектры КР образцов соломы в интервалах 100–1800 (а) и 2600–3200 см<sup>-1</sup> (б); удельный расход озона, ммоль/г: 0 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 3.0 (4), 7.0 (5); относительная интенсивность полос в спектре КР в зависимости от удельного расхода озона (в).

Таким образом, анализ спектров КР показывает, что обработка соломы пшеницы озоном вызывает деструкцию ароматики, в согласии с данными [5]. Содержание остаточного лигнина в образцах озонированной соломы пшеницы при удельном расходе озона ~2 ммоль/г падает на ~50%, а при расходе озона 7 ммоль/г – на 70% [5]. Последующее удаление водорастворимых продуктов озонирования сопровождается солюбилизацией части гемицеллюлоз. Об этом свидетельствуют спектры КР, из которых видно уменьшение содержания структур ксилана в составе гемицеллюлоз, причем уменьшение содержания ксилана коррелирует с уменьшением содержания ароматических структур. Согласно данным спектров КР, аморфизации ЦЛ не наблюдается.

#### Термогравиметрический анализ

На рис. 2 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) исходного (№ 1) и озонированных (№ 3 и № 5) образцов соломы пшеницы. Кривая ДСК исходного образца показывает, что экзотермические процессы, обусловленные термодеструкцией ЛГ, ГЦ и экстрактивных веществ, начинаются при ~160°C и характеризуются максимумом при ~295°C и плечом при ~305°C, что соответствует области максимумов экзоэффектов пиролиза ГЦ и ЛГ [27]. Наблюдается также экзотермический максимум пиролиза ЛГ при 400–420°C.



**Рис. 2.** Кривые ДСК (а), ТГ (б) и ДТГ (в) образцов соломы. Удельный расход озона, ммоль/г: 0 (№ 1), 2,0 (№ 3), 7,0 (№ 5). — — — № 1, — № 3, — № 5.

На фоне экзотермических процессов наблюдаются два интенсивных эндотермических пика при  $\sim 96$  и  $\sim 357^\circ\text{C}$  (рис. 2а). Первый эндотермический пик относится к удалению физически сорбированной воды, второй – обусловлен деструкцией целлюлозы [11, 27]. Как видно из рис. 2а, у озонированных образцов оба эндотермических пика на кривых ДСК смещаются в область более низких температур. Смещение эндотермического пика от  $96$  до  $89^\circ\text{C}$ , по-видимому, объясняется разрушением ГЦ у озонированных образцов, так как эти полисахариды с аморфной структурой способны эффективно связывать воду за счет водородных связей с  $\text{OH}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$  и другими полярными группами, присутствующими в ГЦ.

Интенсивность экзотермических максимумов снижается, что свидетельствует об уменьшении содержания ЛГ и ГЦ [27]. Для озонированных образцов № 3, № 4, № 5 на кривых ДСК наблюдается небольшой эндотермический пик при  $\sim 140^\circ\text{C}$  (рис. 2а иллюстрирует это для образцов № 3 и № 5). Наличие этого пика может быть обусловлено присутствием в порах образцов небольшого количества низкомолекулярных продуктов озона-

нолиза ЛГ (муравьиная, глиоксалева, щавелевая кислоты и др.), которые были обнаружены в водорастворимых продуктах озонирования соломы пшеницы с помощью ВЭЖХ [4].

Рисунки 2б и 2в показывают, как изменяются кривые ТГ и ДТГ озонированных образцов по мере увеличения удельного расхода озона. По сравнению с кривыми для исходного образца кривые ТГ озонированной соломы характеризуются более резким изменением ( $-\Delta m$ ) в области  $300-350^\circ\text{C}$ . Вблизи  $600^\circ\text{C}$  все кривые ТГ совпадают. Из зависимостей скорости потери массы озонированных образцов (рис. 2в) видно, что по мере увеличения удельного расхода озона пик при  $\sim 296^\circ\text{C}$  уменьшается, а затем исчезает, а положение максимума ДТГ смещается от  $355$  до  $331^\circ\text{C}$ .

В табл. 3 представлены результаты анализа данных ТГ и ДТГ всей серии образцов (№ 1–5) с разным удельным поглощением озона в трех интервалах термодеструкции. У исходного образца (№ 1) первый максимум скорости потери массы ( $T_{1\text{max}}$ ), обусловленный удалением адсорбированной воды, наблюдается при  $96^\circ\text{C}$  (минимум на кривой ДТГ). Потеря массы составляет 2,3%.

**Таблица 3.** Температурные интервалы потери массы ( $\Delta T$ ,  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$ , °C), значения потери массы ( $-\Delta m$ ,  $-\Delta m_1$ ,  $-\Delta m_2$ , %), температуры максимумов ДТГ ( $T_{\max}$ ,  $T_{1\max}$ ,  $T_{2\max}$ , °C) и остаточная масса ( $m_{\text{ост}}$ , %) для образцов соломы пшеницы

№ образца	$a$ , ммоль/г	I интервал						II интервал						III интервал		$m_{\text{ост}}$ , %	
		I			Ia			IIa			IIб			$(-\Delta m_1) + (-\Delta m_2)$ , %	$\Delta T$ , °C		$-\Delta m$ , %
		$\Delta T$ , °C	$-\Delta m$ , %	$T_{1\max}$ , °C	$\Delta T$ , °C	$-\Delta m$ , %	$T_{1\max}$ , °C	$\Delta T_1$ , °C	$-\Delta m_1$ , %	$T_{\max}$ , °C	$\Delta T_2$ , °C	$-\Delta m_2$ , %	$T_{2\max}$ , °C				
1	0	40–165	2.3	96	–	–	165–324	28.0	296	324–386	33.6	355	61.6	386–600	8.8	27.3	
2	1.0	40–164	3.2	95	–	–	164–318	25.2	294	318–390	36.4	351	61.6	390–600	8.7	26.5	
3	2.0	40–137	2.9	95	137–164	0.3	165–306	21.7	296	306–390	39.7	339	61.4	396–600	8.7	26.7	
4	3.0	40–133	2.6	90	133–164	0.5	164–306	20.9	–	306–395	40.6	338	61.5	395–600	8.6	26.8	
5	7.0	40–158	2.4	90	128–158	0.5	158–306	20.5	–	306–394	40.9	331	61.4	394–600	8.5	27.1	

В температурном интервале II термодеструкции соломы выделены два участка. В интервале IIa в области 165–324°C потеря массы 28.0%; наблюдается максимум скорости потери массы при 296°C. В интервале IIб при 324–386°C потеря массы составила 33.6%; максимум скорости потери массы  $T_{2\max}$  находится при 355°C. Суммарно, потеря массы  $(-\Delta m_1 + \Delta m_2)$  во II интервале составила 61.6%. В III интервале температур (386–600°C)  $-\Delta m = 8.8\%$ . Остаточная масса 27.3%.

Для озонированных образцов в I интервале (от 40 до 133–158°C) потеря массы составила 2.4–3.2% с максимумом при 90–95°C. По мере увеличения удельного поглощения озона наблюдается тенденция к понижению температуры максимума  $T_{1\max}$  что, как и для кривых ДСК, можно связать с уменьшением содержания ГЦ.

У озонированных образцов № 3–5 наблюдается дополнительно потеря массы в 0.3–0.5% в интервале температур от 133–158 до 158–164°C. Отмеченный интервал температур соответствует области термодеструкции продуктов озонлиза, так что потерю массы можно объяснить присутствием их остаточных количеств в порах биомассы.

В III интервале потеря массы у озонированных образцов и остаточная масса ( $m_{\text{ост}}$ ) практически не меняется (рис. 2, табл. 3).

Наиболее заметные изменения термических свойств биоматериала наблюдаются в интервале II. Для озонированных образцов наблюдается смещение интервалов IIa ( $\Delta T_1$ ) и IIб ( $\Delta T_2$ ) и положения максимума  $T_{2\max}$  в область более низких температур, и для образца № 5 понижение  $T_{2\max}$  составляет 24°C по сравнению с образцом № 1 (табл. 3). В интервале IIa величина потери массы ( $-\Delta m_1$ ) для озонированных образцов по мере увеличения удельного поглощения озона закономерно уменьшается по сравнению со значением ( $-\Delta m_1$ ) для исходного образца. Так, для образца

№ 5 разность величин ( $-\Delta m_1$ ) составляет 7.5%; аналогично потеря массы ( $-\Delta m_2$ ) в интервале IIб возрастает на 7.3% по сравнению с исходным образцом. Наблюдаемые явления обусловлены термическими характеристиками основных компонентов биомассы (ЦЛ, ГЦ и ЛГ) и связаны с изменением структуры лигноуглеводного комплекса (ЛУК) образцов ЛЦМ после обработки озоном.

Известно [27, 28], что в интервале от 150 до 500°C происходит термическое разложение ЛГ, термодеструкция целлюлозы наблюдается в интервале 305–380°C, а в области 190–315°C разлагаются гемицеллюлозы, которые у соломы пшеницы состоят, главным образом, из термически неустойчивых структур арабиноксилана и урновых кислот [29]. Понижение температуры максимума ДТГ от 355°C (образец № 1) до 331°C (образец № 5) объясняется делигнификацией биомассы озоном, так как, по данным [27, 28], уменьшение термической устойчивости ЛЦМ коррелирует с уменьшением содержания ЛГ – наиболее термически устойчивого компонента структуры.

Как показали спектры КР, при увеличении расхода озона содержание ЛГ и ГЦ в озонированном образце уменьшается, в согласии с уменьшением величины ( $-\Delta m_1$ ) в интервале IIa для образцов № 2–5, а также с уменьшением и последующим исчезновением максимума деструкции ГЦ при 296°C на кривых ДТГ (рис. 2в, табл. 3).

Деструкцию ЦЛ – термически более стабильного полисахарида по сравнению с ГЦ характеризует температурный интервал IIб. Значение потери массы ( $-\Delta m_2$ ) соответствует термодеструкции ЦЛ и термически наиболее устойчивой части ЛГ, оставшейся в ЛЦМ после обработки озоном. В этом интервале наблюдается увеличение потери массы при термодеструкции озонированных образцов, что указывает на возрастание доли ЦЛ в их составе.

Таким образом, данные ТГА показали, что обработка растительной биомассы озоном приводит к деструкции лигноуглеводного комплекса (ЛУК), которая включает в себя разрушение ГЦ и ЛГ; вследствие этого полученный после обработки озоном материал характеризуется более высоким содержанием ЦЛ. Следует отметить, что по мере увеличения расхода озона углубляется деструкция ЛЦМ; это указывает на регулируемый характер дезорганизации ЛУК, в данном случае определяющийся продолжительностью озонирования (табл. 1 и 3).

В работах [8–10, 12] при исследовании образцов озонированной древесины с помощью метода ТГА отмечены аналогичные тенденции изменения потери массы, уменьшения содержания ЛГ и ГЦ и возрастания содержания ЦЛ, снижение температуры максимума ДТГ на 20–30°C. В соломе пшеницы высокое содержание гемицеллюлоз, которые характеризуются низкой термической устойчивостью. Области термического разложения ГЦ и ЦЛ для данного вида биомассы практически не перекрываются. Антибатное изменение потери массы в этих интервалах позволило отчетливо наблюдать изменение состава ЛЦМ по мере увеличения расхода озона.

#### *Масс-спектры неконденсируемых продуктов пиролиза*

Профили выхода неконденсируемых продуктов пиролиза образцов № 1, № 2, № 3, № 5 представлены на рис. 3. Среди них метан ( $m/z = 15$ ), вода ( $m/z = 18$ ),  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ),  $\text{CO}$  ( $m/z = 28$ ), муравьиная кислота ( $m/z = 46$ ) и формальдегид ( $m/z = 30$ ). Перечисленные продукты пиролиза характерны для растительной биомассы и ее структурных компонентов [27–32]. В работе [32] многие из них обнаружены при пиролизе соломы пшеницы. При пиролизе исходного образца наблюдаются три максимума выделения воды (95, 294 и 358°C) (рис. 3а). Первый максимум относится к испарению физически сорбированной воды; его положение у всех образцов находится при близких значениях температур. Максимумы во II температурном интервале связаны с образованием воды в ходе химических реакций, сопровождающих термодеструкцию полисахаридов. Положение максимумов выделения продуктов согласуются с положением пиков на кривых ДТГ (табл. 3 и рис. 2в). Как видно из рис. 3, по сравнению с исходным образцом (№ 1) у озонированных образцов максимумы выделения продуктов смещены в область более низких температур, что согласуется с данными ДТГ.

Изучение состава продуктов пиролиза ЛГ, ГЦ и ЦЛ в работах [27–30] позволило оценить вклад этих компонентов биомассы в процессы образо-

вания  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{НСНО}$  и других соединений при пиролизе ЛЦМ. Выделение  $\text{CH}_4$  обусловлено термодеструкцией всех компонентов ЛЦМ – ЛГ, ГЦ и ЦЛ. Показано [27, 30], что выделение метана в интервале 350–450°C соответствует содержанию метоксигрупп в лигнинах, причем разложение ЛГ начинается с алифатических гидроксигрупп с образованием формальдегида и воды [30].

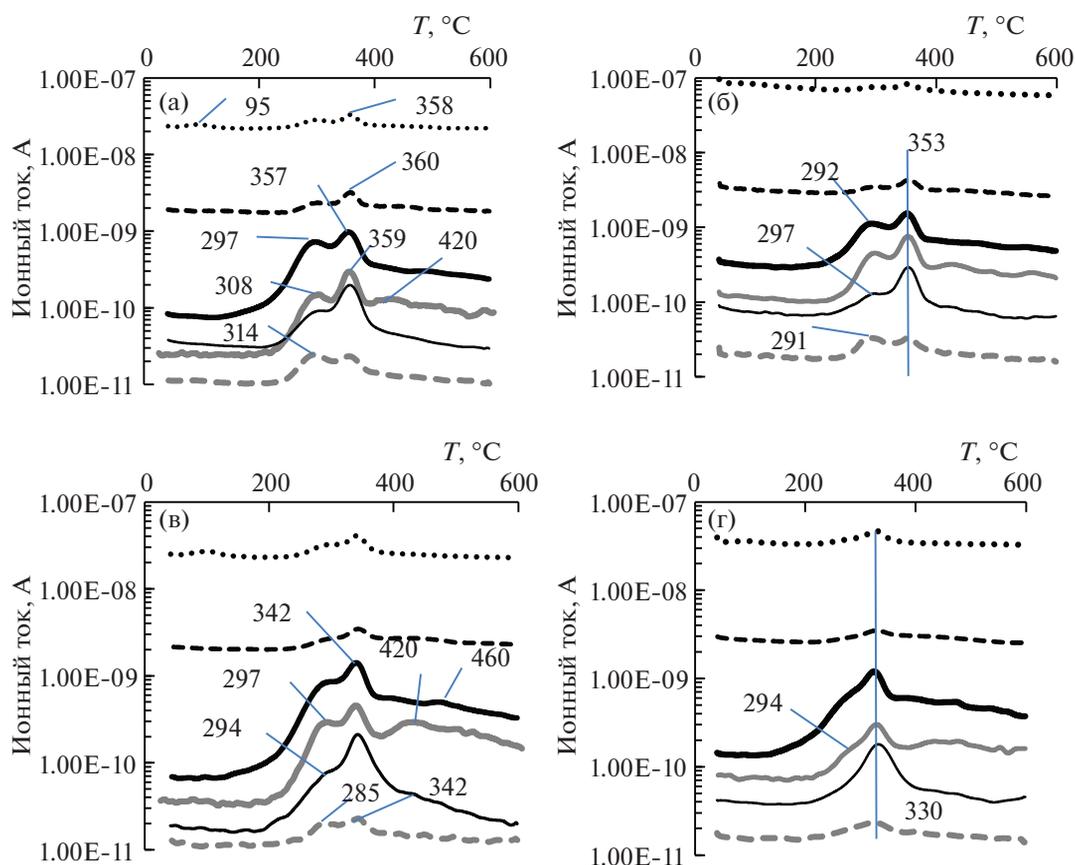
Профили выделения продуктов пиролиза исходной древесины характеризуются небольшими максимумами в высокотемпературной области (400–500°C), которые относятся ко вторичному пиролизу продуктов первичного пиролиза биомассы [27]. На профилях выделения  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  образцов № 3 и № 5 наблюдаются заметные плечи в области температур 420–480°C (рис. 3в, 3г). Возможно, их появление связано с пиролитическим разложением побочных продуктов озонирования ЛЦМ; ИК-спектры показали [7], что эти соединения содержат группы С–О и алифатические структуры, которые, как и ароматические, в [30] считают источником образования  $\text{CH}_4$ .

Отмечают [30], что  $\text{CO}$  образуется в результате последовательной деструкции карбонильных, карбоксильных групп и простых эфиров в боковых заместителях ЛГ, а также С–О-групп ГЦ и ЦЛ.

Количество  $\text{CO}_2$ , образующегося при пиролизе биомассы в инертной среде, согласуется с содержанием кислорода в биоматериале, а основным источником кислорода для образования  $\text{CO}_2$  в этих условиях считают целлюлозу [31]. Образованию  $\text{CO}_2$  способствует присутствие карбоксильных групп и С–О связей [30, 31].

На рис. 3 также приведены профили выделения формальдегида ( $m/z = 30$ ) и муравьиной кислоты ( $m/z = 46$ ). Для муравьиной кислоты кривые характеризуются двумя максимумами – первый при 318°C (образец № 1), 291°C (образец № 2) до 285°C (образец № 3), второй максимум смещается от 360°C (образец № 1) до 330°C (образец № 5). Аналогично, наблюдается смещение максимумов выделения  $\text{НСНО}$ . Интенсивность низкотемпературных пиков на профилях выделения  $m/z = 30$  и  $m/z = 46$  при увеличении расхода озона уменьшается. Для образца № 5 профиль характеризуется только одним максимумом (при 330°C), соответствующим разложению ЦЛ (рис. 3г).

Авторы работы [32] отмечают, что присутствие альдегидов и кислот в продуктах пиролиза обусловлено разложением полисахаридов, входящих в состав лигноуглеводного комплекса соломы пшеницы. Учитывая это, изменения профилей выделения  $m/z = 30$  и  $m/z = 46$  указывают на то, что в образце ЛЦМ, полученном при длительном озонировании (образец № 5), разрушаются термически неустойчивые ГЦ, и преобладает ЦЛ.



**Рис. 3.** Зависимости интенсивности ионного тока от температуры процесса термического разложения образцов № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в), № 5 (г). Удельный расход озона, ммоль/г: 0 (а), 1.0 (б), 2.0 (в), 7.0 (г).  $m/z$ : — 15, ..... 18, ---- 28, — 30, — 44, ---- 46.

При сопоставлении профилей выделения  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 15$ ), источниками образования которого служат ЛГ, ГЦ и ЦЛ, с профилями выделения  $m/z = 30$  и  $m/z = 46$  (источники выделения – ГЦ и ЦЛ) можно увидеть, что при увеличении удельного расхода озона наблюдается уменьшение интенсивности низкотемпературного пика на профилях выделения  $\text{CH}_4$ ; это указывает на разрушение структур лигнина.

В целом, результаты МС-анализа свидетельствуют об их полном соответствии данным ТГ/ДТГ и подтверждают, что по мере увеличения удельного расхода озона обработка соломы пшеницы приводит к уменьшению содержания ЛГ и ГЦ и возрастанию содержания ЦЛ в озонированном ЛЦМ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование спектроскопии КР и термogravиметрического анализа, совмещенного с МС-спектрами, показало, что при обработке лигноцеллюлозной биомассы озонem происходит не только озонолитическая деструкция лигнина, но

и разрушение всей лигноуглеводной матрицы с высвобождением связанных с лигнином гемицеллюлоз. Отмечено наличие аналогии данных ТГА для соломы с ранее полученными результатами для древесины сосны и осины. Несмотря на существенные различия структуры ГЦ, химической природы ароматических субъединиц ЛГ, содержания и степени полимеризации ЦЛ, особенностей клеточного строения и пористой структуры этих типов растительных полимеров, отмечены общие закономерности изменения их физико-химических характеристик. Во всех случаях происходит понижение термической устойчивости озонированного материала, наблюдается разрушение ЛГ и части связанных с лигнином гемицеллюлоз, возрастает содержание целлюлозы в озонированных ЛЦМ.

Особенности состава гемицеллюлоз соломы пшеницы, в которых преобладают структуры ксилана, позволили с помощью спектров КР впервые наблюдать корреляцию между содержанием ЛГ и ГЦ в озонированных образцах, что предполагает их взаимосвязанное разрушение. Показано, что в широком интервале расходов озона надмолеку-

лярная структура целлюлозы в ЛЦМ не изменяется. Полученные результаты дают вклад в базу данных по физико-химическим свойствам озонированных растительных материалов.

Показано также, что недеструктивный метод спектроскопии КР может служить для оценки глубины делигнификации ЛЦМ. Предполагается, что сочетание методов спектроскопии КР и ТГА может быть полезным при изучении эффективности того или иного способа обработки ЛЦМ, а представленные результаты МС-анализа неконденсируемых продуктов пиролиза озонированных ЛЦМ представляют интерес для исследований пиролитического разложения различных видов биомассы.

Использование озона как реагента, активно разрушающего ЛГ, приводит к дезорганизации всего лигноуглеводного комплекса биомассы, а происходящие при этом структурные изменения создают предпосылки для повышения доступности целлюлозы для реагентов на последующих этапах ферментативного гидролиза биомассы.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госбюджетной темы: “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” АААА-А21-121011990019-4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chang V.S., Holtzapple M.T.* // Appl. Biochem. Biotechnol. 2000. V. 84. P. 5.
2. *Sun Y., Cheng J.* // Bioresource Technology. 2002. № 83. P. 1–11.
3. *Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodríguez S.* // Bioresour. Technol. 2016. V. 199. P. 2.
4. *Ben'ko E.M., Chukhchin D.G., Lunin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 2092.
5. *Бенько Е.М., Мамлеева Н.А., Чухчин Д.Г., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1153.
6. *Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V.* // Holzforschung. 2020. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0168>
7. *Mamleeva N.A., Babayeva N.A., Kharlanov A.N., Lunin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 37.
8. *Andersen S.L., Castoldi R., Bracht A. et al.* // Wood Sci. Technol. 2019. V. 53. Issue 1. P. 49.
9. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Купреенко С.Ю., Чухчин Д.Г.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11. С. 2214.
10. *Perrone O.M., Colombari F.M., Rossi J.S. et al.* // Biores. Technol. 2016. V. 218. № 1. P. 69.
11. *Qu R., Tang M., Wang Y., Li D., Wang L.* // Carbohydrate Polymers. 2021. V. 255. P. 117386.
12. *Мамлеева Н.А., Шумянецов А.В., Харланов А.Н.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 534.
13. *Liu D., Sun X., Tian H. et al.* // Cellulose. 2013. V. 20. P. 2981.
14. *Kihara M., Takayama M., Wariishi H., Tanaka H.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2002. V. 58. P. 2211.
15. *Zhe Ji, Jianfeng Ma, and Feng Xu* // Microsc. Microanal. 2014. V. 20. P. 566.
16. *Molina-Guerrero C.E., de la Rosa G., Castillo-Michel H. et al.* // Chem. Eng. Technol. 2018. V. 41. Issue 7. P. 1350.
17. *Talebnia F., Karakashev D., Angelidaki I.* // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 4744.
18. *Río J.C., Rencoret J., Prinsen P. et al.* // J. Agric. Food Chem. 2012. V. 60. P. 5922.
19. *Sayed Hamidreza Ghaffar, Mizji Fan* // Biomass and Bioenergy. 2013. V. 57. P. 264.
20. *Грушников О.П., Елкин В.В.* Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука, 1973. 296 с.
21. *Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Лунин В.В.* / Теория и практика получения и применения озона / Под ред. В.В. Лунина. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2016. 432 с.
22. *Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
23. *Agarwal U.P.* // Frontiers in Plant Science. 2014. V. 5. Article 490. <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00490>
24. *Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B.* // Vibr. Spectr. 2004. V 36. P. 23.
25. *Cao Y., Shen D., Lu Y., Huang Y.* // Ann. Bot. 2006. V. 97. P. 1091. <https://doi.org/10.1093/aob/mcl059>
26. *De Gelder J., De Gussem K., Vandenaabeele P., Moens L.* // J. Raman Spectrosc. 2007. V. 38. P. 1133. <https://doi.org/10.1002/jrs.1734>
27. *Yang H., Yan R., Chen H. et al.* // Fuel. 2007. V. 86. P. 1781.
28. *de Wild Paul, Reith Hans, Heeres H.J.* // Biofuels. 2011. V. 2. P. 185.
29. *Peng Y., Wu S.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2010. V. 88. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.03.006>
30. *Jakab E., Faix O., Till F.* // J. Anal. Appl. Pyrol. 1997. V. 40–41. P. 171.
31. *Wang S., Ru B., Lin H., Sun W.* // Fuel. 2015. V. 150. P. 243.
32. *Lazdovica K., Kampars V., Liepina L., Vilka M.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2017. V. 124. P. 1.

---

---

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ**

---

---

УДК 544.421:541.128.12:66.095

**КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ  
ЖИДКОСТЬ–ГАЗ И ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ–ГАЗ В ПРОЦЕССАХ  
ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА,  
ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА  
И ГИДРИРОВАНИЯ N-БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНА**© 2022 г. Ю. Т. Виграненко<sup>а</sup>, Т. Е. Крылова<sup>б</sup>, А. В. де Векки<sup>с,\*</sup>, Д. А. Байдаков<sup>а</sup><sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,  
Санкт-Петербург, Россия<sup>б</sup> Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,  
Санкт-Петербург, Россия<sup>с</sup> Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет,  
Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: gertsog5000@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2022 г.

После доработки 29.04.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Выведены кинетические уравнения и рассчитаны константы скорости каталитических реакций гидроформилирования изобутилена, гидрокарбоксилирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина на основе хроматографических и волюметрических данных. Обнаружено хорошее совпадение констант по обоим методам расчета.

**Ключевые слова:** гетерофазные системы, константы скорости, коэффициент сжимаемости, двухпараметрическая корреляция, волюметрия

**DOI:** 10.31857/S0044453722110334

Каталитические гетерофазные процессы карбонилирования и гомогенного гидрирования для синтеза кислород- и азотсодержащих соединений на основе алкенов и оксида углерода имеют большое практическое значение [1], однако по ряду причин при гидроформилировании и гидрокарбоксилировании наблюдается повышенное образование структур изостроения. Исследования в этом направлении позволили выявить неточности при определении констант скоростей реакций, что приводило к нежелательным результатам и отклонениям при реализации процессов (все реакции протекают на одном и том же оборудовании).

Неточности были обусловлены трудностями при работе с системами, где имеется расслаивание жидких водной и органической фаз, а также с возникшими сложностями при разработке методик газохроматографического анализа для систем, содержащих диизобутилен, тримеры и тетрамеры пропилена, более 50 изомеров алкенов C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>12</sub> и т.д.

Поэтому целью данной работы является изучение кинетики типичных гетерофазных реакций гидроформилирования, гидрокарбоксилирования, а также гидрирования (т.е. реакции, где отсутствует оксид углерода, но присутствует водород) с последующим расчетом значений констант скоростей реакций по экспериментальным данным, обработанным в рамках двух методов анализа — хроматографического и волюметрического. Последний метод прост в экспериментальном плане и дает вполне надежные результаты.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В работе использовали изобутилен, циклогексен и N-бензилиденанилин марки “х.ч.”, гексан, ацетон и 2-пропанол, используемые в качестве растворителя, также соответствовали квалификации “х.ч.”. Оксид углерода (из баллона) содержал 0.4% примесей, среди которых 0.1% азота и 0.06% диоксида углерода.

Водород, который получали электролизом воды, содержал (об. %): 99.9 H<sub>2</sub>, 0.03 O<sub>2</sub> и 0.07 N<sub>2</sub>. Смесь оксида углерода и водорода приготавливали

смешением и компримированием соответствующих газов из баллонов. При исследовании реакций гидрокарбоксилирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина оксид углерода и водород также компримировали.

Предшественник катализатора  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  синтезировали из ацетата кобальта и уксусного ангидрида в качающемся автоклаве при давлении  $\text{CO} + \text{H}_2$  29.4 МПа и 160°C в течение 3 ч, как в работе [2]. Истинными катализаторами изучаемых реакций являются гидрокарбонил кобальта  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , либо фосфинзамещенный гидрокарбонил кобальта  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{P}\text{Bu}_3)$ . Они образуются по реакциям активации:  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCo}(\text{CO})_4$  (гидроформилирование изобутилена);  $\text{RuH}^+\text{Co}(\text{CO})_4^-$  (гидрокарбоксилирование циклогексена);  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{H}_2 + 2\text{P}\text{Bu}_3 \rightarrow 2\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{P}\text{Bu}_3)$  (гидрирование N-бензилиденанилина).

Реакции гидроформилирования изобутилена, гидрокарбоксилирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина проводили в реакторе высокого давления периодического действия с мешалкой, объемом 0.5 л [3], имеющем загрузочную емкость высокого давления для ненасыщенных субстратов и отсекающую емкостью высокого давления для отбора проб жидкой фазы. Реактор также был снабжен электропечью, рубашкой водяного охлаждения и регулятором скорости вращения мешалки. В состав установки входили буферные емкости высокого давления для синтез-газа, оксида углерода, водорода.

В реактор, продутый оксидом углерода, в атмосфере аргона заливали раствор предшественника катализатора в органическом растворителе, подавали оксид углерода или его смесь с водородом до давления 8.0 МПа, включали нагрев и перемешивание. При исследовании реакции гидрокарбоксилирования циклогексена воду заливали в реактор вместе с раствором предшественника катализатора в ацетоне. После достижения температуры опыта передавливали ненасыщенный субстрат синтез-газом или оксидом углерода из загрузочной емкости в реактор, доводя давление в нем до 20.0 МПа. Момент передавливания ненасыщенного субстрата считался началом реакции. Исследуемые реакции проводили в изотермоизобарических условиях: при падении давления в реактор добавляли синтез-газ, оксид углерода или водород из буферных емкостей. В ходе опытов производили отбор проб жидких фаз, которые анализировали методом ГЖХ [4–6].

Хроматографический анализ продуктов гидроформилирования изобутилена проводили на хроматографе Chrom 5 в следующих условиях: неподвижная фаза полиэтиленгликольадипинат (5% от массы носителя), нанесенный на хроматон

N-AW-DMCS. Детектор – пламенно-ионизационный, колонка 3000 × 4 мм, начальная температура колонки 60°C, конечная – 180°C, скорость подъема температуры 3 К/мин.

Продукты реакции гидрокарбоксилирования циклогексена анализировали на приборе Chrom 5 с пламенно-ионизационным детектором, на насадочной колонке 4000 × 3 мм. Неподвижная фаза – полиэтиленгликоль ПЭГ-40М (5% от массы носителя) на хроматоне N-AW-DMCS. Начальная температура колонки 100°C, конечная 220°C. Скорость подъема температуры 3 К/мин.

Анализ продуктов гидрирования N-бензилиденанилина проводили на приборе Chrom 5 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве неподвижной фазы использовали полифенилметилсилоксан ПФМС-4 (3% от массы твердого носителя). В качестве последнего применяли хроматон N-AW-DMCS. Условия анализа: начальная температура колонки 70°C, конечная температура колонки 280°C, скорость подъема температуры 7 К/мин.

Воду определяли хроматографически на приборе ЛХМ-8А, на колонке 3000 × 3 мм, заполненной полисорбом-1. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий. Начальная температура колонки 120°C, конечная температура колонки 210°C. Скорость подъема температуры 3 К/мин.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью гетерофазных процессов является перенос реагентов из одной фазы в другую вследствие массопередачи. Если массопередача протекает намного быстрее химической реакции, то общая скорость процесса лимитируется химической реакцией. Такая область гетерофазных реакций является кинетической [7]. Границы кинетической области зависят от вида реакции и конструкции применяемого реактора.

Поэтому вначале была верифицирована область протекания изучаемых реакций. Рассмотрим ее определение на примере гидроформилирования изобутилена (1), протекающего в реакторе, конструкция которого описана в экспериментальной части

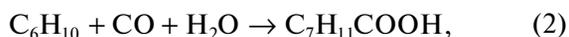


В работе [8] показано, что при гидроформилировании 2-пентена в реакторе такой же конструкции при скоростях вращения мешалки свыше 2800 об/мин реакция протекает в кинетической области. Как известно [7], в системах жидкость-газ и жидкость-жидкость-газ, содержащих жидкую фазу, главным признаком кинетической области является независимость скорости реакции от интенсивности перемешивания, т.е. от скорости вращения мешалки. Опыты показали

(табл. 1), что при числах оборотов мешалки выше 2800 об./мин скорость реакции гидроформилирования изобутилена не изменяется.

Таким образом, нижней границей кинетической области гетерофазной реакции гидроформилирования изобутилена в системе жидкость-газ [7] является значение скорости вращения мешалки реактора 2800 об./мин, что согласуется с данными работы [8]. Однако, кроме того, для используемого в работе реактора необходимо знать оптимальное соотношение жидкой и газовой фаз в этой области. Поэтому были поставлены опыты по гидроформилированию изобутилена при постоянных значениях концентраций алкена и кобальтового катализатора, температуры и давления синтез-газа, но с разными объемами жидкой фазы (табл. 2).

Анализ данных табл. 2 показывает, что при заполнении реактора меньше 24% реакция не протекает. Это связано с полным отсутствием перемешивания: винт мешалки находится выше уровня жидкости и не погружен в нее. В области загрузки 24–40% скорость реакции растет пропорционально степени заполнения, что соответствует диффузионной области [7]. Максимальная скорость гидроформилирования наблюдается при степенях заполнения реактора 40–60%. При дальнейшем увеличении объема жидкой фазы сказывается ухудшение перемешивания между фазами, что имеет место в диффузионной области, а при 100% заполнении газовая фаза отсутствует, и реакция вообще не протекает. Отсюда вытекает, что кинетической области отвечает степень загрузки реактора жидкой фазой 40–66% и скорость вращения мешалки реактора 2800 об./мин. Аналогичные параметры кинетической области были установлены для гидрокарбокислирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина. Они согласуются с описанными в литературе [9] параметрами кинетической области гидрирования дифениламина в дициклогексиламин в реакторе той же конструкции. В дальнейшем, с целью более эффективного использования реакционного объема, загрузка реактора жидкой фазой составляла 66%. При анализе продуктов реакций гидроформилирования изобутилена, гидрокарбокислирования циклогексена



гидрирования N-бензилиденанилина



а также многих реакций карбонилирования и гидрирования, из-за расслаивания жидких фаз в отбираемых пробах, метод снятия кинетических кривых путем определения концентраций не вполне пригоден, и может давать недостаточно надежные результаты.

**Таблица 1.** Влияние интенсивности перемешивания на скорость реакции гидроформилирования изобутилена

<i>n</i> , об./мин	<i>v</i> , моль/(л мин)
2400	1.30
2500	1.45
2800	1.60
3000	1.60

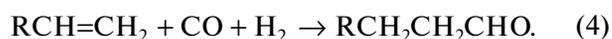
Примечание.  $[C_4H_8]_0 = 3.0$  моль/л;  $[Co] = 8.0$  мг-атом/л;  $P_{CO+H_2} = 20.0$  МПа;  $CO : H_2 = 1 : 1$  (об. %). 135°C; растворитель – гексан; начальная скорость гидроформилирования изобутилена – *v*, моль/(л мин), *n* – число оборотов реактора.

**Таблица 2.** Влияние объема жидкой фазы на скорость реакции гидроформилирования изобутилена

<i>V</i> , мл	$\gamma$ , %	<i>v</i> , моль/(л мин)
75	15	0
120	24	0
175	35	1.08
200	40	1.57
275	55	1.60
330	66	1.56
375	75	1.14
435	87	0.56
500	100	0

Примечание.  $[C_4H_8]_0 = 3.0$  моль/л;  $[Co] = 8.0$  мг-атом/л;  $P_{CO+H_2} = 20.0$  МПа;  $CO : H_2 = 1 : 1$  (об. %). 135°C; растворитель – гексан; *V* – объем загруженной жидкой фазы;  $\gamma$  – степень заполнения реактора жидкой фазой.

Поэтому нами был применен волюметрический метод расчета констант скоростей реакций, основанный на определении объемов поглощенных газов в ходе их протекания. Рассмотрим для примера реакцию гидроформилирования алкенов, описываемую уравнением



В общем случае, если реакция (4) имеет порядок *n* по ненасыщенному субстрату и он расходуется только на гидроформилирование (т.е. не протекают никакие параллельные реакции), когда все другие реагенты находятся в избытке, кинетическое выражение имеет вид [10]:

$$-\frac{d[RCH=CH_2]}{dt} = k[RCH=CH_2]^n.$$

Интегрируя это выражение с учетом начальных условий:  $([RCH=CH_2] = [RCH=CH_2]_0$  при

$t = 0$ ) получим выражение реакции для константы скорости

$$k = \frac{[\text{RCH}=\text{CH}_2]_0^{1-n} - [\text{RCH}=\text{CH}_2]_\tau^{1-n}}{\tau(1-n)},$$

где  $n \neq 1$ ;  $[\text{RCH}=\text{CH}_2]_0$  и  $[\text{RCH}=\text{CH}_2]_\tau$  – молярные концентрации алкена в начальный момент времени и в момент времени  $t = \tau$ .

Такое же выражение можно написать и для константы скорости реакции (4) по второму исходному веществу –  $\text{CO} + \text{H}_2$

$$k = \frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0^{1-n} - [\text{CO} + \text{H}_2]_\tau^{1-n}}{\tau(1-n)}; \quad n \neq 1.$$

Для реактора периодического действия объема  $V$  имеют место соотношения:

$$[\text{CO} + \text{H}_2]_0 = \frac{n_{\text{CO}+\text{H}_2}^0}{V} \quad \text{и} \quad [\text{CO} + \text{H}_2]_\tau = \frac{n_{\text{CO}+\text{H}_2}^\tau}{V},$$

где  $[\text{CO} + \text{H}_2]_0$  и  $[\text{CO} + \text{H}_2]_\tau$  – число молей синтез-газа при  $t = 0$  и  $t = \tau$ .

Применив двухпараметрическую корреляцию [11] к синтез-газу,

$$Z = \frac{P^0}{n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}^0 RT} = \frac{P^\tau}{n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}^\tau RT},$$

где  $Z$  – коэффициент сжимаемости,  $P^0$  и  $P^\tau$  – давление в реакторе при  $t = 0$  и  $t = \tau$ , получим

$$\frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0}{[\text{CO} + \text{H}_2]_\tau} = \frac{n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}^0}{n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}^\tau} = \frac{P^0}{P^\tau}.$$

В волюметрическом методе при расчете констант скоростей объем поглощенных газов относят обычно к атмосферному давлению, поэтому  $P^0 V = P_{\text{атм}} V^0$ , где  $V^0$  – объем синтез-газа при атмосферном давлении. Аналогично  $P^0 V = P_{\text{атм}} V_\tau$ .

Если весь алкен вступит в реакцию, то согласно ее стехиометрии [уравнение (4)], весь объем синтез-газа, содержащийся в реакторе, также должен вступить в реакцию. Тогда  $V_0$  – объем синтез-газа, приведенный к  $P = P_{\text{атм}}$ , необходимый для 100% превращения алкена. Следовательно

$$\frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0}{[\text{CO} + \text{H}_2]_\tau} = \frac{V_0}{V_\tau}.$$

Из него можно вывести формулу для расчета константы скорости реакции (4), имеющей порядок  $n$  по алкену,  $n \neq 1$ :

$$k = \frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0^{1-n}}{\tau(1-n)} \left[ 1 - \left( \frac{V_\tau}{V_0} \right)^{1-n} \right] = \frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0^{1-n}}{\tau(1-n)} \left[ 1 - \left( \frac{V_0 - V_\tau^{\text{погл}}}{V_0} \right)^{1-n} \right], \quad (5)$$

**Таблица 3.** Гидроформилирование изобутилена в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

$\tau$ , мин	$\alpha$ , %	$V_{\text{CO}+\text{H}_2}^{\text{погл}}$ , л (н.у.)	$k \times 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	
			по расходованию изобутилена	по поглощению синтез-газа
3	16	5.6	48.6	48.7
7	29	10.2	48.8	48.6
11	41	14.4	48.5	48.7
25	71	24.9	49.1	48.8
62	95	33.3	50.7	48.5

Примечание. Давление 29.4 МПа;  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$  (об. %);  $[\text{Co}] = 8.0 \times 10^{-3}$  г-атом/л; 135°C. Загрузки: 87.5 г изобутилена, 87.5 г гексана (растворитель);  $V_0^{\text{CO}+\text{H}_2} = 35.0$  л – объем синтез-газа, поглощенного в реакторе при 100% конверсии изобутилена, приведенный к нормальным условиям;  $\tau$  – время реакции,  $\alpha$  – конверсия изобутилена.

где  $V_\tau^{\text{погл}} = V_0 - V_\tau$  – объем синтез-газа, поглощенного к моменту времени  $\tau$ ;  $V_\tau$  – объем синтез-газа, оставшийся в реакторе к моменту времени  $\tau$ .

Для реакции (4), если порядок по алкену равен 1, аналогично можно получить формулу<sup>1</sup>

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[\text{CO} + \text{H}_2]_0}{[\text{CO} + \text{H}_2]_\tau} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_0}{V_0 - V^{\text{погл}}}. \quad (6)$$

В экспериментах для точного определения объемов поглощенных газов, как было описано выше, при падении давления в реакторе в него добавляли газ из буферной емкости с целью поддержания изобарных условий протекания реакции. Буферную емкость калибровали. Для этого содержащийся в ней газ дросселировали в атмосферу через газовый счетчик ГСБ-400 и строили калибровочный график, из которого находили объем поглощенного синтез-газа при атмосферном давлении.

Сходные формулы можно получить и для реакций, идущих с поглощением оксида углерода и водорода.

В табл. 3 представлены результаты расчета глубины превращения алкена, а также значение констант скоростей, рассчитанных по газохроматографическому анализу и по поглощению синтез-газа.

<sup>1</sup> Если экспериментальные данные по кинетике достаточно надежны и порядок реакции определен правильно, а реакция протекает в кинетической области, расчеты по формуле (6) при разных значениях времени реакции должны давать одинаковые значения константы скорости, совпадающие в пределах погрешности ее определения.

**Таблица 4.** Гидрокарбоксилирование циклогексена в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , модифицированного пиридином

$\tau$ , мин	$\alpha$ , %	$V_{\text{CO}+\text{H}_2}^{\text{полг}}$ , л (н.у.)	$k \times 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	
			По расходованию воды	По поглощению оксида углерода
11	15	6.0	15.3	14.7
17	22	9.0	14.9	15.0
21	27	11.0	15.1	14.8
30	36	14.4	15.0	14.9

Примечание. Давление 25.0 МПа; температура 160°C;  $[\text{Co}] = 0.05$  г-атом/л. Мольное отношение  $\text{Co} : \text{Py} = 1 : 4$ . Загрузка 146.0 г циклогексена, 32.0 г воды, 96.0 г ацетона;  $V_0^{\text{CO}} = 39.0$  л – объем оксида углерода, поглощенный в реакторе при 100% конверсии циклогексена, приведенный к нормальным условиям,  $\alpha$  – конверсия циклогексена.

**Таблица 5.** Гидрирование N-бензилиденанилина

$\tau$ , мин	$\alpha$ , %	$V_{\text{H}_2}^{\text{полг}}$ , л (н.у.)	$k \times 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	
			по расходованию ненасыщенного субстрата	по поглощению водорода
18	2	0.27	1.3	1.2
54	6	0.78	1.1	1.0
90	9	1.19	1.2	1.4
119	12	1.59	1.2	1.1
153	15	2.0	1.4	1.3
184	18	2.4	1.1	1.1

Примечание. Давление 20.0 МПа;  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$  (об. %);  $[\text{Co}] = 0.032$  г-атом/л; 155°C. Загрузка: 107.3 г N-бензилиденанилина, 127.1 г 2-пропанола (растворитель); 3.0 г  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ; 8.75 г  $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ;  $\alpha$  – конверсия N-бензилиденанилина;  $V_0^{\text{H}_2} = 13.2$  л – объем водорода, поглощенный в реакторе при 100% конверсии N-бензилиденанилина, приведенный к нормальным условиям.

Аналогичные параметры реакций гидрокарбоксилирования циклогексена и гидрирования N-бензилиденанилина представлены в табл. 4 и 5. Их анализ показывает, что значение констант скоростей исследованных реакций, рассчитанных по расходованию ненасыщенных субстратов и волюметрическим методом, хорошо согласуются друг с другом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Falbe J. New Synthesis with carbon monoxide. Berlin: Springer, 1980. 465 p.
2. Виграненко Ю.Т., де Векки А.В., Крылова Т.Е., Колужникова Е.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 11. С. 1604.
3. Вишневский Н.Е., Глуханов Н.П., Ковалев И.С. Машины и аппараты высокого давления с герметичным электроприводом. Л.: Машиностроение, 1977. 255 с.
4. Виграненко Ю.Т., Тарасов Б.П., Рыбаков В.А. и др. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. Вып. 7. С. 843.
5. Виграненко Ю.Т., Сухов С.Ю. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 2. С. 238.
6. Виграненко Ю.Т. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. Вып. 1. С. 97.
7. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984. 376 с.
8. Рудковский Д.М., Трифель А.Г., Драгунская В.С. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института химической переработки газов "Химгаз". М.: Госгеолитиздат, 1951. Вып. 5. С. 76.
9. Левин С.З., Динер И.С., Кучинский В.Н. Процессы каталитического гидрирования в производстве мономеров и полупродуктов. Л.: Химия, 1966. С. 113.
10. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Т.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. 565 с.
11. Рид Р., Прауэниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 544.35+541.8

АНАЛИЗ ВЕЛИЧИН КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ В РАСТВОРАХ  
ФОРМИАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ИХ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ© 2022 г. И. Ю. Шилов<sup>a,\*</sup>, А. К. Лященко<sup>b</sup><sup>a</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991 Москва, Россия<sup>b</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: ignatshilov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2022 г.

После доработки 11.03.2022 г.

Принята к публикации 14.03.2022 г.

Проведен расчет коэффициентов активности воды и ионов в растворах формиатов щелочных металлов при 298 К по обобщенной теории Дебая–Хюккеля с использованием экспериментальных значений их статической диэлектрической проницаемости. Показано, что модель качественно воспроизводит немонотонную зависимость коэффициентов активности в растворах формиатов натрия и калия. Обсуждено влияние гидратации и ионной ассоциации на термодинамические свойства в ряду исследованных систем.

**Ключевые слова:** растворы электролитов, ионные пары, гидратация

**DOI:** 10.31857/S0044453722100296

Развитая нами в 2015 г. обобщенная теория Дебая–Хюккеля (ОТДХ) [1, 2] позволяет проводить расчеты коэффициентов активности в растворах электролитов без оптимизации параметров модели, если известны экспериментальные значения статической диэлектрической проницаемости (ДП). Статическая ДП определяется методом диэлектрической спектроскопии [3, 4] на основе измерения обобщенной ДП путем экстраполяции результатов к нулевой частоте. Такой способ расчета коэффициентов активности позволяет анализировать взаимосвязь диэлектрических и термодинамических свойств растворов электролитов с учетом эффектов сольватации и ионной ассоциации. Подобный анализ уже проводился для растворов хлоридов [1], иодидов [5], нитратов [6] и сульфатов [7] щелочных металлов, а также для ряда солей натрия [8] и алюминия [9].

С целью расширения круга систем в данной работе исследованы растворы формиатов щелочных металлов. Формиаты представляют интерес для создания систем накопления энергии на основе реакции их каталитического превращения в бикарбонат и водород [10]. Водный раствор формиата калия рассматривается и изучается как потенциальное рабочее вещество в холодильных машинах, системах кондиционирования воздуха и других теплофизических устройствах [11–13]. С точки зрения молекулярной биологии, растворы

формиатов наряду с другими карбоксилатами могут служить модельными системами для изучения специфических взаимодействий ионов (прежде всего катионов натрия и калия) с белками [14, 15].

## МОДЕЛЬ

Обобщенная теория Дебая–Хюккеля [1, 2] основана на классических подходах, связанных с применением линеаризованного уравнения Пуассона–Больцмана и процедуры заряджения по Дебаю, но в отличие от оригинальной модели учитывает изменение ДП раствора с концентрацией. Концентрационная зависимость ДП  $\epsilon$  описывается с помощью функции  $f(\kappa_0)$ :

$$\epsilon = \epsilon_0 f(\kappa_0), \quad (1)$$

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость чистого растворителя,  $\kappa_0$  – обычным образом определенная обратная длина Дебая:

$$\kappa_0^2 = \frac{4\pi e_0^2}{\epsilon_0 k T V} \sum_i N_i z_i^2. \quad (2)$$

В уравнении (2)  $e_0$  – элементарный заряд,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $V$  – объем раствора,  $N_i$  – число ионов  $i$ -го типа,  $z_i$  – зарядовое число иона.

Коэффициент активности воды и рациональный среднеионный коэффициент активности полностью диссоциированного электролита

$C_{v_{\pm}}^{z_{\pm}} A_{v_{\pm}}^{z_{\pm}}$  состоят из двух вкладов, которые отвечают соответственно ион-ионным взаимодействиям (индекс 1) и взаимодействиям ион-вода (сольватация, индекс 2):

$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_{w,1} + \ln \gamma_{w,2}, \quad (3)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm,1} + \ln \gamma_{\pm,2}. \quad (4)$$

Вклады для коэффициента активности воды даются формулами:

$$\sigma_1(\kappa_0, a) = 3 \int_0^1 \frac{f(\kappa_0 \lambda)^{3/2} - \frac{3}{2} \sqrt{f(\kappa_0 \lambda)} f'(\kappa_0 \lambda) \kappa_0 \lambda - a f'(\kappa_0 \lambda) \kappa_0^2 \lambda^2}{f(\kappa_0 \lambda)^2 (\sqrt{f(\kappa_0 \lambda)} + \kappa_0 a \lambda)^2} \lambda^2 d\lambda, \quad (7)$$

$$\sigma_2(\kappa_0) = -2\kappa_0 \int_0^1 \frac{f'(\kappa_0 \lambda) \lambda^2 d\lambda}{f(\kappa_0 \lambda)^2}, \quad (8)$$

где  $f'(x)$  – производная  $f(x)$ .

Вклады в среднеионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  равны:

$$\ln \gamma_{\pm,1} = -\frac{|z_+ z_-| e_0^2}{2\epsilon k T} \frac{\kappa}{1 + a\kappa} + \frac{\bar{V}_{\pm} \kappa_0^3 \sigma_1(\kappa_0, a)}{24\pi N_A}, \quad (9)$$

$$\ln \gamma_{\pm,2} = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{2k T R_{\pm}} \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) - \frac{\bar{V}_{\pm} \kappa_0^2 \sigma_2(\kappa_0)}{16\pi N_A R_{\pm}}. \quad (10)$$

В уравнениях (9) и (10)  $\kappa$  – обратная длина Дебая для раствора с ДП  $\epsilon$ ,  $\bar{V}_{\pm}$  – среднеионный парциальный объем.

Для перевода рациональных ионных коэффициентов активности в моляльную шкалу с целью сравнения с экспериментальными данными, к правой части уравнения (4) следует прибавить выражение  $-\ln(1 + \nu m_s M_w)$  [16], где  $m_s$  – моляльность соли,  $M_w$  – молярная масса воды,  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ . Далее под величиной  $\gamma_{\pm}$  будем понимать моляльный коэффициент активности.

### КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрические свойства водных растворов формиатов щелочных металлов определялись в работах [17–20]. В работе [17] изучались растворы LiFm, KFm и CsFm при температурах 283, 298 и 313 К. Комплексная ДП  $\epsilon^*(\omega)$  в этой работе опре-

$$\ln \gamma_{w,1} = \frac{\bar{V}_w \kappa_0^3 \sigma_1(\kappa_0, a)}{24\pi N_A}, \quad (5)$$

$$\ln \gamma_{w,2} = -\frac{\bar{V}_w \kappa_0^2 \sigma_2(\kappa_0)}{16\pi N_A R_{\pm}}. \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6)  $\bar{V}_w$  – парциальный мольный объем воды,  $N_A$  – число Авогадро,  $a$  – расстояние наибольшего сближения ионов,  $R_{\pm}$  – средний ионный радиус. Функции  $\sigma_1(\kappa_0, a)$  и  $\sigma_2(\kappa_0)$  выражаются соотношениями:

делялась в интервале частот  $\Delta\nu = 7-23.5$  ГГц и аппроксимировалась уравнением Коула–Коула:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (11)$$

где  $\omega$  – круговая частота,  $\tau$  – время релаксации,  $\alpha$  – параметр распределения времен релаксации,  $\epsilon$  – статическая ДП,  $\epsilon_{\infty}$  – высокочастотный предел ДП, который принимался равным 5 для всех концентраций. Таким образом, статическая ДП растворов определялась в результате экстраполяции аппроксимированных экспериментальных точек к нулевой частоте. В работе [17] отмечалась возможная неточность значений статической ДП растворов CsFm, которые были пересмотрены в работах [18, 19]. В работе [20] растворы NaFm изучались при 298 К в интервале частот  $\Delta\nu = 0.2-89$  ГГц, а для аппроксимации комплексной ДП использовалось уравнение с двумя дебаевскими слагаемыми. Оба релаксационных процесса были отнесены к движению молекул воды. В диэлектрическом спектре также были обнаружены признаки релаксации ионных пар, однако количественно этот процесс охарактеризовать не удалось.

Экспериментальные статические ДП представлены на рис. 1. Для использования в расчетах коэффициентов активности ДП растворов аппроксимировали аналитическими выражениями, приведенными в табл. 1. Для ДП чистой воды использовано значение из [21].

### РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Концентрационные зависимости ДП растворов в виде полиномов из табл. 1 использовали для расчетов коэффициентов активности растворов формиатов щелочных металлов в рамках обоб-

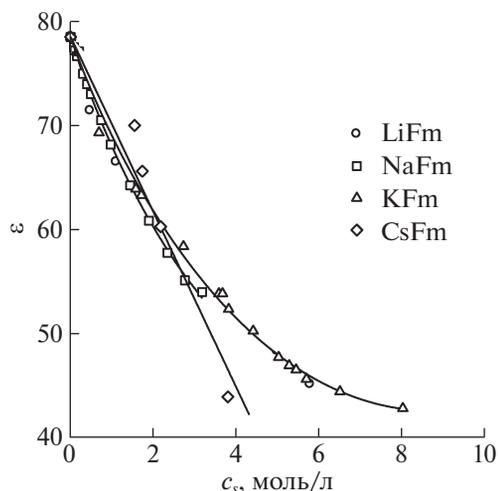
щенной теории Дебая–Хюккеля [1, 2]. Параметры модели (расстояние наибольшего сближения ионов  $a$  и средний ионный радиус  $R_{\pm}$ ) рассчитывали по формулам:

$$a = R_+ + R_-, \quad R_{\pm} = \frac{R_+ + R_-}{2}, \quad (12)$$

где  $R_+$  и  $R_-$  – радиусы катиона и аниона. Размеры катионов оценивались по Полингу [22] (табл. 2). Выбор радиуса для формиат-аниона ( $\text{Fm}^-$ ) вызывает определенное затруднение в связи с его не сферичностью. Нами был использован борновский радиус  $1.74 \text{ \AA}$ , рассчитанный из энергии Гиббса гидратации ( $-395 \text{ кДж/моль}$  из книги [23]). Данный радиус является промежуточным между двумя различающимися оценками термодимического радиуса формиата:  $1.69 \text{ \AA}$  [24] и  $2.00 \text{ \AA}$  [25]. Плотности растворов брали из работ [20, 26–28]. Таким образом, расчет коэффициентов активности проводили без оптимизации параметров модели.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов для растворов NaFm и KFm при температуре 298 К, для которых имеются экспериментальные данные [29] для сравнения, изображены на рис. 2 и 3. Рассчитанные по обобщенной модели коэффициенты активности качественно воспроизводят немонотонный характер концентрационных зависимостей соответствующих экспериментальных величин, который невозможно воспроизвести в рамках второго приближения теории Дебая–Хюккеля (рис. 2, 3). Расчет среднеионного коэффициента активности  $\gamma_{\pm}$  для раствора NaFm дает заниженные значения для разбавленных растворов и завышенные для концентрированных (рис. 2). Для растворов KFm модель дает заниженные значения во всем концентрационном интервале за исключением предела низких концентраций (рис. 3). В соответствии с результатами работ [5, 8], в ОТДХ неявно предполагается некоторая степень ионной ассо-



**Рис. 1.** Статическая диэлектрическая проницаемость водных растворов формиатов щелочных металлов при 298 К. Точки – экспериментальные данные (LiFm [17], NaFm [20], KFm [17], CsFm [18]), линии – аппроксимация данных,  $c_s$  – молярная концентрация соли.

циации раствора, и в данном случае оказывается, что она примерно соответствует степени ионной ассоциации растворов NaFm, но выше чем у растворов KFm. Следовательно, растворы NaFm более ассоциированы, чем растворы KFm, что подтверждается анализом кондуктометрических данных [30].

Чувствительность результатов расчета коэффициентов активности для растворов KFm к неопределенности значения радиуса формиат-иона характеризуется следующими оценками: при изменении радиуса от  $1.69$  до  $2.00 \text{ \AA}$  величина  $\gamma_{\pm}$  при  $m = 1 \text{ кг/моль}$  возрастает на  $0.5\%$ , тогда как при выбранном значении радиуса рассчитанный  $\gamma_{\pm}$  меньше экспериментального на  $4.6\%$ . При варьировании коэффициента при линейном слагаемом

**Таблица 1.** Концентрационные зависимости статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  водных растворов формиатов щелочных металлов при 298 К по данным [17–20]

Соль	Зависимость $\epsilon(c_s)$	$m_{s,\text{max}}$ , моль/кг	$c_{s,\text{max}}$ , моль/л	Ссылка
LiFm	$\epsilon = 78.36 - 12.06c_s + 2.703c_s^{3/2}$	6.9	5.8	[17]
NaFm	$\epsilon = 78.36 - 13.89c_s + 3.372c_s^{3/2}$	3.5	3.2	[20]
KFm	$\epsilon = 78.36 - 12.26c_s + 2.761c_s^{3/2}$	12	8	[17]
CsFm	$\epsilon = 78.36 - 8.404c_s$	4.7	3.8	[18, 19]

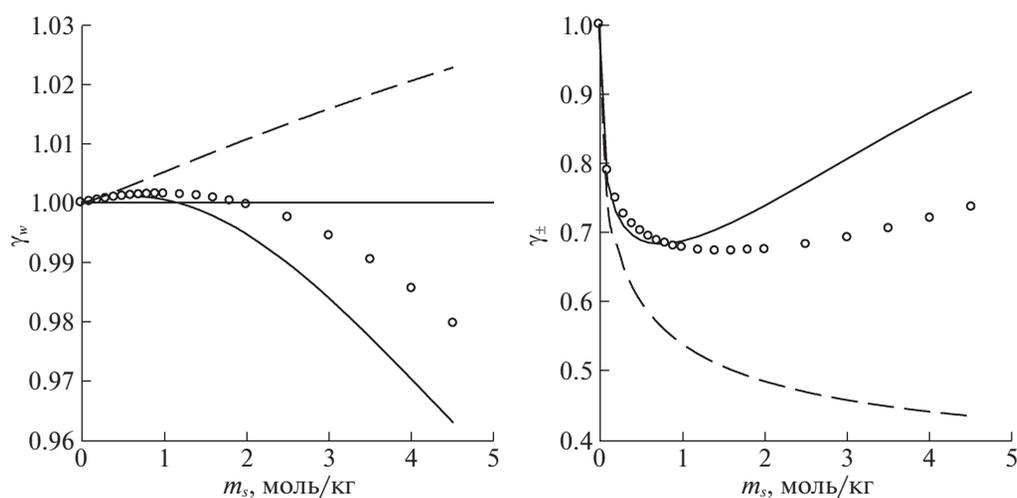
Обозначения:  $c_s$  – молярная концентрация соли (моль/л),  $c_{s,\text{max}}$  и  $m_{s,\text{max}}$  – максимальные молярная концентрация и моляльность соли в экспериментальных данных по  $\epsilon$ .

**Таблица 2.** Ионные радиусы, использованные в расчетах

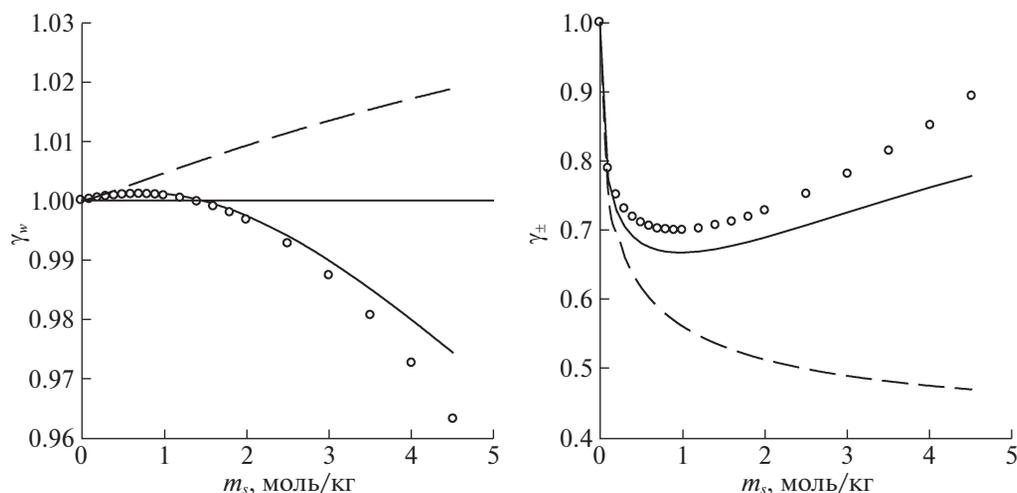
Ион	$R, \text{ \AA}$
$\text{Li}^+$	0.60
$\text{Na}^+$	0.95
$\text{K}^+$	1.33
$\text{Cs}^+$	1.69
$\text{Fm}^-$	1.74

в концентрационной зависимости ДП в пределах  $\pm 10\%$  величина  $\gamma_{\pm}$  при  $m = 1$  моль/кг меняется в пределах  $\pm 3\%$ .

Из сравнения экспериментальных коэффициентов активности (рис. 4) следует, что  $\gamma_{\pm}(\text{KFm}) > \gamma_{\pm}(\text{NaFm})$ , и можно предположить, что для всего ряда формиатов щелочных металлов среднеионный коэффициент активности растет с увеличением радиуса катиона, как это имеет место в рядах фторидов, гидроксидов и ацетатов щелочных металлов [16]. Таким образом, оказывается, что в ряду растворов формиатов щелочных металлов (по крайней мере, на примере  $\text{NaFm}$  и  $\text{KFm}$ ) с увеличением радиуса катиона уменьшается как гидратация ионов, так и ионная ассоциация. Эти две тенденции разнонаправленно влияют на порядок коэффициентов активности, который в итоге можно объяснить доминированием факто-



**Рис. 2.** Коэффициент активности воды (слева) и среднеионный коэффициент активности (справа) в водных растворах формиата натрия при 298 К. Сплошная линия – расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, пунктирная линия – расчет по второму приближению теории Дебая–Хюккеля, кружки – экспериментальные данные [29],  $m_s$  – моляльность соли.



**Рис. 3.** Коэффициент активности воды (слева) и среднеионный коэффициент активности (справа) в водных растворах формиата калия при 298 К. Сплошная линия – расчет по обобщенной теории Дебая–Хюккеля, пунктирная линия – расчет по второму приближению теории Дебая–Хюккеля, кружки – экспериментальные данные [29],  $m_s$  – моляльность соли.

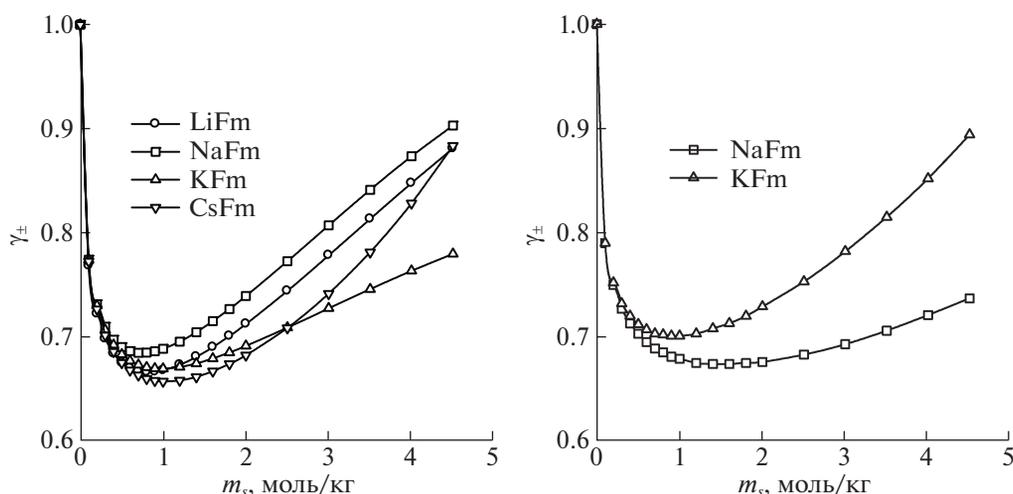


Рис. 4. Рассчитанные по обобщенной теории Дебая–Хюккеля (слева) и экспериментальные [29] (справа) среднеионные коэффициенты активности в водных растворах формиатов щелочных металлов при 298 К,  $m_s$  – моляльность соли.

ра ассоциации. Такая зависимость степени ионной ассоциации и коэффициентов активности от радиуса катиона противоположна наблюдающейся в растворах хлоридов, бромидов, иодидов и нитратов щелочных металлов [1, 5, 6]. Поэтому, учитывая в явной форме только гидратацию, модель прогнозирует соотношение коэффициентов активности  $\gamma_{\pm}(\text{KFm}) < \gamma_{\pm}(\text{NaFm})$ , противоположное экспериментально наблюдаемому (рис. 4). Для всего ряда растворов формиатов анализ порядка коэффициентов активности затруднен тем, что данные по ДП для разных систем взяты из различных источников.

Интерпретация термодинамических свойств растворов электролитов в терминах баланса вкладов электростатики, гидратации и ионной ассоциации проводилась и другими авторами, например, на основе модифицированной теории Робинсона–Стокса [31]. В работе [31] согласие с экспериментальными коэффициентами активности в растворах NaFm и KFm было достигнуто варьированием, по крайней мере, четырех параметров, значения которых не были сопоставлены с данными независимых методов. Особенность нашего подхода в том, что два вклада рассчитываются независимо на основе диэлектрических данных.

Таким образом, расчет коэффициентов активности в растворах формиатов щелочных металлов по обобщенной теории Дебая–Хюккеля качественно воспроизводит характер их концентрационных зависимостей. Результаты расчетов согласуются с ослаблением ионной ассоциации в ряду растворов при увеличении радиуса катиона, которое сильнее влияет на порядок коэффициентов активности, чем ослабление гидратации.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 121031300090-2) и государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 31. P. 10087. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04555>
2. Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K. // AIChE J. 2022. V. 68. № 2. e17515. <https://doi.org/10.1002/aic.17515>
3. Buchner R., Heftner G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 40. P. 8984. <https://doi.org/10.1039/B906555P>
4. Lyashchenko A., Lileev A. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008. <https://doi.org/10.1021/je900961m>
5. Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K. // J. Mol. Liq. 2017. V. 240. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.010>
6. Шилов И. Ю., Лященко А. К. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 925. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21070126>
7. Шилов И. Ю., Лященко А. К. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1114. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20080152>
8. Shilov I. Yu., Lyashchenko A. K. // J. Sol. Chem. 2019. V. 48. № 2. P. 234. <https://doi.org/10.1007/s10953-019-00860-8>

9. Шилов И.Ю., Лященко А.К. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 1006.  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19090216>
10. Wiener H., Zaidman B., Sasson Y. // Sol. Energy. 1989. V. 43. № 5. P. 291.  
[https://doi.org/10.1016/0038-092X\(89\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0038-092X(89)90116-3)
11. Aittomäki A., Lahti A. // Int. J. Refrig. 1997. V. 20. № 4. P. 276.  
[https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(97\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(97)00006-6)
12. Riffat S.B., James S.E., Wong C.W. // Int. J. Energy Res. 1998. V. 22. № 12. P. 1099.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-114X\(199810\)22:12<1099::AID-ER450>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-114X(199810)22:12<1099::AID-ER450>3.0.CO;2-K)
13. Wen T., Wang M., Chen Y. et al. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2019. V. 134. P. 131.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.031>
14. Jagoda-Cwiklik B., Vácha R., Lund M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 51. P. 14077.  
<https://doi.org/10.1021/jp709634t>
15. Vrbka L., Vondrášek J., Jagoda-Cwiklik B. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 103. № 42. P. 15440.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.0606959103>
16. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
17. Иванова К.С. Особенности перехода от водно-электролитного к электролитно-водному растворителю на примере карбоксилатных водно-солевых систем: Дис.... канд. хим. наук: 02.00.01 – неорганическая химия. М.: ИОНХ, 1990. 199 с.
18. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1686.
19. Loginova D.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K. et al. // Mendeleev Commun. 2003. V. 13. № 2. P. 68.  
<https://doi.org/10.1070/MC2003v013n02ABEH001684>
20. Rahman H.M.A., Hefter G., Buchner R. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 1. P. 314.  
<https://doi.org/10.1021/jp207504d>
21. Kaatz U. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 4. P. 371.  
<https://doi.org/10.1021/je00058a001>
22. Pauling L. // J. Am. Chem. Soc. 1927. V. 49. № 3. P. 765.  
<https://doi.org/10.1021/ja01402a019>
23. Marcus Y. Ions in Solution and Their Solvation. New Jersey: Wiley, Hoboken, 2015.
24. Jenkins H.D.B., Thakur K.P. // J. Chem. Educ. 1979. V. 56. № 9. P. 576.  
<https://doi.org/10.1021/ed056p576>
25. Roobottom H.K., Jenkins H.D.B., Passmore J. et al. // J. Chem. Educ. 1999. V. 76. № 11. P. 1570.  
<https://doi.org/10.1021/ed076p1570>
26. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Под ред. С.А. Симановой. СПб.: АНО НПО Профессионал, 2004. 998 с.
27. Isono T. // Rikagaku Kenkyusho Hokoku (Reports of the Institute of Physical and Chemical Research) 1985. V. 61. № 2. P. 53.
28. Rice M.J., Kraus C.A. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1953. V. 39. № 8. P. 802.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.39.8.802>
29. Partanen J.I., Covington A.K. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. № 12. P. 4524.  
<https://doi.org/10.1021/je200490x>
30. Bončina M., Apelblat A., Bešter-Rogač M. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 1951.  
<https://doi.org/10.1021/je900903w>
31. Рудаков А.М., Сергиевский В.В., Жукова Т.В. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 915.  
<https://doi.org/10.7868/S0044453714050288>

ОТРАЖЕНИЕ И РАДИОЯРКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФОРМИАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МИЛЛИМЕТРОВЫХ ВОЛНАХ© 2022 г. А. К. Лященко<sup>а,\*</sup>, В. С. Дуняшев<sup>а</sup><sup>а</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: aklyas@mail.ru, vsdn2@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.01.2022 г.

После доработки 21.04.2022 г.

Принята к публикации 22.04.2022 г.

Развивается новый подход к анализу гидратации в растворах электролитов, исследующий связь их диэлектрических, квазиоптических и радиоярких параметров в сантиметровой и миллиметровой областях спектра. В области невысоких концентраций обнаружено интересное свойство. Собственное излучение на миллиметровых волнах одних растворов электролитов сильнее, а других растворов электролитов слабее по сравнению с чистой водой. Радиояркие контрасты связаны с наличием двух вкладов, определяемых соотношением ионных и дипольных потерь диэлектрического спектра. Указанная закономерность рассмотрена на примере растворов формиатов щелочных металлов и ряда других систем.

*Ключевые слова:* диэлектрическая спектроскопия, радиометрия, водные растворы формиатов щелочных металлов

DOI: 10.31857/S0044453722110164

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие диэлектрической СВЧ спектроскопии сделало доступным для исследования миллиметровую (мм) область спектра. Она представляет повышенный теоретический и практический интерес в случае водных растворов [1–5]. Здесь находится частотная граница коллективных релаксационных процессов в воде и растворах. Для этой области характерны биологические эффекты мм волн [1–3]. Было показано, что начальный участок мм диапазона (60–100 ГГц) представляет высокочастотный склон основного максимума дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов. В начальной области концентраций он может быть описан при выборе достаточно простой релаксационной модели дебаевского вида или уравнения Коула–Коула с небольшим параметром распределения времен релаксации, полученных в области максимума дисперсии воды растворов. В согласии с экспериментом это было показано на примере растворов сульфатов щелочных металлов и ряда других систем [6–8]. Тем самым, из расчетов можно оценить квазиоптические коэффициенты, коэффициенты излучения и радиояркие контрасты разных растворов в мм области. В настоящей работе такое сравнение проведено для растворов формиатов щелочных металлов с использованием ранее полученных

данных комплексной диэлектрической проницаемости в области максимума дисперсии воды и растворов в сантиметровой области спектра [9–11].

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Радиояркая температура  $T_b$  является дистанционно измеримой характеристикой веществ и их состояния. В частности, она связана с термодинамической температурой  $T$  тела соотношением  $T_b(\nu) = \chi(\nu) * T$ , где  $\nu$  – частота, на которой измеряется излучение от тела, а  $\chi(\nu)$  – коэффициент излучения на данной частоте. При полном поглощении излучения образцом в условиях термодинамического равновесия справедливо соотношение:  $\chi(\nu) = 1 - R(\nu)$ , где  $R(\nu)$  – коэффициент отражения, который можно получить из данных по комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов  $\epsilon^*(\nu)$  с помощью формулы Френеля для случая нормально падающей волны:

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

Приведенные выше соотношения позволяют получать радиояркие температуры, исходя из существующего большого массива литературных данных по частотным зависимостям диэлектрических свойств водных растворов с разной

концентрацией и при разных температурах. К сожалению, по техническим причинам прямые измерения диэлектрических параметров растворов на миллиметровых частотах затруднены [12–14]. Поэтому в работе была использована экстраполяция известных диэлектрических данных, найденных для частот 7–25 ГГц [9–11], на частоту 61.2 ГГц, а также соответствующие данные по электропроводности [15, 16].

Комплексная диэлектрическая проницаемость на частоте  $\nu$  определяется как  $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$ , где  $\epsilon'$  – диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon''$  – диэлектрические потери,  $i$  – мнимая единица. В случае неэлектролитов для воспроизведения спектра  $\epsilon^*(\nu)$  в диапазоне частот обычно используют функцию Дебая, модифицированную Коулом и Коулом [17, 18]:

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_\infty$  – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии;  $\epsilon_s$  – статическая диэлектрическая проницаемость;  $\tau$  – время релаксации;  $\alpha$  – параметр распределения времен релаксации.

Значение  $\epsilon''(\nu)$  для воды определяется дипольной релаксацией молекул и может быть получено из выражения (2). В случае растворов электролитов поглощение идет уже по двум механизмам, связанным как с переориентациями дипольных молекул воды, так и смещениями заряженных ионов в переменном электромагнитном поле. Вклад ионных потерь рассчитывается с использованием экспериментальных данных по низкочастотной электропроводности [18]:

$$\epsilon_i''(\nu) = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\nu}, \quad (3)$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная ( $8.854 \times 10^{-12}$  Ф/м),  $\sigma$  – удельная электропроводность раствора, См/м. Таким образом, для растворов электролитов общие диэлектрические потери находятся как сумма потерь, рассчитанных по (1) и (2):

$$\epsilon''(\nu) = \epsilon_d''(\nu) + \epsilon_i''(\nu), \quad (4)$$

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

Ионный вклад в  $\epsilon''(\nu)$  быстро уменьшается с ростом частоты, поэтому им часто пренебрегают в миллиметровой области частот. В связи с этим представляет интерес сопоставить оба варианта расчета радиоярких характеристик растворов. В одном случае учитываются как ионные, так и дипольные диэлектрические потери ( $R$ ,  $\chi$ ,  $T_b$ ), а

в другом – учитывается только дипольный вклад в  $\epsilon''(R(d), \chi(d), T_b(d))$ .

Во многих случаях концентрационные и температурные зависимости  $T_b$  нагляднее представлять с использованием величины

$$\Delta T_b = T_{b(\text{раствора})} - T_{b(\text{воды})} = \chi_{\text{раствора}} T - \chi_{\text{воды}} T = (R_{\text{воды}} - R_{\text{раствора}}) T. \quad (5)$$

В данной работе рассматриваются данные при  $T = 283, 298$  и  $313$  К.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены составляющие коэффициента отражения, передающие специфику водно-электролитных систем. Их наличие связано с присутствием сопоставимых вкладов дипольных и ионных потерь на миллиметровых волнах (4). В случае повышенной гидратации ионов влияние дипольных потерь определяет общее изменение коэффициентов отражения по сравнению с водой. При слабой (отрицательной) гидратации ионов калия и цезия в области невысоких концентраций проявляется влияние ионных потерь. Это обуславливает возможность разнонаправленных изменений коэффициентов отражения и сопутствующих параметров по сравнению с водой в начальной области концентраций. Характерный пример концентрационных изменений  $R$  в случае слабой (отрицательной) гидратации катиона приведен на рис. 1. Изменение температуры сказывается на рассматриваемых концентрационных зависимостях. При этом небольшой экстремум снимается уже при небольшом увеличении температуры.

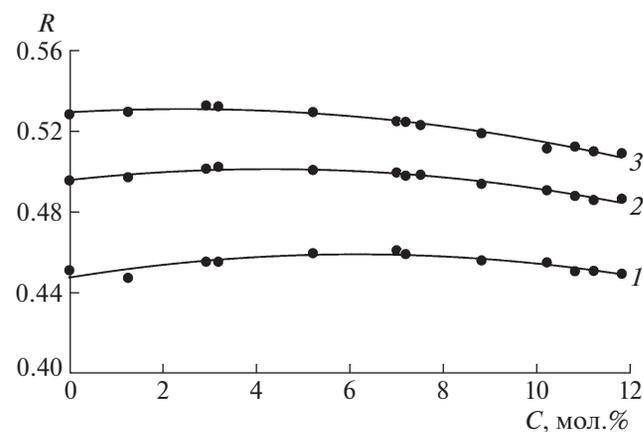


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента отражения  $R(\nu = 61.2$  ГГц) для водного раствора формиата калия КНСО при разных температурах: 1 – 283 К, 2 – 298 К, 3 – 313 К.

**Таблица 1.** Коэффициенты отражения  $R$  растворов формиатов щелочных металлов на частоте 61.2 ГГц. Расчет из диэлектрических данных ( $C$  – концентрация соли)

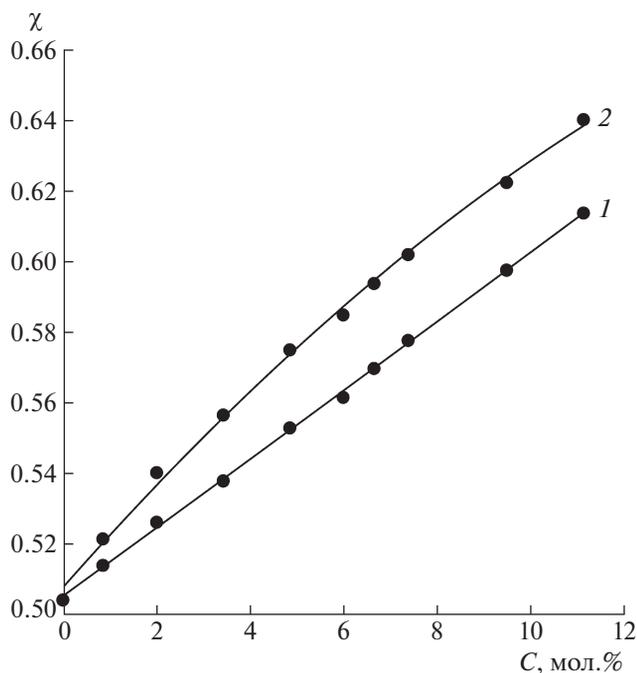
Система	$C$ , моль %	$T = 283 \text{ K}$		$T = 298 \text{ K}$		$T = 313 \text{ K}$	
		$R_d^*$	$R$	$R_d^*$	$R$	$R_d^*$	$R$
$\text{H}_2\text{O}$	0	0.451	0.451	0.496	0.496	0.528	0.528
$\text{LiHCOO}/\text{H}_2\text{O}$	0.85	0.422	0.430	0.478	0.486	0.511	0.519
	2.00	0.402	0.416	0.460	0.474	0.494	0.508
	3.42	0.386	0.405	0.443	0.462	0.478	0.499
	4.84	0.367	0.389	0.425	0.447	0.461	0.485
	5.98	0.352	0.376	0.415	0.439	0.447	0.473
	6.64	0.346	0.369	0.406	0.430	0.440	0.467
	7.37	0.341	0.363	0.398	0.422	0.432	0.459
	9.47	0.327	0.348	0.378	0.403	0.411	0.439
	11.11	0.302	0.321	0.360	0.386	0.397	0.421
$\text{KHCOO}/\text{H}_2\text{O}$	1.25	0.429	0.448	0.480	0.497	0.513	0.529
	2.92	0.418	0.456	0.466	0.501	0.498	0.532
	3.18	0.415	0.456	0.464	0.502	0.496	0.532
	5.20	0.407	0.460	0.450	0.501	0.478	0.529
	6.99	0.398	0.461	0.438	0.500	0.462	0.525
	7.18	0.394	0.459	0.437	0.498	0.460	0.524
	7.50	–	–	0.435	0.498	0.456	0.523
	8.80	0.387	0.456	0.427	0.494	0.445	0.519
	10.20	0.383	0.455	0.418	0.491	0.434	0.511
$\text{CsHCOO}/\text{H}_2\text{O}$	10.80	0.378	0.451	0.415	0.488	0.433	0.512
	11.20	0.377	0.451	0.414	0.486	0.429	0.510
	11.80	0.376	0.450	0.414	0.487	0.427	0.510
	2.50	0.427	0.458	0.477	0.505	0.511	0.539
	3.30	0.418	0.461	0.465	0.506	0.476	0.516
	4.20	0.407	0.461	0.452	0.504	0.457	0.510

\* Расчет без учета ионной составляющей.

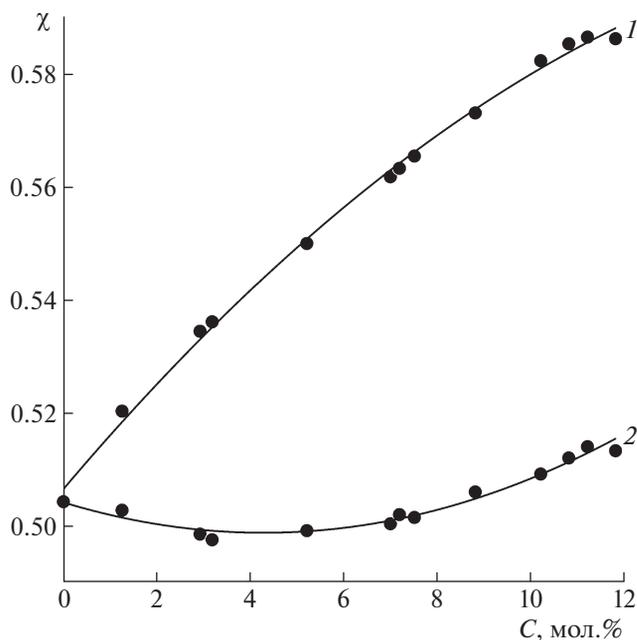
Интенсивность собственного излучения исследованных растворов на миллиметровых волнах удобно выражать через коэффициенты их собственного излучения. Они могут быть найдены простым образом через рассчитанные коэффициенты отражения. При этом проявляется интересное следствие. Наличие двух вкладов в коэффициенты отражения определяет возможность суммарных изменений коэффициентов излучения по сравнению с водой. Это видно из рис. 2 и 3. В случае повышенной гидратации катиона (рис. 2) гидратационный вклад дипольных потерь

определяет рост коэффициентов излучения по сравнению с водой. При слабой гидратации ионов калия и цезия проявляется вклад ионных потерь (рис. 3), определяющий суммарную величину. В довольно широкой области концентраций увеличение коэффициентов излучения не проявляется. В результате возможно проявление небольшого минимума на концентрационной зависимости коэффициентов излучения.

Следует отметить, что рассматриваемая схема расчета относится именно к начальной области концентраций, где преобладают гидратационные



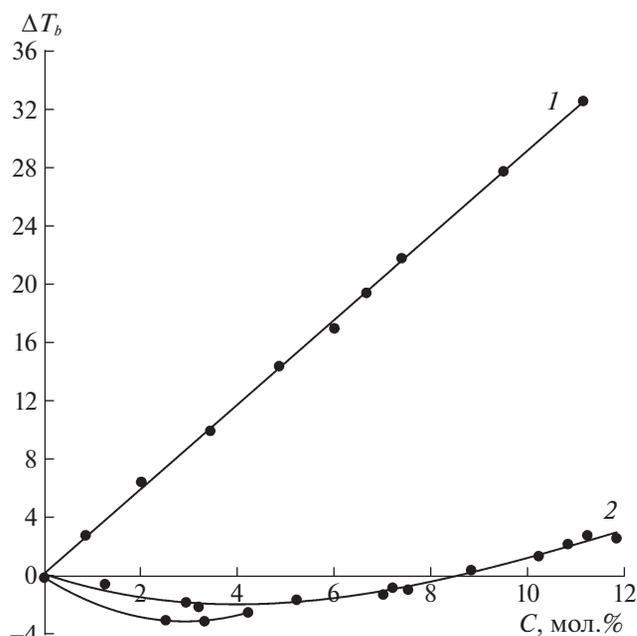
**Рис. 2.** Расчет концентрационных зависимостей коэффициента излучения  $\chi$  ( $\nu = 61.2$  ГГц) для водного раствора формиата лития  $\text{LiHCOO}$  исходя из: 1 – только дипольных потерь  $\epsilon_d''$ , 2 – полных диэлектрических потерь  $\epsilon''$ . Температура 298 К.



**Рис. 3.** Расчет концентрационных зависимостей коэффициента излучения  $\chi$  ( $\nu = 61.2$  ГГц) для водного раствора формиата калия  $\text{KHCOO}$  исходя из: 1 – только дипольных потерь  $\epsilon_d''$ , 2 – полных диэлектрических потерь  $\epsilon''$ . Температура 298 К.

процессы. Здесь значения коэффициентов отражения рассчитываются с использованием значений комплексной диэлектрической проницаемости и найденных из простой релаксационной модели дебаевского типа. Конечно, это нельзя распространять на всю область представленных концентраций, где присутствуют уравнения Коула–Коула с высокими параметрами распределения времен релаксации, максимум удельной электропроводности растворов [19] и др. В таких случаях необходима проверка той или другой принятой релаксационной модели спектра экспериментом.

Изменения радиояростной температуры растворов может быть найдено через рассчитываемые коэффициенты излучения растворов. На рис. 4 представлены изменения этой эффективной температуры. Для растворов с повышенной гидратацией ионов натрия и лития эта величина по знаку отличается от случая отрицательной гидратации ионов калия и цезия. Соответственно выделяются радиояростные контрасты излучения для растворов с ионами щелочных металлов с положительной и отрицательной гидратацией катионов в случае растворов формиатов щелочных металлов. Как следствие в пространственно частично разделенных водных средах должны проявляться дополнительные радиояростные кон-



**Рис. 4.** Разность радиояростных температур воды и растворов в зависимости от концентрации соли: 1 – формиат лития, 2 – формиат калия, 3 – формиат цезия. Температура 298 К, частота излучения 61.2 ГГц.

трасты. Это может иметь значение для технологической практики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бецкий О.В., Кислов В.В., Лебедева Н.Н.* Миллиметровые волны и живые системы. М: "Сайнс-Пресс", 2004. 271 с.
2. *Тамбиев А.Х., Киркоров Н.Н., Бецкий О.В., Гуляев Ю.В.* Миллиметровые волны и фотосинтезирующие организмы. М.: Радиотехника, 2003. 175 с.
3. *Лященко А.К.* // Биомедицинская радиоэлектроника. 2007. № 8–9. С. 62.
4. *Шутко А.М.* СВЧ-радиометрия водной поверхности. М.: Наука, 1986. 188 с.
5. *Садовский И.Н., Шарков Е.А., Кузьмин А.В. и др.* // Исследование Земли из космоса. 2014. № 6. С. 79. <https://doi.org/10.7868/S0205961414060050>
6. *Lyashchenko A.K., Donyashev V.S.* // Phys. Wave Phenom. 2021. V. 29. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.3103/S1541308X21020096>
7. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Дуняшев В.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 552. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040204>
8. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Каратаева И.М.* // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 237. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020099>
9. *Lileev A.S., Loginova D.V., Lyashchenko A.K.* // Mendeleev Commun. 2007. № 17. P. 364. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.11.024>
10. *Lyashchenko A.K., Lileev A.S.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008. <https://doi.org/10.1021/je900961m>
11. *Иванова К.С.* Особенности перехода от водно-электролитного к электролитно-водному растворителю на примере карбоксилатных водно-солевых систем. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ, 1990. 199 с.
12. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Козьмин А.С., Бецкий О.В.* // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 5. С. 561. <https://doi.org/10.7868/S0869565215170168>
13. *Криворучко В.И.* // Известия вузов. Радиофизика. 2003. Т. XLVI. № 8–9. С. 782.
14. *Козьмин А.С.* Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград: ВГТУ, 2011. 180 с.
15. *Иванова К.С., Лященко А.К., Лилеев А.С.* // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. С. 2724.
16. *Иванова К.С., Борина А.Ф., Лященко А.К.* // Там же. 1992. Т. 37. С. 2540.
17. *Cole K.S., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 98. <https://doi.org/10.1063/1.1723677>
18. *Hasted J.B.* Aqueous Dielectrics. London: Chapman and Hall, 1973. 302 p.
19. *Лященко А.К., Иванов А.А.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69.

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
ИОНОВ  $\text{Ce}^{3+}$  С ПИРИДОКСИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2022 г. А. И. Лыткин<sup>а</sup>, О. Н. Крутова<sup>а,\*</sup>, В. В. Черников<sup>а</sup>,  
С. А. Бычкова<sup>а</sup>, П. Д. Крутов<sup>а</sup>, Ю. В. Мохова<sup>а</sup><sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Россия

\*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.03.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Потенциометрическим и калориметрическим методами изучена система  $\text{Ce}^{3+}$ – пиридоксин в водном растворе при  $T = 298.15$  К ( $\text{KNO}_3$ ). Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования пиридоксина с ионами церия(III) при температуре 298.15 К и значении ионной силы 0.2 (фоновый электролит  $\text{KNO}_3$ ). Рассчитаны термодинамические характеристики ( $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r S$ ) реакций образования комплексов пиридоксина с ионами  $\text{Ce}^{3+}$  состава  $\text{CeL}^{2+}$ ,  $\text{CeOHL}^+$ ,  $\text{CeHL}^{3+}$  и  $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{L}$  при различных мольных соотношениях [металл] : [лиганд].

**Ключевые слова:** калориметрия, потенциометрия, энтальпии комплексообразования, растворы, лантаноиды

**DOI:** 10.31857/S0044453722110176

Название “витамин  $\text{B}_6$ ” – общий термин для группы из шести натуральных водорастворимых витаминов [1]. Основные формы витамина  $\text{B}_6$  в плазме крови – пиридоксаль-5'-фосфат, пиридоксаль и 4-пиридоксильная кислота [2, 3]. Пиридоксин способен катализировать разнообразные ферментативные реакции посредством образования интермедиата – основания Шиффа на основе пиридоксаль-5'-фосфата и субстрата [4, 5]. Физико-химическое изучение процессов комплексообразования биологически активных лигандов, с ионами редкоземельных металлов представляет несомненный интерес, прежде всего для понимания и разработки новых комплексов на основе этих ионов. Соединения лантаноидов используются в качестве катализаторов, ВТСП-керамики, проводящих материалов [6], добавок к различным сплавам для улучшения механической прочности, коррозионной стойкости и жаропрочности, для получения специальных сортов стекла, в атомной технике, для изготовления светящихся составов и люминесцентных материалов, в радио- и оптоэлектронике, а также в качестве спектральных зондов для изучения структуры растворов [7].

В качестве объекта исследования нами выбран пиридоксин, так как наша работа – продолжение исследования процессов комплексообразования различных биолигандов с лантаноидами [8, 9].

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение энтальпий процессов комплексообразования  $\text{Ce}^{3+}$  с пиридоксином при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.2 (на фоне нитрата калия) при различных мольных соотношениях [металл] : [лиганд], расчет термодинамических характеристик изучаемых процессов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали метод потенциометрического титрования. Препарат пиридоксин фирмы “Sigma” чистотой 99.9% дополнительной очистке не подвергали. Растворы готовили по точной навеске. Для приготовления растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  использовали препараты марки “х.ч.”, концентрации устанавливали комплексонометрически. Заданное значение ионной силы ( $I = 0.2$ ) поддерживали с помощью нитрата калия марки “х.ч.”. Титрантом служил 0.1 М бескарбонатный раствор КОН, который готовили по методике [10]. Концентрация лиганда изменялась от  $6 \times 10^{-3}$  до  $5 \times 10^{-3}$  моль/л. Исследования проводили при соотношениях  $M : L = 1 : 1$  и  $1 : 2$ .

Потенциометрическое титрование проходило по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи



проводили с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0.5 мВ. Равновесие считали установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0.1 мВ в течение 5 мин. Температуру 298.15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью  $\pm 0.10$  К с помощью термостата LOIP и воздушного.

Градуировку стеклянного электрода проводили по следующей методике. Для определения нернстовского коэффициента  $\eta$  проводили измерения ЭДС в буферных растворах с рН 1.68, 4.01, 6.86 и 9.18. При расчете по методу наименьших квадратов эта величина составила  $\eta = 0.05890$  В/ед. рН. Значение  $E_{\text{каж}}^{\circ}$  определяли по стандартному раствору соляной кислоты с концентрацией 0.01 моль/л при заданном значении ионной силы до и после каждого опыта. Если значения ЭДС различались между собой более, чем на 0.001 В, то опыт отбрасывали.

Полученные при обработке значения  $E_{\text{каж}}^{\circ}$  и  $\eta$  использовали для расчета рН<sub>с</sub> растворов по уравнению:

$$\text{pH}_c = \frac{E_{\text{каж}}^{\circ} - E}{\eta}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{каж}}^{\circ}$  и  $E$  – кажущийся стандартный потенциал стеклянного электрода при  $I = \text{const}$  и экспериментальное значение ЭДС, соответственно.

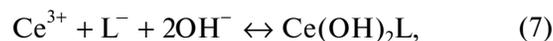
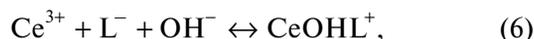
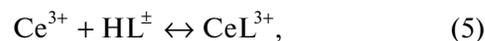
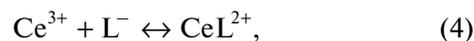
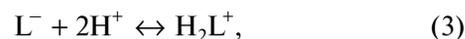
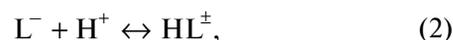
Экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе “РНМЕТР”, предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [11].

Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой, оснащенной реакционным сосудом 60 см<sup>3</sup>, и электрической калибровкой при  $T = (293.15\text{--}308.15) \pm 0.01$  К и  $P = 100.5 \pm 0.7$  кПа и автоматической записью кривой температура–время [12]. Работу установки проверяли по интегральным энтальпиям растворения в воде кристаллического хлорида калия и считали пригодной для измерения, если определенная в ней величина  $\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}(\text{KCl} \infty \text{H}_2\text{O})$  отличалась от стандартной не более, чем на 0.3%. В качестве стандартной использовали наиболее надежную в настоящее время величину  $\Delta_{\text{sol}}H_{298.15}(\text{KCl} \infty \text{H}_2\text{O}) = 17.234 \pm 0.018$  кДж/моль, соответствующую стандарту SRM 1655NBS [13]. Тепловое значение калориметра для воды составляло  $87 \pm 12$  Дж/К [14]. Навески взвешивали на весах ВЛР-200 с точ-

ностью  $2 \times 10^{-4}$  г. Величины рН контролировали с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Совпадение расчетных и экспериментальных значений рН свидетельствовало о правильности выбора концентрационных условий проведения калориметрического эксперимента. Доверительный интервал среднего значения  $\Delta_{\text{sol}}H$  вычисляли с вероятностью 0.95. Наиболее вероятное значение находили как среднее арифметическое из двух калибровок. Расчет энтальпий образования комплексов  $\text{Ce}^{3+}$  с пиридоксином выполняли по программе “HEAT”, алгоритм которой описан в работе [11].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет констант устойчивости в исследуемой системе проводили с учетом протекания следующих процессов:



В расчетах использовали константы ступенчатой диссоциации пиридоксина, полученные в работе [15]:  $\text{p}K_1 = 5.08$ ,  $\text{p}K_2 = 8.97$  при  $I = 0.2$ ; они были пересчитаны нами на данные концентрационные условия по уравнению Девис. Учитывали также возможность гидролиза ионов исследуемых металлов [16]. Константа ионизации воды на “фоне”  $\text{KNO}_3$  была взята из [17].

Критерием адекватности выбранной модели служили различия между рассчитанными и экспериментальными величинами рН. Они были знакопеременными и не превышали погрешности эксперимента. Расчеты показали, что в системе  $\text{Ce}(\text{III})$  – пиридоксин образуются комплексы состава  $\text{CeL}^{2+}$ ,  $\text{CeOHL}^+$ ,  $\text{CeHL}^{3+}$  и  $\text{Ce}(\text{OH})_2\text{L}$ . Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

В калориметрический стакан помещали раствор нитрата  $\text{Ce}(\text{III})$  (с концентрацией 0.004 моль/л раствора) объемом 42.63 мл с заданным значением ионной силы. В ампуле находился раствор КЛ (исходной концентрации 0.4225 моль/кг раствора). Измеряли также теплоты разведения КЛ в растворах фонового электролита. Программа “HEAT” [11] предназначена для обработки дан-

**Таблица 1.** Экспериментальные данные потенциометрического титрования системы  $Ce^{3+}$  – пиридоксин (соотношение  $M : L = 1 : 2$ )

pH	$C_{L^-}$ , моль/л	$C_{Ce^{3+}}$ , моль/л	$C_{H^+}$ , моль/л
2.648	0.004661	0.002283	0.01120
2.725	0.004679	0.002292	0.01091
2.812	0.004698	0.002301	0.01063
2.917	0.004716	0.002310	0.01034
3.067	0.004734	0.002319	0.01005
3.214	0.004753	0.002328	0.009752
3.476	0.004772	0.002337	0.009456
3.776	0.004791	0.002346	0.009157
4.043	0.004810	0.002356	0.008856
4.253	0.004829	0.002365	0.008553
4.417	0.004848	0.002375	0.008248
4.567	0.004868	0.002384	0.007940
4.700	0.004888	0.002394	0.007629
4.840	0.004907	0.002404	0.007316
4.971	0.004927	0.002413	0.007000
5.121	0.004948	0.002423	0.006682
5.250	0.004968	0.002433	0.006361
5.420	0.004988	0.002443	0.006038
5.629	0.005009	0.002453	0.005712
5.939	0.005030	0.002464	0.005383
6.705	0.006257	0.002565	0.005829
7.137	0.006231	0.002555	0.005379
7.462	0.006205	0.002544	0.004933
7.673	0.006180	0.002534	0.004491
7.823	0.006154	0.002523	0.004052
7.940	0.006129	0.002513	0.003616
8.059	0.006104	0.002503	0.003184
8.148	0.006080	0.002493	0.002756
8.223	0.006055	0.002483	0.002331
8.286	0.006031	0.002473	0.001910
8.323	0.006007	0.002463	0.001492
8.337	0.005983	0.002453	0.001077
8.375	0.005959	0.002443	0.0006653
8.421	0.005936	0.002434	0.0002571
8.483	0.005912	0.002424	-0.0001479

ных калориметрических измерений с целью расчета констант равновесия и тепловых эффектов реакций в растворах. Особенность калориметрического метода состоит в том, что измеряемое свойство – тепловой эффект взаимодействия двух систем – зависит от начального (до взаимодействия) и конечного (после взаимодействия) равновесного состава растворов. На основании

полученного массива данных рассчитывали теплоты реакций комплексообразования, удовлетворяющие минимуму функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\Delta_r H_i^{\text{эксп}} - \Delta_r H_i^{\text{расч}}) \omega_i^2 \rightarrow \min. \quad (10)$$

Здесь  $\Delta_r H_i^{\text{эксп}}$  – экспериментально измеренные энтальпии;  $\Delta_r H_i^{\text{расч}}$  – рассчитанные энтальпии,  $n$  – число опытов;  $\omega_i$  – весовой множитель, определяемый по соотношению:

$$\omega_i = A/\sigma_i^2, \quad (11)$$

где  $A$  – произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение  $\omega_i$ ;  $\sigma_i^2$  – дисперсия.

Выражение для экспериментального теплового эффекта имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H = & \alpha_1 \Delta H(\text{CeL}^{2+}) + \\ & + \alpha_2 \Delta H(\text{CeOH}^+) + \alpha_3 \Delta H(\text{CeHL}^{\pm}) + \\ & + \alpha_4 \Delta H(\text{Ce}(\text{OH})_2\text{L}) + \alpha_i \Delta_r H_i, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\Delta_{\text{mix}} H^\circ$  – тепловые эффекты взаимодействия растворов  $Ce(\text{NO}_3)_3$  с растворами пиридоксина, имеющими заданное значение pH;  $\Delta_{\text{dil}} H^\circ$  – теплота разведения раствора KL в растворах фонового электролита;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  – полнота протекания процессов (4), (5), (6) и (7) соответственно;  $\sum \alpha_i \Delta_r H_i$  – вклад одновременно протекающих побочных процессов (2), (3), (8), (9) в измеряемый тепловой эффект. Значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации пиридоксина было определено в нашей лаборатории ранее:  $\Delta_r H(\text{HL}^{\pm}) = -26.17 \pm 0.30$  кДж/моль и  $\Delta_r H(\text{H}_2\text{L}^+) = -17.25 \pm 0.30$  кДж/моль [18]. Известно, что пиридоксин существуют в разных формах в водной среде, в зависимости от pH раствора. На рис. 1 представлена диаграмма долевого распределения в водном растворе пиридоксина, рассчитанная по программе KEV [19]. Условия проведения калориметрических опытов выбирали таким образом, чтобы вклад побочных процессов был минимальным.

Термодинамические характеристики процессов комплексообразования  $Ce^{3+}$  с пиридоксином в водном растворе определяли при совместном использовании результатов термодинамических измерений и данных по константам комплексообразования (табл. 2).

Хорошо известно, что пиридоксол, пиридоксаль и пиридоксамин существуют в различных формах в водной среде [20]. Авторы отмечают, что довольно сложно определить, какой из различных видов лиганда участвует в комплексообразовании. В литературе имеются работы, посвя-

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики образования комплексов  $\text{Ce}^{3+}$  с пиридоксином при  $I = 0.2$  (нитрат калия) и  $T = 298.15$  Л

Процесс	$\lg \beta$	$-\Delta_r G$ , кДж/моль	$-\Delta_r H$ , кДж/моль	$\Delta_r S$ , Дж/(моль К)
$\text{Ce}^{3+} + \text{L}^- = \text{CeL}^{2+}$	$3.77 \pm 0.05$	$21.52 \pm 0.56$	$6.32 \pm 0.33$	$50.9 \pm 2.3$
$\text{Ce}^{3+} + \text{HL}^\pm \leftrightarrow \text{CeHL}^{3+}$	$11.93 \pm 0.04$	$69.09 \pm 0.51$	$36.15 \pm 0.39$	$110.5 \pm 2.3$
$\text{Ce}^{3+} + \text{L}^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CeOHL}^+$	$-4.19 \pm 0.05$	$-23.92 \pm 0.56$	$-12.14 \pm 0.38$	$-39.5 \pm 2.3$
$\text{Ce}^{3+} + \text{L}^- + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ce}(\text{OH})_2\text{L}$	$-12.73 \pm 0.06$	$-72.66 \pm 0.56$	$-41.63 \pm 0.37$	$-104.1 \pm 2.3$

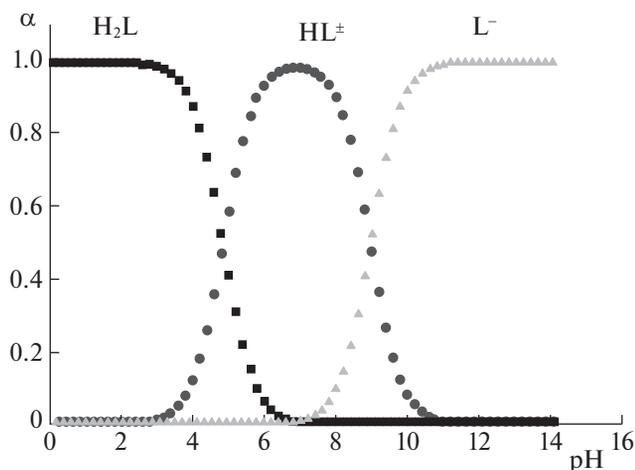
щенные комплексообразованию в растворах пиридоксина, в частности, авторы [21] отмечали, что соединения витамина  $\text{B}_6$  могут действовать либо как однокомпонентный лиганд и связывать ион металла через гетероциклический азот, либо как бидентатный лиганд и хелатировать ион металла фенольным кислородом и азотом или кислородом в одной из соседних групп в положении 4. Авторы [22] предлагают следующий набор комплексных форм для ряда выбранных ими РЗЭ:  $\text{LnHL}^{3+}$ ,  $\text{LnL}^{2+}$ ,  $\text{LnL}_2^+$ ,  $\text{LnOHL}^+$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{L}$ . Выводы о наличии данных частиц в растворах исследуемых систем делались на основании описания набора кривых рН-метрического титрования растворов для различных РЗЭ. Авторы [22] предлагают модель, полученную по программе AUTOEQUIL автоматизированного поиска наиболее значимых молекулярных форм, включение которых в модель адекватно описало рН исследуемых растворов [23, 24]. Мы использовали программу "HEAT" [11], вводя в неё те же базисные частицы для обсчета полученных нами данных, результаты представлены в табл. 2. Кривые титрования могут адекватно описываться различными моделями. Можно сделать вывод, что комплексообразование  $\text{Ce}^{3+}$  с пиридоксином происходит на фоне гидролиза как исходных ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , так

и образующихся пиридоксинатов. Невысокая устойчивость комплексов  $\text{CeL}^{2+}$  позволяет предположить, что ион  $\text{Ce}^{3+}$ , вероятно, как принято для  $3d$ -элементов, координирует атом кислорода диссоциированной фенольной группы и атом кислорода недиссоциированной группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  молекулы  $\text{HL}$  [22].

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания (базовая часть) проект № FZZW-2020-0009. Исследование проводилось с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № 075-15-2021-671).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robert B.R., Janos Z., John W.S., Stover P.J. // Handbook of Vitamins CRC Press Reference. 2007. P. 1–608.
2. Daisuke K., Teruki Y., Atsushi J. et al. // Nutria Ion Research. 2015. P. 637.
3. Hou C.T., Wu Y.H., Cheng C.H. et al. // Nutr. Clin. Pract. 2012. V. 27. P. 695.
4. Michael D.T. // Biochim. Biophys. Acta. 2011. V. 1814. P. 1407.
5. Major D.T., Gao J. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 16345.
6. Cao T., Yang T., Gao Y. et al. // Inorg. Chem. Comm. 2010. V. 13. P. 392.
7. Ni J., Zhang L.-Y., Chen Z.-N., Ni J. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 339–345.
8. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 811.
9. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Скворцов И.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 986.
10. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
11. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. С. 81.



**Рис. 1.** Диаграмма равновесий в водном растворе пиридоксина при  $T = 298.15$  Л и  $I = 0.0$ .

12. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 130 (1), P. 457.
13. *Kilday M.V.* // J. Reseach N.B.S. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
14. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964. 300 с.
15. *El-Ezaby M., El-Eziri F.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1901.
16. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1978.
17. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
18. *Lytkin A.I., Krutova O.N., Tyunina E.Yu. et al.* // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2020. V. 63. № 6. P. 25.  
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206306.6183>
19. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>
20. *Metzler D.E., Snell E.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2431.
21. *Osman M., Salem T., El-Ezaby M.* // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 1401.  
<https://doi.org/10.1039/j19710001401>
22. *Добрынина Н.А., Николаева Л.С., Петросян А.Г.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 7. С. 1160.
23. *Евсеев А.М., Николаева Л.С.* // Математическое моделирование химических равновесий. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 146.
24. *Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсеев А.М.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 7. С. 1635.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 546.824-31:544.723.2

НАНОРАЗМЕРНЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ Cr(VI) И As(III)  
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ© 2022 г. Д. П. Ординарцев<sup>a,\*</sup>, Н. В. Печищева<sup>a</sup>, А. А. Валеева<sup>c</sup>, П. В. Зайцева<sup>a</sup>,  
А. Д. Коробицына<sup>a</sup>, А. А. Белозерова<sup>a</sup>, А. А. Сушникова<sup>a,b</sup>, С. А. Петрова<sup>a</sup>,  
К. Ю. Шуняев<sup>a</sup>, А. А. Ремпель<sup>a</sup><sup>a</sup> Институт металлургии УрО РАН, 620016 Екатеринбург, Россия<sup>b</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия<sup>c</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: denis\_ordinartsev@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 13.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Представлены результаты исследования физико-химических свойств наноразмерных сорбентов с кристаллической структурой анатаза и рутила, приготовленных методом высокоэнергетического размола из порошков диоксида титана соответствующих модификаций. Морфология, фазовый состав, свойства поверхности изучены методами СЭМ, РСА, РФЭС. Измерен  $\xi$ -потенциал суспензий сорбентов в зависимости от pH, точка нулевого заряда измерена методом “сдвига pH”. Установлено, что размол в течение 8 ч в среде изопропилового спирта приводил к существенному увеличению количества кристаллитов с размером менее 10 нм, т.е. значительно улучшал сорбционные свойства диоксида титана по отношению к экотоксикантам – ионам гексавалентного хрома и трехвалентного мышьяка – по сравнению с исходным материалом. Максимальное удаление Cr(VI) из водных растворов достигнуто в среде ацетатного буфера при pH 5, As(III) – в солянокислой среде при pH 2–3. Предложен механизм адсорбции.

**Ключевые слова:** высокоэнергетический размол, диоксид титана, адсорбция Cr(VI) и As(III)

DOI: 10.31857/S0044453722110231

Мышьяк и хром – загрязнители поверхностных и подземных вод промышленно развитых регионов, поступающие в окружающую среду с продуктами сжигания топлива, промышленными стоками, из отвалов переработки руд и шламохранилищ. Cr(VI) и As(III) – наиболее токсичные формы мышьяка и хрома [1]; TiO<sub>2</sub> – распространенный сорбционный материал, который отличается низкой стоимостью, безопасностью для окружающей среды и химической стабильностью. Наноразмерные частицы TiO<sub>2</sub> в водных суспензиях обладают адсорбционными свойствами благодаря образованию поверхностных гидроксильных групп [2], эти свойства зависят от кристаллической модификации и метода синтеза TiO<sub>2</sub>. Сорбция хрома и мышьяка на TiO<sub>2</sub>, химически синтезированном различными способами, исследована в [3, 4]. Высокоэнергетический размол крупнокристаллического порошка – доступный метод получения наноструктурированного TiO<sub>2</sub> без многостадийного химического синтеза и без использования токсичных реактивов. В работах [5, 6] было показано улучшение сорбционных

свойств TiO<sub>2</sub> после такого размола к некоторым ионам металлов и красителям.

В данной работе изучено влияние размола на сорбционное поведение двух модификаций TiO<sub>2</sub> – анатаза и рутила – по отношению к ионам Cr(VI) и As(III). Образцы охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследовано, как продолжительность размола влияет на кристаллическую модификацию TiO<sub>2</sub> и размер областей когерентного рассеяния, удельную площадь поверхности, на электрокинетический потенциал и значение pH точки нулевого заряда, определенное методом “сдвига pH”. Рассмотрено, как характеристики образцов связаны с их сорбционными свойствами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Размол исследуемых образцов (R0 – рутил, ООО “Компонент-реактив” и A0 – анатаз, Sigma Aldrich, 99.8%) проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 200. Материал гарниту-

ры —  $ZrO_2$ , стабилизированный  $Y_2O_3$ . Массовое соотношение измельчающих шаров и порошка  $TiO_2$  — 10 : 1. Размол проводили в изопропиловом спирте; скорость вращения опорного диска — 500 об./мин при продолжительности размола 4 и 8 ч с реверсом. Для предотвращения нагрева каждые 10 мин делали 15-минутные остановки. Образцы рутила и анатаза исходные и после размола в течение разного времени обозначены нами как образцы серии R (R0, R4, R8) и образцы серии A (A0, A4, A8), соответственно.

Для сравнения свойств использовали коммерчески доступный образец диоксида титана марки Hombifine N (Sachtleben Chemie GmbH), модификация — 100% анатаз.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку дифрактограмм проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE ( $CuK\alpha$ -излучение, 30 кВ, 40 мА, детектор VANTEC-1,  $\beta$ -фильтр). Данные записывали в интервале углов  $5-102^\circ$  с шагом  $0.021^\circ$  по  $2\theta$  и экспозицией в точке 1487 с. Фазовый анализ определяли с использованием программного пакета DIFFRAC<sup>plus</sup> : EVA и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Количественную оценку выполняли методом Ритвельда с использованием программы TOPAS.

Морфологию изучали на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN SOLARIS FE-SEM (TESCAN, Чехия) с ускоряющим напряжением 20 кВ в режиме вторичных электронов.

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на электронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия) с анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg-анодом. Для записи спектров использовали излучение  $AlK\alpha$  (1486.6 эВ). Относительные концентрации элементов определяли на основании интегральных интенсивностей РФЭС-спектров с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Для детального анализа использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие с помощью пакета программ CasaXPS. Для учета эффекта зарядки образцов использовали положение пика  $Ti2p_{3/2}$  с энергией связи 459.0 эВ.

Удельную площадь поверхности всех образцов измеряли методом БЭТ на анализаторе Nova 1200e (Quantachrome Instruments, США) с предварительной дегазацией при  $150^\circ C$  в течение 60 мин.

Точку нулевого заряда сорбентов методом “сдвига pH” определяли аналогично методике, описанной в [7]. В данной работе использовали

0.1 М раствор  $NaNO_3$ , 0.1 г сорбента и время суспензирования (перемешивания) — 48 ч. После размола перед суспензированием образцы диоксида титана хранили 2–3 недели в герметичной емкости.

Определение электрокинетического потенциала образцов сорбентов в виде суспензий с различным значением pH, приготовленных таким же образом, как для определения  $pH_{PZC}$ , проводили на анализаторе DelsaNanoC. В основе определения лежит измерение электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера. Изоэлектрическую точку ( $pH_{iep}$ ) определяли из пересечения графика  $\xi = f(pH)$  с осью абсцисс.

### Исследование адсорбции

Начальная концентрация растворов Cr(VI) — 50 мг/л. Основной раствор Cr(VI) 500 мг/л готовили растворением 0.3525 г  $K_2Cr_2O_7$  в 250 мл деионизованной воды и разбавляли ацетатным буфером с pH от 4.0 до 6.3. Начальная концентрация растворов мышьяка — 10 мг/л. Основной раствор As(III) 1000 мг/л, приготовленный растворением 0.5602 г  $Na_3AsO_3 \cdot H_2O$  в 200 мл деионизованной воды, разбавляли, доводя до необходимого значения pH в интервале от 1 до 12 растворами NaOH и HCl.

Сорбцию проводили в ротационном смесителе 0.05 г (для As) и 0.25 мг (для Cr) сорбента в 15 мл раствора в течение 3 ч. Сорбенты от растворов отделяли на центрифуге ОПн-8 на скорости 8000 об./мин в течение 15 мин. Концентрацию мышьяка и хрома после сорбции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SpectroBlue (Spectro Analytical Instruments) с использованием спектральных линий мышьяка (189.042 нм) и хрома (267.716 нм).

Степень адсорбции ( $R$ , %) Cr(VI) и As(III) вычисляли по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $C_0$  — начальная концентрация, мг/л;  $C_e$  — равновесная концентрация, мг/л.

Равновесную сорбционную емкость — количество адсорбированного элемента на 1 г сорбента ( $q_e$ , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (2)$$

где  $V$  — объем раствора, из которого проводилась сорбция, л;  $m$  — масса сорбента, мг.

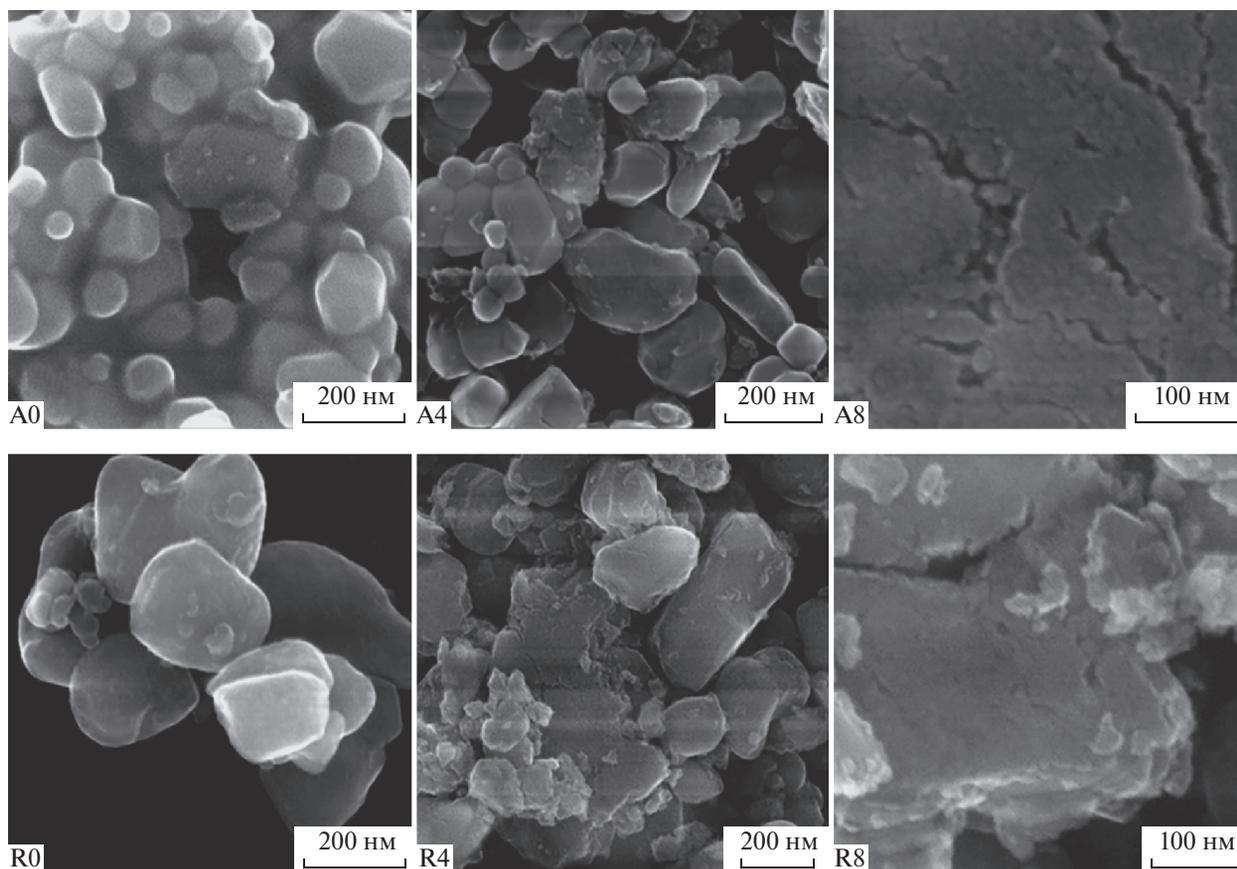


Рис. 1. Микрофотографии исследуемых образцов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Характеризация сорбентов*

Согласно данным микроскопии (рис. 1), исходный образец R0 состоит из округлых частиц размерами  $\sim 100$  нм, образующих дендритоподобные агломераты микронных размеров. На поверхности агломератов наблюдаются кристаллиты от 10 до 50 нм. После 4 ч размола размер основных агломератов не изменился, однако на поверхности крупных кристаллитов наблюдается существенно большее число частиц с размерами  $\sim 10$  нм. Размол в течение 8 ч привел к образованию микротрещин и пористой структуры, наночастицы на поверхности также несколько уменьшились в размерах. Образец A0 состоит из округлых частиц размерами от 20 до 200 нм, образующих агломераты с размерами порядка нескольких микрон. После размола в течение 4–8 ч на поверхности крупных кристаллитов наблюдаются нанометровые частицы (10–20 нм), начинают наблюдаться микротрещины и зернистость поверхности. Размер зерен при этом  $\sim 5$ –10 нм.

В спектрах РФЭС образцов серий А и R обнаружены пики, соответствующие Ti, O и C, а также относящиеся к примесным элементам. Относи-

тельные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов, определенные методом РФЭС, представлены в табл. 1. В образцах серии А содержание примесей незначительное. Образец R0 содержит на поверхности существенное количество Al и Si, после размола концентрация Al и Si на поверхности падает, что, вероятно, связано с их диффузией в объем сорбента. Химический анализ образцов серии R методом ИСП-АЭС также показал наличие в них значительных примесей Al и Si – 1.54 и 0.67 мас. % соответственно в R0, причем при размоле содержание примесей меняется несущественно (до 1.42 и 0.94 мас. % Al и Si в R8). В то же время размол приводит к появлению Zr на поверхности.

$2p$ -Уровень титана вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на два подуровня  $Ti2p_{3/2}$  и  $Ti2p_{1/2}$ , спин-орбитальное расщепление составляет 5.66 эВ. Пик  $Ti2p_{3/2}$  имеет симметричную форму, при этом энергия связи  $Ti2p_{3/2}$  составляет 459.0 эВ, что соответствует титану в состоянии  $Ti^{4+}$  в структуре  $TiO_2$ . В работах [8, 9] для  $TiO_2$  приводятся значения энергии связи  $Ti2p_{3/2}$  в диапазоне 458.7–459.2 эВ, для титана в состоянии  $Ti^{3+}$  – в диапазоне 456.2–457.4 эВ. Так-

**Таблица 1.** Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов и энергия связи Ti2p, O1s и C1s

Образец	[Ti <sup>3+</sup> ]	[C]	[O]	Примеси			Энергия связи, эВ		
							Ti <sup>3+</sup> Ti2p <sub>3/2</sub>	O1s	C1s
A0	0.01	2.38	3.25	[S] 0.03	[P] 0.12	[K] 0.12	—	530.3	285.3
A4	0.08	4.81	3.35	0.02	0.06	0.02	457.8	530.3	285.2
A8	0.11	6.18	3.56	0.02	0.05	0.01	457.8	530.3	285.2
R0	0.04	8.80	12.20	[Al] 2.66	[Si] 0.67	[Zr] 0.00	457.8	530.3	285.3
R4	0.05	4.98	5.44	0.62	0.17	0.04	457.8	530.2	285.3
R8	0.05	7.55	5.46	0.46	0.31	0.04	457.8	530.3	285.3

Примечание. Все соотношения нормированы на [Ti].

**Таблица 2.** Результаты определения фазового состава, характеристик поверхности и адсорбции исследуемых образцов

Образец	Фазовый состав (основные фазы)			Средний размер ОКР, нм	S, м <sup>2</sup> /г	pH <sub>iep</sub>	pH <sub>pzc</sub>	Характеристики сорбции			
	Фаза	Содержание, %	Размер ОКР, нм					As(III), pH 3		Cr(VI), pH 5	
								q <sub>e</sub> , мг/г	R, %	q <sub>e</sub> , мг/г	R, %
R0	Рутил	95.6	120	117.8	8	4.8	6.5	0.6	19.5	0.02	0.8
	Анализ	4.4	70								
R4	Рутил	55.9	53.4	33.5	21	4.4	6.4	2.6	88.3	0.3	9.1
	Рутил	43.6	7.9								
R8	Анализ	0.5	40	30.6	30	3.3	6.2	2.9	95.5	0.5	17.9
	Рутил	47.4	53								
A0	Рутил	50.1	7	70.7	8	3.5	5.8	0.3	10.7	0	0
	Анализ	2.5	80								
A4	Рутил	1.6	110	61.9	16	4.8	6.1	2.2	74.5	0.06	2.1
	Анализ	98.5	70								
A8	Рутил	1.3	53	66.0	31	3.2	6.3	2.7	91.9	0.4	13.2
	Анализ	98.7	62								
H*	TiO <sub>2</sub> (Pbcn)	39.7	5	10	260	н/о	н/о	3.0	99.5	2.5	82.4
	Анализ	55.7	115								
H*	Анализ	100	10								

Обозначение: H\* – Hombifine N.

же в спектрах Ti2p титана всех образцов, за исключением A0, наблюдается малоинтенсивный дублет в районе меньших энергий связи (энергия связи Ti2p<sub>3/2</sub> составляет 457.8 эВ), который, согласно литературным данным, может быть отнесен к титану в состоянии Ti<sup>3+</sup>. Спектры O1s описываются несколькими пиками, соответствующими кислороду в различном окружении. Пик O1s в районе 530.3 эВ относится к кислороду в

структуре TiO<sub>2</sub>, пик в спектрах O1s в районе 531.9 эВ для образцов серии А относится к поверхностным OH-, сульфатным/сульфитным, фосфатным группам, пик в районе и 533.6 эВ – к адсорбированной воде. Для образцов серии R в спектрах O1s наблюдается широкий пик в районе 532.1–532.3 эВ, который относится к кислороду в составе примесных оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>.

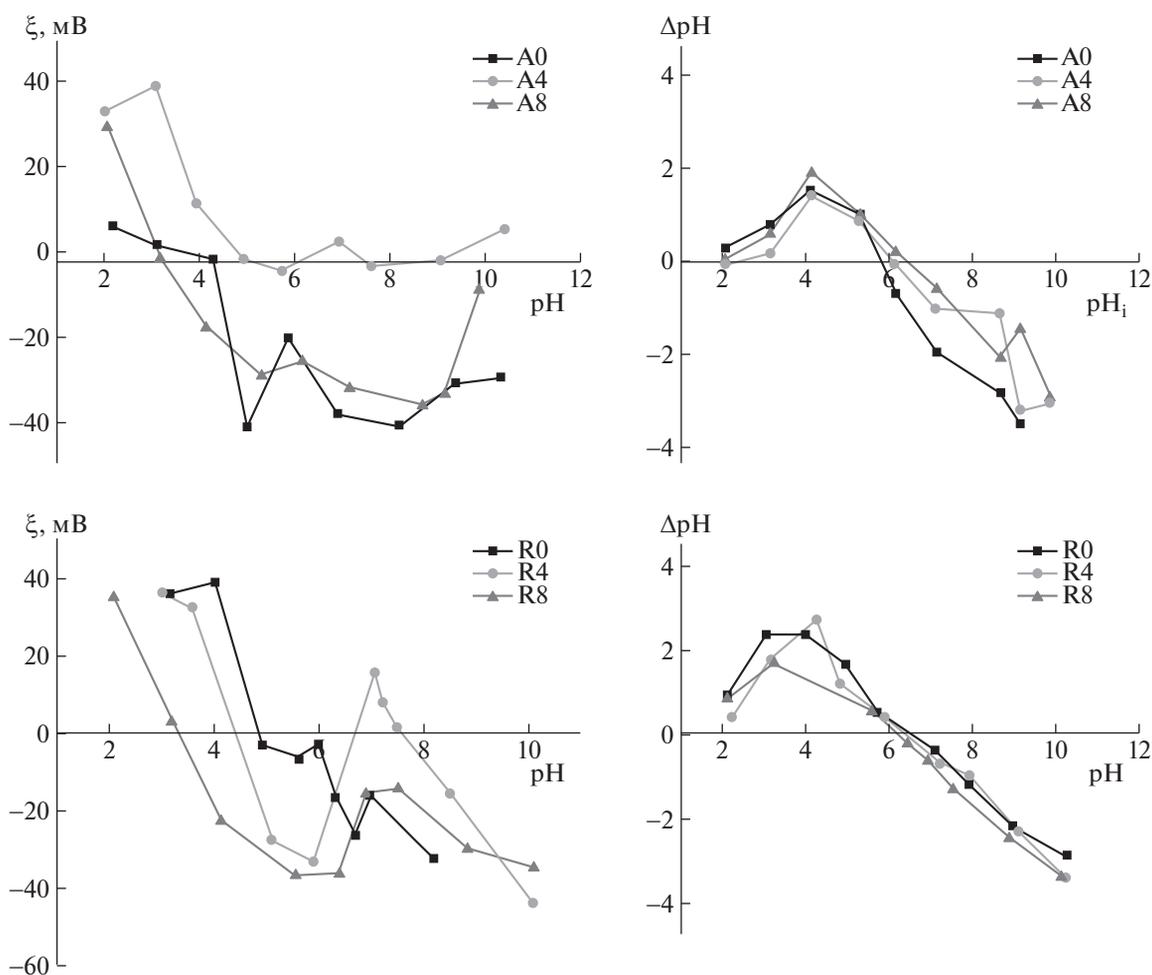


Рис. 2. Электрокинетические кривые исследуемых образцов, а также зависимости для определения  $pH_{PZC}$  методом “сдвига pH”.

Результаты определения удельной площади поверхности ( $S$ ) методом БЭТ, определения фазового состава и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что при размолке образцов R0 и A0 их удельная поверхность увеличилась в  $\sim 3.8$  раза, несколько увеличилась доля рутила в образце R8, в образце A8 анатаз перешел в модификацию  $TiO_2$  высокого давления. Доля кристаллитов с размером менее 10 нм после 8 ч размолки достигла для R8 – 50.1%, для A8 – 39.7%, средний размер ОКР в результате меньше у R8, чем у A8.

#### Определение pH изoeлектрической точки и точки нулевого заряда сорбентов

Поверхность раздела твердое/жидкость имеет зависящий от pH поверхностный заряд, обычно положительный при низких значениях pH и отрицательный при высоких. Его знак и величина влияют на взаимодействие с ионами, присутствующими

в растворе, и на физические свойства дисперсий, например, их устойчивость к коагуляции. Поэтому значение  $pH_0$ , при котором общий заряд равен нулю, – важная характеристика твердых поверхностей. Величину  $pH_0$ , полученную посредством электрокинетических измерений, обозначают  $pH_{IEP}$ , полученную методом потенциометрического титрования –  $pH_{PZC}$  ( $pH_0$ , определенную методом “сдвига pH”, можно считать в первом приближении величиной  $pH_{PZC}$ ) [8]. Результаты определения  $pH_{IEP}$  и  $pH_{PZC}$  исследуемых образцов приведены на рис. 2, а также в табл. 2.

Как видим,  $\xi$ -потенциал образца A0 положителен при  $pH < 3.5$ , образца R0 – при  $pH < 5$ . Значение  $pH_{IEP}$  обоих исходных образцов находится несколько ниже, чем обычно у образцов  $TiO_2$ . Так, в обзоре [10] можно видеть, что наиболее часто встречаются значения  $pH_{IEP}$   $6.0 \pm 0.5$ . Возможно, низкие значения  $pH_{IEP}$  связаны с загрязнением поверхности исследуемых образцов, о котором

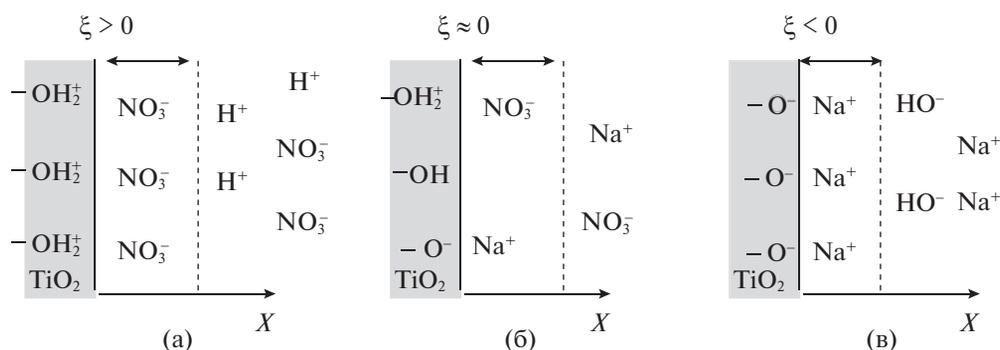


Рис. 3. ДЭС в зависимости от величины  $\xi$ -потенциала.

свидетельствуют приведенные выше результаты РФЭС. На такую возможность указывается, например, в [11]. В результате размола  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  рутила смещается в более кислую область ( $\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 3$  у R8), у анатаза в целом тоже, хотя картина не столь однозначна. Зависимость  $\xi$ -потенциала от  $\text{pH}$  имеет сложную форму: наблюдаются минимумы и максимумы и даже изменение знака потенциала для образцов A4 и R4. Такое поведение электрокинетических кривых характерно, скорее, для образцов  $\text{TiO}_2$  в случае специфического взаимодействия с многозарядными анионами либо анионными ПАВ [12]. По нашему мнению, возможные причины подобной формы электрокинетических кривых:

- различный состав и количество поверхностных примесей в исходных образцах, содержание которых изменяется в процессе размола;
- довольно высокая ионная сила раствора (данные о монотонно уменьшающемся  $\xi$ -потенциале в зависимости от  $\text{pH}$  получают обычно, при использовании фоновых растворов электролитов с концентрацией 0.01–0.001 М);
- увеличение поверхностной энергии частиц сорбента и их способности образовывать агрегаты под влиянием механоактивации.

В целом характер изменения  $\xi$ -потенциала образцов серий А и R в зависимости от  $\text{pH}$  схож, и ДЭС их частиц в водных растворах, вероятно, имеет схожее строение.

Зависимости сдвига  $\text{pH}$  раствора от его начального значения для образцов серий А и R имеют сходный вид. Положение  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  мало отличается в зависимости от модификации  $\text{TiO}_2$  и времени размола и находится в типичном для образцов  $\text{TiO}_2$  диапазоне  $\text{pH}$  5.8–6.5 [10], выше значений  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ . Отличие значений  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  и  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  свидетельствует о том, что в формировании ДЭС, помимо  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , участвуют и другие ионы, присутствующие в растворе. Таким образом,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  – характеристика, которая меньше, чем  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ , за-

висит от дисперсности образцов и склонности к агрегации, менее чувствительна к загрязнениям поверхностного слоя и к явлениям, происходящим в процессе высокоэнергетического помола.

Можно предложить схему строения ДЭС исследуемых образцов, приведенную на рис. 3. В целом, для всех исследуемых образцов справедливо следующее: при  $\text{pH} < 3$  их поверхность положительно заряжена.

#### Сорбционные свойства образцов анатаза и рутила

На рис. 4 приведена зависимость степени сорбции  $\text{Cr(VI)}$  и  $\text{As(III)}$  от  $\text{pH}$  на исследуемых образцах. Максимум адсорбции  $\text{Cr(VI)}$  находится при  $\text{pH}$  5–6. Используя схему строения ДЭС, можно предположить следующий механизм адсорбции  $\text{Cr(VI)}$  на исследуемых образцах. Согласно диаграмме состояния ионов  $\text{Cr(VI)}$  в водных растворах [13], при  $\text{pH}$  4–6 80%  $\text{Cr(VI)}$  существует в форме аниона  $\text{HCrO}_4^-$  и ~15% – в форме  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . В исследуемом интервале  $\text{pH}$   $\xi$ -потенциал образцов диоксида титана преимущественно отрицателен (рис. 2), максимум отрицательного заряда приходится на  $\text{pH}$  5–6.  $\text{TiO}_2$  при этом не должен сорбировать анионы  $\text{Cr(VI)}$  по электростатическому механизму, однако для образца A8 наблюдается сорбция ~13%, для R8 ~ 18%.

Можно предположить, что  $\text{Cr(VI)}$  сорбируется именно в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Анионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  способны деформировать ДЭС диоксида титана и сорбироваться на внутренней положительно заряженной обкладке ДЭС [7] (внутренняя обкладка ДЭС обозначена пунктирной линией на рис. 3). Оставшийся  $\text{Cr(VI)}$  в форме аниона  $\text{HCrO}_4^-$  не сорбируется, так как не может деформировать ДЭС, а при  $\text{pH} < 4$ , когда заряд поверхности положителен, этот анион не может конкурировать с ацетат-анионом ни зарядом, ни подвижностью, ни стерически более выгодным строением. Для образца A4 обнаружен пик адсорбции при  $\text{pH}$  6, что связано с

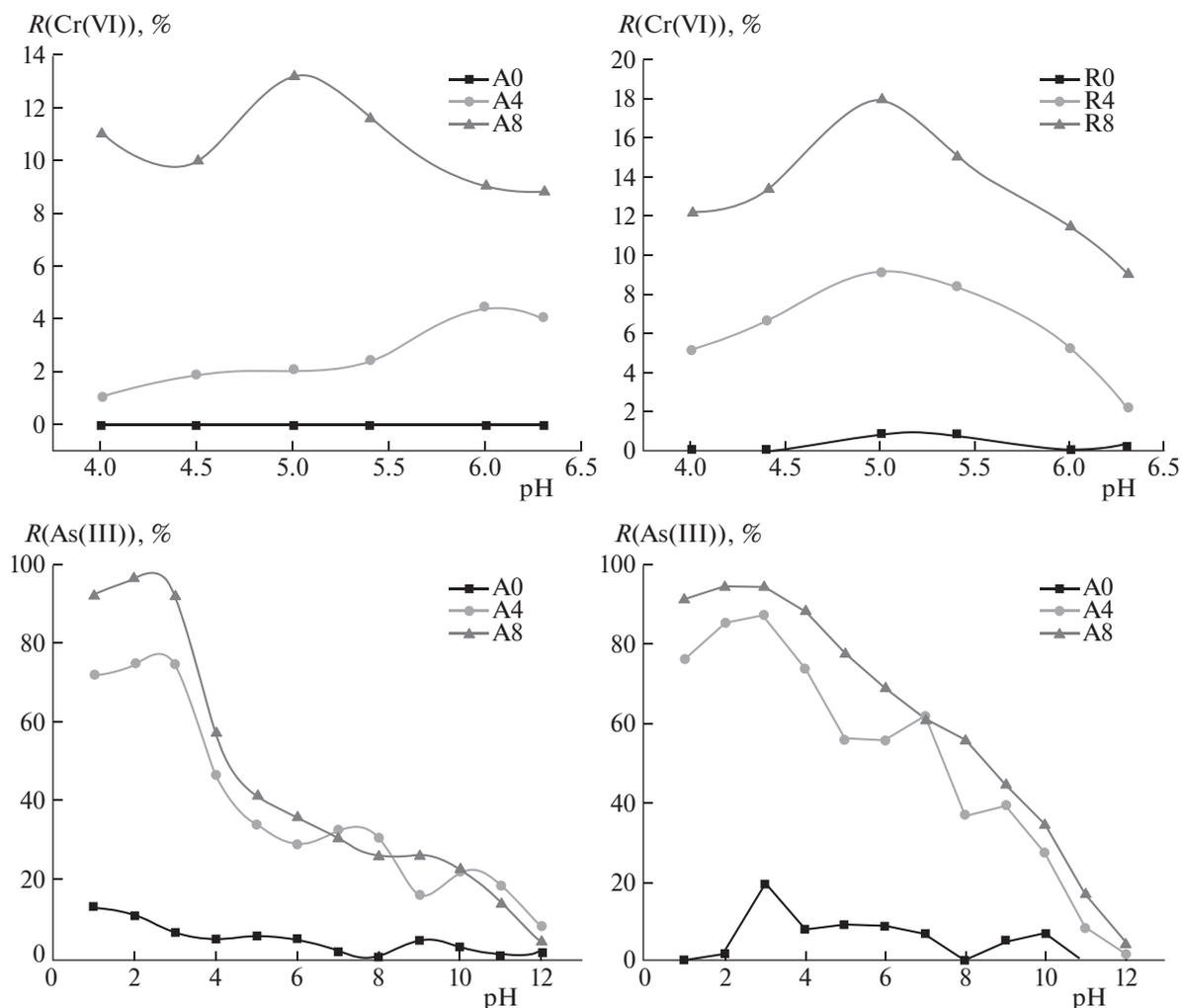


Рис. 4. Адсорбция Cr(VI) и As(III) на исследуемых образцах в зависимости от pH.

появлением в растворе ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ , которые сорбируются по аналогичному механизму, что и ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

При адсорбции мышьяка на всех исследуемых образцах наблюдается максимум сорбции в диапазоне pH 1–3, в котором  $\xi$ -потенциал положителен, а  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ . В этом диапазоне pH As(III) может присутствовать в растворе в виде недиссоциированных молекул мышьяковистой кислоты  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , так как константа ее диссоциации по первой ступени равна 9.23 [14]. Таким образом, As(III) не может электростатически сорбироваться на поверхности исследуемых образцов  $\text{TiO}_2$  при pH 1–3. Обычно его максимум адсорбции фиксируют на диоксиде титана при pH  $\sim 7$ –8, максимум для As(V) – при  $\sim 3$  [14, 15]. Можно предположить, что в условиях эксперимента – при перемешивании растворов As(III), из которых предварительно не удален кислород, с  $\text{TiO}_2$

при доступе воздуха – As(III) перешел в As(V). На такую возможность указано в работах [16, 17]. Преобладающими частицами для As(V) в диапазоне pH 2.3–6.8 являются анионы  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , и, вероятно, это именно они активно сорбируются по электростатическому механизму при pH 1–3 на положительно заряженной поверхности образцов серий А и R.

То, что в условиях нашего эксперимента As(III) перешел в As(V) в присутствии  $\text{TiO}_2$  еще до сорбции, подтверждают данные рис. 5, на котором изображены зависимости степени сорбции As(III) и As(V) на образце A8 от pH. Можно видеть, что эти зависимости практически совпадают. Для сравнения на рис. 5 приведены зависимости адсорбции Cr(VI) и Cr(III) от pH на A8, можно видеть существенное их различие. Вероятно, Cr(III) хорошо сорбируется на отрицательно заряженной поверхности  $\text{TiO}_2$ , поскольку присутствует в растворе в форме катиона  $\text{Cr}^{3+}$ . Это со-

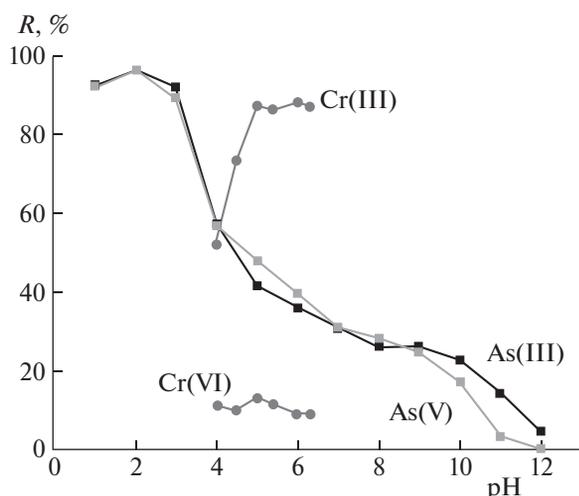


Рис. 5. Сорбция As(III) и As(V) на образце A8 и сорбция Cr(III) и Cr(VI) на образце A8.

гласуется с предложенным нами механизмом адсорбции (при  $\text{pH} > 3$  поверхность A8 заряжена отрицательно).

Интересны пики адсорбции As(III) на образцах A4 и R4 (рис. 4) при  $\text{pH} 7$ , которым соответствуют пики  $\xi$ -потенциала на рис. 4. В этой области  $\text{pH}$  находится вторая ступень диссоциации мышьяковой кислоты.

В табл. 2 можно видеть значения максимальной степени сорбции и сорбционной емкости ионов As(III) и Cr(VI) на исследуемых образцах в условиях эксперимента, для сравнения приведены аналогичные характеристики для коммерческого катализатора Hombifine N. Исходные R0 и A0 мало сорбируют ионы Cr(VI) и As(III), но после высокоэнергетического размола степень сорбции и емкость сорбентов возрастают, что коррелирует с увеличением удельной площади поверхности (табл. 2). Емкость R8 и A8 по отношению к мышьяку (2.9 и 2.7 мг/г соответственно) ненамного отличаются от емкости Hombifine N (3.0 мг/г), удельная поверхность которого гораздо больше. По отношению к хрому наблюдается значительная разница емкости — 0.50 и 0.40 мг/г для образцов R8 и A8 соответственно и 2.5 мг/г для Hombifine N, она практически линейно зависит от площади поверхности. Это также может быть свидетельством различия механизма сорбции As(III) и Cr(VI).

Максимальная сорбционная емкость образцов серии R в условиях эксперимента несколько выше, чем у образцов серии A, и по отношению к хрому, и по отношению к мышьяку, хотя удельная площадь их поверхности отличается незначительно. Одной из причин может быть большее содержание кристаллитов малых размеров и меньший средний размер ОКР у образцов R4, R8 (см.

табл. 2, R8 содержит 50% кристаллитов с ОКР менее 10 нм). В пользу этого предположения могут служить данные работы [18], где рутил с размерами ОКР 14–15 нм, размолотый в воздушной атмосфере без добавления изопропилового спирта, имел сорбционную емкость по отношению к мышьяку(III) 164 мг/г. В работе [2] также отмечена важность высокой доли кристаллитов с размерами до 10 нм для проявления диоксидом титана высокой сорбционной способности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана эффективность высокоэнергетического размола для интенсификации сорбционных свойств анатаза и рутила по отношению к экотоксикантам — ионам Cr(VI) и As(III). Размол в течение 8 ч приводил к увеличению поверхности образцов обеих модификаций в  $\sim 4$  раза, снижению среднего размера ОКР рутила в  $\sim 4$  раза, анатаза — на 6%. Сорбционная активность размолотых материалов увеличилась по отношению к Cr(VI) у рутила — более чем в 20 раз в установленных оптимальных условиях, исходный образец анатаза стал сорбировать Cr(VI) только после размола. По отношению к As(III) у рутила сорбционная емкость возросла в  $\sim 5$  раз, у анатаза — в 9.

Было установлено, что характеристики заряда поверхности —  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  и  $\text{pH}_{\text{iep}}$  — по-разному реагируют на размол. Значение  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  почти не изменяется при размоле, величина  $\text{pH}_{\text{iep}}$  больше подвержена влиянию изменений поверхности, происходящих под влиянием высокоэнергетического размола — увеличению дисперсности, склонности к агрегации, изменению степени загрязненности поверхности. Эти две величины не совпадают,  $\text{pH}_{\text{PZC}} > \text{pH}_{\text{iep}}$ , что указывает на то, что в формировании двойного электрического слоя участвуют не только  $\text{pH}$ -определяющие ионы. Поведение электрокинетических кривых коррелирует с изменением степени адсорбции Cr(VI) и As(III) в зависимости от  $\text{pH}$ . Их сопоставление с информацией о кислотно-основных равновесиях ионов хрома и мышьяка в водных растворах позволило предположить различные для Cr(VI) и As(III) механизмы адсорбции экотоксикантов на поверхности исследуемых образцов. Сделано предположение, что As(III) предварительно каталитически окисляется до As(V) и максимально сорбируется при значении  $\text{pH}$  от 2 до 3 на положительно заряженной поверхности диоксида титана в виде аниона  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Максимальная сорбция Cr(VI) наблюдается при  $\text{pH} 5$ , он сорбируется в виде двузарядных анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , деформируя двойной электрический слой, на внутренней его обкладке.

В перспективе планируется исследовать, как влияет освещение на сорбцию Cr(VI) и As(III) на образцах рутила и анатаза, подвергнутых высоко-энергетическому помолу.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РНФ 21-73-20039 с использованием оборудования ЦКП ИК СО РАН и ЦКП Урал-М. Отдельную благодарность коллектив авторов выражает А.В. Вараксину за помощь в определении удельной поверхности диоксида титана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rivas B., Urbano B., Bryjaletal M.* Occurrence and Toxicity of Arsenic and Chromium / in: *Innovative Materials and Methods for Water Treatment: Solutions for Arsenic and Chromium Removal*. Ed. by M. Bryaket al. L., 2016. 488 p.
2. *Demina P.A., Zybinskii A.M., Kuz'micheva G.M. et al.* // *Crystallogr. Rep.* 2014. V. 59. P. 430. <https://doi.org/10.1134/S1063774514030079>
3. *Kurttekin B., Özer D., Altuntaş Öztaş N.* // *Turk. J. Chem.* 2019. V. 43. P. 492. <https://doi.org/10.3906/kim-1808-6>
4. *Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. et al.* // *Crystallogr. Rep.* 2010. V. 55. P. 866. <https://doi.org/10.1134/S1063774510050287>
5. *Мельчакова О.В., Печищева Н.В., Коробицына А.Д.* // *Цветные металлы*. 2019. № 1. С. 32. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.01.05>
6. *Uzunova-Bujnova M., Dimitrov D., Radev D. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 110. P. 291. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.005>
7. *Pechishcheva N., Korobitsyna A., Ordinartsev D. et al.* // *Sep. Sci. Technol.* 2022. V. 57. P. 180. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1891436>
8. *Luan Z., Maes E.M., van der Heide P.A.W. et al.* // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3680. <https://doi.org/10.1021/cm9905141>
9. *Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A. et al.* // *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.022>
10. *Kosmulski M.* *Adv. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 296. 102519. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102519>
11. *Khalameida S., Skwarek E., Janusz W. et al.* // *Cent. Eur. J. Chem.* 2014. V. 12. P. 1194. <https://doi.org/10.2478/s11532-014-0568-5>
12. *Kosmulski M., Mączka E., Ruchomski L.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 533. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.050>
13. *Balan C., Volf I., Bilba D.* // *Chem. Ind. & Chem. Eng. Q.* 2013. V.19. P. 615. <https://doi.org/10.2298/CICEQ120531095B>
14. *Wei Z., Liang K., Wu Y. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 462 P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.018>
15. *Pena M.E., Korfiatis G.P., Patel M. et al.* // *Water Res.* 2005. V. 39. No 11. P. 2327. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.006>
16. *Foster A.L., Brown G.E., Parks G.A.* // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 1444. <https://doi.org/10.1021/es970846b>
17. *Bang S., Patel M., Lippincott L., Meng X.* // *Chemosphere.* 2005. V. 60. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.008>
18. *Pechishcheva N., Belozeroва A., Shunyaev K.* // *Proceedings of 18th Israeli-Russian Bi-National Workshop on Optimization of the Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano and Amorphous Materials.* Ein Bokek, 2019. P. 194.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.6+544.163.2

ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И РАДИУСЫ АТОМОВ В СОЕДИНЕНИЯХ РЯДОВ ЭХ<sub>3</sub>  
(Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I)© 2022 г. К. Ф. Халитов<sup>а</sup>, Ф. Г. Халитов<sup>б,\*</sup><sup>а</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Россия<sup>б</sup> Казанский государственный энергетический университет, Казань, 420066 Россия

\*e-mail: khalitovfar@mail.ru

Поступила в редакцию 04.03.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

На основе экспериментальных данных установлены взаимосвязи между длинами связей  $d$  и первыми потенциалами ионизации атомов и молекул. Получены функциональные зависимости для рядов соединений ЭХ<sub>3</sub> (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I) при замещении X или Э. Различные зависимости при варьировании Э или X объяснены их неодинаковым влиянием на электронные пары ионов Э<sup>3-</sup>. Предложен метод оценки величин ионных радиусов R<sub>Э</sub> элементов N, P, As, Sb. Обсуждены взаимозависимости между значениями ионных радиусов, их дипольными моментами и величинами рефракций. Показано влияние заместителей X на величины радиусов R<sub>Э</sub>. Оценены значения радиусов для сферически симметричных ионов R<sub>Э</sub>(3-). Установлены линейные зависимости радиусов R<sub>Э</sub>(3-), а также потенциалов ионизации соответствующих ионов Э<sup>3-</sup> и атомов инертных газов от их эффективных зарядов.

**Ключевые слова:** длина связи, потенциал ионизации, соединения ЭХ<sub>3</sub> (Э = N, P, As, Sb), радиусы элементов N, P, As, Sb, дипольный момент

DOI: 10.31857/S0044453722110115

Разработка моделей, которые позволили бы с единых позиций интерпретировать экспериментальные данные, как спектральные, так и структурные, и получать дополнительную информацию, представляет интерес [1]. В частности, установление общих закономерностей изменения длин связей для определенных рядов соединений, зависимость их от радиусов атомов, образующих эти связи, электронного строения на основании различных моделей [2–5] необходимы при решении многих задач.

Ранее в работах [6–9] была предложена модель на основе параметров ( $\Delta E$ ,  $\mu_{\text{Э}^{3-}}$ ), связанных с потенциалами ионизации и дипольными моментами (ДМ) ионов Э<sup>3-</sup> соединений рядов ЭХ<sub>3</sub> (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и на базе экспериментальных данных были получены количественные соотношения между величинами разности ( $\Delta E$ ) первых потенциалов ионизации (ПИ) атомов Э и молекул ЭХ<sub>3</sub>, валентными углами ( $\alpha$ ), дипольными моментами ( $\mu$ ) в основном и возбужденных состояниях, константами квадрупольного взаимодействия.

В данной работе на базе обсуждаемой модели с целью установления общих закономерностей и

оценки молекулярных параметров для рядов соединений вида ЭХ<sub>3</sub> (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I), проведен анализ изменения величин длин связей  $d$ , полученных в газовой фазе, при варьировании элементов Э и заместителей X. Ранее использованные в модели величины валентных углов, дипольных моментов, потенциалов ионизации, измерены в газовой фазе. Для сравнительного анализа использованы доступные в литературе величины рефракций R<sub>n</sub> ионов Э<sup>3-</sup> в кристаллической фазе.

Один из параметров обсуждаемой модели – величина  $\Delta E$ , характеризующая потенциалы ионизации при варьировании Э и X в рядах соединений ЭХ<sub>3</sub> (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I):

$$\Delta E = E_i^{\text{Э}} - E_{\text{Н}}^{\text{Э}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{Н}}^{\text{Э}}$  – первый потенциал ионизации молекулы,  $E_i^{\text{Э}}$  – первый потенциал ионизации атома Э. Величина  $\Delta E$  характеризует изменение энергии электронов неподеленных электронных пар (НЭП) иона Э<sup>3-</sup> в молекуле при варьировании заместителей X [7]. Показано, что зависимости экспериментальных ДМ [7, 8] от величин  $\Delta E$  для ря-

**Таблица 1.** Величины  $\Delta E$ , длин связей  $d$  и дипольных моментов  $\mu_{\Theta^3-}$  ионов  $\Theta^{3-}$  соединений  $\Theta X_3$  [7, 8, 10]

$\Theta X_3$	$\Delta E$ , эВ	$d$ , Å	$\mu_{\Theta^3-}$ , D
NF <sub>3</sub>	1.56	1.365	0.12
PF <sub>3</sub>	-1.80	1.563	1.231
AsF <sub>3</sub>	-3.19	1.708	3.23
SbF <sub>3</sub>	-4.02	1.879	5.747
NCl <sub>3</sub>	3.84	1.7535	0.14
PCl <sub>3</sub>	-0.04	2.0426	1.355
AsCl <sub>3</sub>	-1.04	2.1621	2.433
SbCl <sub>3</sub>	-2.09	2.333	4.497
NBr <sub>3</sub>	4.44	1.856*	—
PBr <sub>3</sub>	0.52	2.22	0.989
AsBr <sub>3</sub>	-0.40	2.329	1.738
SbBr <sub>3</sub>	-1.40	2.49	3.857
NI <sub>3</sub>	5.43	2.024*	—
PI <sub>3</sub>	1.33	2.43	0.730
AsI <sub>3</sub>	0.70	2.557	1.242
SbI <sub>3</sub>	-0.42	2.719	3.105

\* Рассчитаны по формуле (6).

дов  $\Theta F_3$ ,  $\Theta Cl_3$ ,  $\Theta Br_3$ ,  $\Theta I_3$  ( $\Theta = N, P, As, Sb$ ) описываются функциями типа

$$\mu_{\text{мол}} = Y_0 + A \exp[-(B\Delta E)], \quad (2)$$

где  $Y_0$ ,  $A$  и  $B$  — постоянные для различных рядов.

В рядах молекул  $\Theta X_3$ , между дипольными моментами ( $\mu_{\Theta^3-}$ ) ионов  $\Theta^{3-}$  в молекулах и величинами  $\Delta E$ , при варьировании  $\Theta$  и фиксированных  $X$ , наблюдаются экспоненциальные, а при замещении атомов  $X$  и одинаковых  $\Theta$  — линейные зависимости. Уравнения типа (1), (2) характеризуют относительную величину пространственного смещения электронов валентной оболочки иона  $\Theta^{3-}$  относительно ядра при варьировании как центральных атомов  $\Theta$ , так и заместителей  $X$  [7, 8].

**Таблица 2.** Экспериментальные значения первых потенциалов ионизации молекул  $\Theta X_3$  ( $E_N^{\Theta}$ , эВ)

X	N(14.53)	P(10.48)	As(9.81)	Sb(8.64)	Bi(7.29)	Среднее
F	12.97	12.28	13.00	12.66	12.96	12.77 ± 0.47
Cl	10.69	10.52	10.85	10.73	10.98	10.75 ± 0.23
Br	—	9.96	10.21	10.04	10.15	10.09 ± 0.13
I	—	9.15	9.11	9.06	9.09	9.10 ± 0.05
CH <sub>3</sub>	8.50	8.62	8.65	8.48	8.44	8.53 ± 0.12

Примечание. В скобках указан первый потенциал ионизации атомов  $\Theta$  [7] ( $E_i^{\Theta}$ , эВ).АНАЛИЗ ДЛИН СВЯЗЕЙ  $\Theta-X$ 

Длины связей  $d_{\Theta-X}$  в молекулах зависят от величин радиусов атомов  $R_{\Theta}$  и  $R_X$ , которые связаны с потенциалами ионизации валентных электронов [3, 5].

Поэтому можно ожидать определенных закономерностей в рядах  $\Theta X_3$  между длинами связей  $d$  и величинами  $\Delta E$  при варьировании  $\Theta$  и  $X$  [3, 5]. Экспериментальные значения длин связей для соединений  $\Theta X_3$  ( $\Theta = N, P, As, Sb$ ;  $X = F, Cl, Br, I$ ) приведены в табл. 1 [10].

Между величинами  $d$  и  $\Delta E$  для рядов с постоянными  $\Theta$  и варьированием  $X$  наблюдаются прямолинейные зависимости:

для ряда  $SbX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ )

$$d = 2.818 + 0.233\Delta E \quad (r = 0.999, S_0 = \pm 0.002), \quad (3)$$

для ряда  $AsX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ )

$$d = 2.404 + 0.219\Delta E \quad (r = 0.999, S_0 = \pm 0.014), \quad (4)$$

для ряда  $PX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ )

$$d = 2.063 + 0.279\Delta E \quad (r = 0.999, S_0 = \pm 0.011), \quad (5)$$

для двух  $NX_3$  ( $X = F, Cl$ )

$$d = 1.099 + 0.170\Delta E. \quad (6)$$

Из уравнения (6) можно оценить расстояния связей  $N-Br$  и  $N-I$ . Согласно данным [7], в рядах  $\Theta = N, P, As, Sb, Bi$  при одинаковых  $X$  потенциалы ионизации  $E_N^{\Theta}$  остаются постоянными (табл. 2).

Используя величины  $E_N^{\Theta} = 10.09$  и  $9.10$  эВ соответственно для  $NBr_3$  и  $NI_3$ , из уравнения (6) получим для  $d(N-Br) = 1.856$  Å и  $d(N-I) = 2.024$  Å — значения, близкие к величинам  $d(N-Br) = 1.778$  Å и  $d(N-I) = 1.965$  Å для радикалов в газе [11, 12].

В рядах  $\Theta X_3$  с варьированием  $\Theta$  и с фиксированным  $X$  наблюдаются экспоненциальные зависимости  $d = Y_0 + A \exp[-\Delta E/t]$ :

для ряда  $\Theta F_3$  ( $\Theta = N, P, As, Sb$ )

$$d = 1.289 + 0.138 \exp(-\Delta E/2.790). \quad (7)$$

В рассматриваемом интервале ошибки составляют  $\pm 0.050$  — для  $Y_0$ ,  $\pm 0.049$  — для  $A$ ,  $\pm 0.550$  — для  $t$ ;

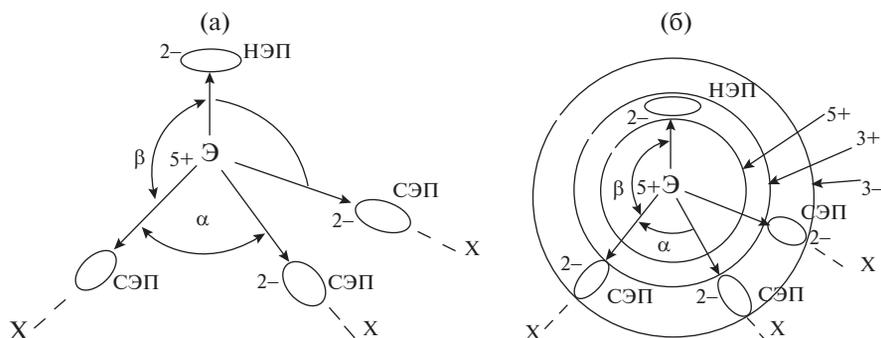


Рис. 1. Строение иона Э<sup>3-</sup> с тремя СЭП и одной НЭП (а) и радиусы R<sub>Э</sub> атомов Э для состояний 5+, 3+, 2- (б).

для ряда ЭСl<sub>3</sub>

$$d = 1.555 + 0.481 \exp(-\Delta E/4.357) \quad (8)$$

(±0.022, ±0.024, ±0.230);

для ряда ЭВr<sub>3</sub>

$$d = 1.424 + 0.858 \exp(-\Delta E/6.494) \quad (9)$$

(±0.102, ±0.106, ±0.977);

для ряда ЭI<sub>3</sub>

$$d = 1.540 + 1.110 \exp(-\Delta E/6.524) \quad (10)$$

(±0.305, ±0.302, ±2.659).

Таким образом, между длинами связей молекул *d* и разностью ПИ ( $\Delta E$ ) в рядах ЭX<sub>3</sub> с варьированием X и фиксированным Э наблюдаются линейные зависимости ( $E_i^\ominus = \text{const}$ ;  $E_H^\ominus \neq \text{const}$ , табл. 2). Для рядов с фиксированным X при варьировании центрального атома Э наблюдаются экспоненциальные зависимости ( $E_i^\ominus \neq \text{const}$ ;  $E_H^\ominus = \text{const}$ , табл. 2).

Различие функциональных зависимостей при замещении Э или X в рядах ЭX<sub>3</sub> можно объяснить следующим образом. В рядах с фиксированным Э при варьировании заместителей X (F, Cl, Br, I) значение первого ПИ атома Э  $E_i^\ominus$  остается постоянным, а значение  $E_H^\ominus$  меняется (табл. 2, уравнения (3)–(6)). В используемой модели (рис. 1) величина  $E_H^\ominus$  является ПИ неподеленной электронной пары, который определяется суммой энергии притяжения к ядру и энергии отталкивания между НЭП и тремя связывающими электронными парами (СЭП) на валентной оболочке иона Э<sup>3-</sup>. В [6, 7] показано, что величина  $\Delta E = E_i^\ominus - E_H^\ominus$  пропорциональна энергии отталкивания электронных пар на валентной оболочке. В рассматриваемом случае при постоянном значении составляющей  $E_i^\ominus$  величины  $E_H^\ominus$  определяются последовательным влиянием заместителей X на три

СЭП и соответственно на НЭП. Изменяется влияние положительного заряда X на электронные пары иона Э<sup>3-</sup>. Из уравнений (3)–(6) следует, что изменения влияния заместителей X на ион Э<sup>3-</sup> описываются прямой зависимостью.

В случае Э = N, P, As, Sb и постоянного X в первом приближении влияние заместителей X остается постоянным, а ПИ  $E_H^\ominus$  в пределах ряда не изменяется (табл. 2, уравнения (7)–(10)). Увеличение радиуса R<sub>Э</sub> в ряду Э = N, P, As, Sb ослабляет влияние положительного заряда ядра на электронные пары иона Э<sup>3-</sup> и, соответственно, на потенциал ионизации атома  $E_i \sim 1/R_\ominus$ .

Из формулы (1) следует  $E_H^\ominus = E_i - \Delta E$ , т.е. при постоянных  $E_H^\ominus$  и X в ряду Э = N, P, As, Sb изменения  $E_i$  и величины энергии  $\Delta E$ , пропорциональной энергии отталкивания электронных пар на валентной оболочке, равны. Величина  $E_H^\ominus$  определяется энергиями притяжения к ядру и энергией отталкивания электронных пар на валентной оболочке. Величины  $E_i$  и углов  $\alpha$  в этом ряду уменьшаются, а угол  $\beta$  (рис. 1а) увеличивается, т.е. расстояние между НЭП и СЭП увеличивается и, соответственно, уменьшается величина отталкивания НЭП и СЭП относительно СЭП и СЭП. В итоге при уменьшении  $E_i$  в ряду Э = N, P, As, Sb происходит ослабление притяжения НЭП к ядру и ослабление отталкивания НЭП от трех СЭП. В целом противоположные величины энергий этих вкладов в  $E_H^\ominus$  равны. Важность исследований зависимостей между энергиями притяжения к ядру и взаимного отталкивания электронов валентной орбитали обсуждается в работе [13].

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИН РАДИУСОВ ИОНОВ R<sub>Э</sub> И R<sub>X</sub>

Длины связей можно представить в виде суммы атомных радиусов  $d = R_X + R_\ominus$ . Ковалентные и ионные связи отличаются [3]. Во всех обсуждае-

Таблица 3. Величины радиусов ионов  $R_{\text{Э}}$  и  $R_{\text{X}}$ , Å

1	2	3	4			5	6	7
			$R_{\text{Э}}(5+)$	$R_{\text{Э}}(3+)$	$R_{\text{Э}}(3-)$			
$\text{ЭX}_3$	$R_{\text{Э}}, \text{Å}$	$R_{\text{X}}, \text{Å}$						
$\text{NF}_3$	0.079	1.289	0.11	0.16	1.66	1.34	0.054	1.313
$\text{NCl}_3$	0.199	1.555				1.83	0.301	1.453
$\text{NBr}_3$	0.433	1.425				1.98	0.366	1.490
$\text{NJ}_3$	0.483	1.540				2.23	0.473	1.551
$\text{PF}_3$	0.264	1.289	0.34	0.44	2.11	1.34	0.231	1.318
$\text{PCl}_3$	0.486	1.555				1.83	0.603	1.449
$\text{PBr}_3$	0.792	1.424				1.98	0.721	1.490
$\text{PJ}_3$	0.905	1.540				2.23	0.892	1.550
$\text{AsF}_3$	0.434	1.289	0.46	0.64	2.29	1.34	0.405	1.318
$\text{AsCl}_3$	0.611	1.555				1.83	0.730	1.448
$\text{AsBr}_3$	0.912	1.424				1.98	0.827	1.487
$\text{AsJ}_3$	0.997	1.540				2.23	0.993	1.554
$\text{SbF}_3$	0.584	1.289	0.64	0.82	2.49	1.34	0.552	1.322
$\text{SbCl}_3$	0.777	1.555				1.83	0.884	1.445
$\text{SbBr}_3$	1.064	1.424				1.98	1.003	1.489
$\text{SbJ}_3$	1.184	1.540				2.23	1.172	1.551

мых соединениях полярные связи. Поэтому можно считать, что длина связи равна сумме радиусов ионов [3–5]. Анализ данных табл. 1 показывает, что для всех  $\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  разности длин связей, например для четырех пар соединений  $\text{ЭF}_3$  и  $\text{ЭCl}_3$  остаются постоянными:  $d_{\text{Э-Cl}} - d_{\text{Э-F}} = \Delta d_{\text{Cl-F}} = 0.444 \pm 0.056$ ,  $\Delta d_{\text{Br-Cl}} = 0.152 \pm 0.047$ ,  $\Delta d_{\text{I-Br}} = 0.212 \pm 0.033$ ; т.е. в первом приближении сохранение величин разностей свидетельствует о малом влиянии на  $R_{\text{X}}$  замены  $\text{Э} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ . Поэтому можно допустить, что в уравнениях (7)–(10) постоянные члены характеризуют  $R_{\text{X}}$ , а переменные экспоненциальные части определяют  $R_{\text{Э}}$ . Результаты расчетов приведены в табл. 3 (столбцы 2 и 3). Эти величины можно сравнить, например с приведенными в [5] радиусами для ионов  $R_{\text{Э}}$  и  $R_{\text{X}}$  (табл. 3, столбцы 4, 5).

Известно, что при увеличении положительного заряда иона радиус уменьшается [3, 5]. Для сравнения с вычисленными радиусами в табл. 3 (столбцы 4 и 5) приведены рассчитанные в [5]  $R_{\text{Э}}$  и  $R_{\text{X}}$  для зарядов (1–) ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и (5+, 3+, 3–) для  $\text{N}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ . Действительно, сравнение литературных и полученных в настоящей работе значений  $R_{\text{X}}$  и  $R_{\text{Э}}$  показывает, что закономерности изменения во всех рядах и порядки величин при варьировании  $\text{Э}$  и  $\text{X}$  качественно согласуются (табл. 3). При переходе от  $\text{F}$  к  $\text{Cl}$ , и далее к  $\text{Br}$  и  $\text{I}$  соответственно для всех  $\text{Э}$  ( $\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) радиус  $R_{\text{Э}}$  увеличивается на  $\sim 0.40$ – $0.64$  Å. Радиусы ионов  $R_{\text{X}}$  изменяются незначительно. Рас-

считанные в [5] значения  $R_{\text{Э}}(+5)$  и  $R_{\text{Э}}(+3)$  близки соответственно к величинам для  $\text{ЭF}_3$  и  $\text{ЭCl}_3$  (табл. 3, столбец 2). Полученные из квантово-химических расчетов значения радиусов сфер при максимальной концентрации электронов валентной оболочки  $\text{N}(0.413 \text{ Å})$ ,  $\text{P}(0.804 \text{ Å})$ ,  $\text{As}(1.154 \text{ Å})$  [14] близки к величинам для  $\text{ЭBr}_3$  и  $\text{ЭI}_3$  (табл. 3, столбец 2).

В обсуждаемой модели (на базе ОЭПВО) рассматривается ион  $\text{Э}^{3-}$  молекул  $\text{ЭX}_3$  (рис. 1а), включающий пять электронов атома  $\text{Э}$  и три электрона атомов  $\text{X}$ . На внешней оболочке иона находятся четыре электронные пары, между которыми действуют силы отталкивания. Увеличение электроотрицательности атомов  $\text{X}$  в ряду  $\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$  сдвигает СЭП от ядра  $\text{Э}$  к  $\text{X}$ , увеличивает ДМ иона  $\text{Э}^{3-}$  (табл. 1), уменьшает угол  $\alpha$  [7].

Согласно ионной модели [3, 15], сдвиг электронов валентной оболочки  $\text{Э}$  к  $\text{X}$  уменьшает радиус  $R_{\text{Э}}$ . Например,  $R_{\text{Э}}$  для молекул  $\text{ЭF}_3$  будет меньше, чем для  $\text{ЭI}_3$ . Для сопоставления с используемыми в литературе радиусами атомов  $\text{Э}$  условно на схеме (рис. 1б) показаны окружности при зарядах  $R_{\text{Э}}(+5)$  и  $R_{\text{Э}}(+3)$ . Эти радиусы соответствуют крайним состояниям атома  $\text{Э}$ . Первый случай соответствует отрыву от  $\text{Э}^{3-}$  всех четырех ЭП (НЭП и трех СЭП). Второй случай соответствует отрыву трех СЭП (рис. 1б). Окружность при заряде (3–), радиус которой  $R_{\text{Э}}(3-)$  соответствует сферически симметричной электронной оболочке с углами  $\alpha = \beta = 109.5^\circ$  и дипольным мо-

ментом  $\mu_{\text{Э}}^{3-} = 0$  [7]. Для этой структуры иона энергии отталкивания всех электронных пар одинаковы [15, с. 39].

Полученные из уравнений (7)–(10) величины  $R_X$  и  $R_{\text{Э}}$  должны удовлетворять и уравнениям (3)–(6). В уравнениях (3)–(6) переменная часть определяется производными  $d(d_{\text{Э-X}})/d(\Delta E)$ , которые можно разложить на отдельные составляющие производные для Э и X:

$$d(d_{\text{Э-X}})/d(\Delta E) = d(R_{\text{Э}})/d(\Delta E) + d(R_X)/d(\Delta E).$$

Используя значения  $R_E$  и  $R_X$  (табл. 3, столбцы 2 и 3), полученные из уравнений (7)–(10), можно провести отдельно корреляции между ними и  $\Delta E$  и записать уравнения зависимости  $R_{\text{Э}} = f(\Delta E)$  и  $R_X = f(\Delta E)$  для фиксированных Э. Например, для ряда  $\text{SbX}_3$  (X = F, Cl, Br, I):

$$R_{\text{Sb}} = 1.244 + 0.172\Delta E \quad (11)$$

( $r = 0.963, S_0 = \pm 0.090$ ),

$$R_{\text{X(Sb)}} = 1.578 + 0.064\Delta E, \quad (12)$$

откуда  $d(R_{\text{Э}})/d(\Delta E) = 0.172$ ,  $d(R_X)/d(\Delta E) = 0.064$ . В сумме они равны коэффициенту уравнения (3)  $d(d_{\text{Э-X}})/d(\Delta E)$ . Сумма постоянных уравнений (11) и (12) равна постоянной уравнения (3). Аналогично для ряда  $\text{AsX}_3$  (F, Cl, Br, I) имеем

$$R_{\text{As}} = 0.887 + 0.151\Delta E \quad (13)$$

( $r = 0.944, S_0 = \pm 0.106$ ),

$$R_{\text{X(As)}} = 1.511 + 0.061\Delta E, \quad (14)$$

для ряда  $\text{PX}_3$  (F, Cl, Br, I)

$$R_{\text{P}} = 0.611 + 0.211\Delta E \quad (15)$$

( $r = 0.960, S_0 = \pm 0.100$ ),

$$R_{\text{X(P)}} = 1.452 + 0.074\Delta E, \quad (16)$$

для ряда  $\text{NX}_3$  (F, Cl, Br, I)

$$R_{\text{N}} = -0.114 + 0.108\Delta E \quad (17)$$

( $r = 0.927, S_0 = \pm 0.088$ ),

$$R_{\text{X(N)}} = 1.218 + 0.061\Delta E. \quad (18)$$

Для оптимизированных уравнений (11)–(18) всех рядов, согласно ожидаемому, производная  $d(R_X)/d(\Delta E)$  характеризующая изменение  $R_X$ , мала в пределах  $0.068 \pm 0.007$ , а для  $d(R_{\text{Э}})/d(\Delta E)$  от 0.108 до 0.211.

Рассчитанные по уравнениям (11)–(18)  $R_{\text{Э}}$  и  $R_X$  приведены в табл. 3 (столбцы 6 и 7). Разность величин составляет:  $\Delta R_{\text{N}} = 0.418$ ,  $\Delta R_{\text{P}} = 0.661$ ,  $\Delta R_{\text{As}} = 0.588$ ,  $\Delta R_{\text{Sb}} = 0.620$  Å. Примерно такой же порядок величин наблюдается для разности атомных (по Слейтеру) [3, стр. 140] и ионных с зарядами 3+ (табл. 3) радиусов для  $\Delta R_{\text{N}} = 0.49$ ,

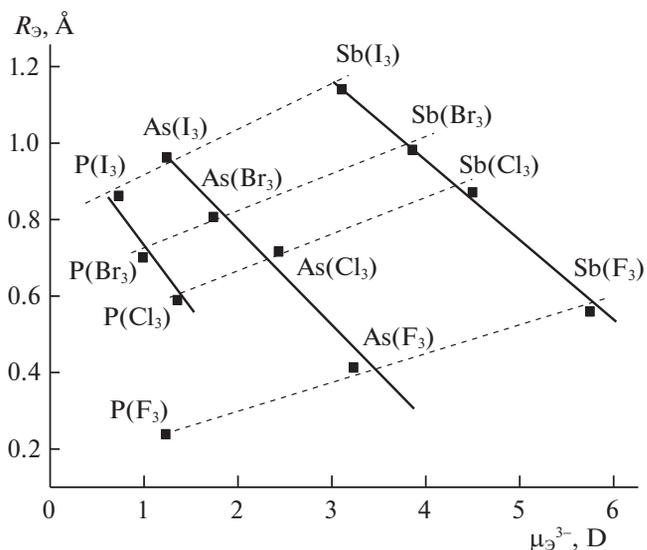


Рис. 2. Зависимости  $R_{\text{Э}}$  от ДМ ионов  $\text{Э}^{3-}$  в соединениях  $\text{ЭX}_3$ .

$\Delta R_{\text{P}} = 0.56$ ,  $\Delta R_{\text{As}} = 0.51$ ,  $\Delta R_{\text{Sb}} = 0.63$  Å. Средние величины для  $R_{\text{N}} = 0.299$ ,  $R_{\text{P}} = 0.612$ ,  $R_{\text{As}} = 0.739$ ,  $R_{\text{Sb}} = 0.902$  Å близки к значениям рассчитанных радиусов для заряда 3+ (табл. 3). Для  $R_X$  в рядах с варьированием Э наблюдаются незначительные изменения.

При замещении X в ряду I, Br, Cl, F увеличивается перенос электронов от Э к X. Это приводит к росту положительного заряда +Z на атоме Э и уменьшению  $R_{\text{Э}}$  (рис. 1). Происходит увеличение заряда положительного конца диполя на Э относительно отрицательного иона X<sup>-</sup>. Значение ДМ иона  $\text{Э}^{3-}$  (рис. 1) увеличивается за счет смещения трех СЭП иона  $\text{Э}^{3-}$  к X [6–9]. Действительно (рис. 2), зависимости величин  $R_{\text{Э}}$  от ДМ ионов  $\text{Э}^{3-}$  (табл. 1) [7, 8] описываются уравнениями:

$$R_{\text{Sb}} = 1.907 - 0.234\mu_{\text{Э}}^{3-} \quad (19)$$

( $r = 0.998, S_0 \pm 0.023$ ),

$$R_{\text{As}} = 1.346 - 0.281\mu_{\text{Э}}^{3-} \quad (20)$$

( $r = 0.982, S_0 \pm 0.058$ ),

для хлор-, бром- и йодпроизводных фосфора

$$R_{\text{P}} = 1.203 - 0.454\mu_{\text{Э}}^{3-} \quad (21)$$

( $r = 0.979, S_0 \pm 0.042$ ).

Уравнения (11), (13), (15), (17) при экстраполяции позволяют оценить величины  $R_{\text{Э}}(3-)$  для сферически симметричных ионов  $\text{Э}^{3-}(3-)$ . Для них, согласно модели ОЭПВО, наблюдается полное равновесие энергий отталкивания электронных пар на валентной оболочке при валентных углах  $\text{XЭX } \alpha = 109.5^\circ$  [6–9, 15]. Величины ПИ и

**Таблица 4.** Величины радиусов, рефракций ( $R_n$ ) и потенциалов ионизации ионов  $\Theta^{3-}$  и инертных газов

Величина	$N^{3-}(3-)$	$P^{3-}(3-)$	$As^{3-}(3-)$	$Sb^{3-}(3-)$	Ne	Ar	Kr	Xe
$R_{\Theta}(3-), \text{Å}$	0.523	1.445	1.777	2.258	—	—	—	—
$R_{(\text{орбит})}, \text{Å}$	—	—	—	—	0.354	0.66	0.79	0.99
$R_n, \text{см}^3$	5.5	16.7	19.8	27.6	—	—	—	—
$E_H(3-), \text{эВ}$	8.64	4.59	3.92	2.75	—	—	—	—
$E_H^{\text{VIII}}, \text{эВ}$	—	—	—	—	21.56	15.79	14.00	12.13

$\Delta E$  для этого состояния приведены в [6–9]. Для всех  $\Theta^{3-}(3-)$  при углах  $\alpha = \beta = 109.5^\circ$  значение  $\Delta E = 5.89$  эВ,  $\mu_{\Theta}^{3-} = 0$  (рис. 1), а  $E_H^N(3-) = 8.64$ ,  $E_H^P(3-) = 4.59$ ,  $E_H^{As}(3-) = 3.92$ ,  $E_H^{Sb}(3-) = 2.75$  эВ. Из уравнений (11), (13), (15), (17) при  $\Delta E = 5.89$  эВ получим  $R_{Sb}(3-) = 2.258$  Å,  $R_{As}(3-) = 1.777$  Å,  $R_P(3-) = 1.855$  Å,  $R_N(3-) = 0.523$  Å. Завышенная величина  $R_P(3-) = 1.855$  Å при экстраполяции до  $\Delta E = 5.89$  эВ может быть связана со значительным понижением экспериментального значения  $E_n^P$  для  $PF_3$  от среднего для фторпроизводных  $\Theta F_3$  (табл. 2) и соответствующим увеличением  $d(R_{\Theta})/d(\Delta E)$  в уравнении (15).

Для состояния  $(3-)$  величины  $R_{\Theta}(3-)$  всего ряда оценены в работах [16, 17]. Например, в работе [16, с. 240] для  $(3-)$  для всего ряда  $R_N(3-) = 1.66$  Å,  $R_P(3-) = 2.11$  Å,  $R_{As}(3-) = 2.29$  Å,  $R_{Sb}(3-) = 2.49$  Å. Эти данные можно сравнить с полученными из уравнений (11), (13), (15), (17) величинами  $R_{\Theta}(3-)$ , за исключением  $R_P(3-) = 1.855$  Å. Между полученными нами и литературными величинами для трех соединений производных Sb, As, N наблюдается прямая зависимость:

$$R_{\Theta}(3-) = -2.918 + 2.067R_{\Theta}(3-)_{(\text{лит})} \quad (22)$$

$$(r = 0.999, S_0 \pm 0.049).$$

Уравнение (22) можно использовать для уточнения рассчитанного из уравнения (15) завышенного значения  $R_P(3-) = 1.855$  Å. Подставляя в уравнение (22) литературное значение  $R_P(3-)_{(\text{лит})} = 2.11$  Å, получим для  $R_P(3-) = 1.444$  Å.

В работе [16, с. 81] приведены значения кристаллических рефракций  $R_n$  для ионов  $\Theta^{3-}(3-)$  с зарядами  $(3-)$  (табл. 4). Между величинами рефракций  $R_n$  для  $N^{3-}$ ,  $As^{3-}$ ,  $Sb^{3-}$  и радиусами  $R_{\Theta}(3-)$  (табл. 4) наблюдается корреляция:

$$R_{\Theta}(3-) = 0.114 + 0.080R_n \quad (23)$$

$$(r = 0.997, S_0 \pm 0.106).$$

Используя значение рефракции  $R_n = 16.7$  для  $P^{3-}$ , из уравнения (23) получим  $R_P(3-) = 1.445$  Å. Усредняя значения 1.444 и 1.445 Å для  $R_P(3-)$ ,

рассчитанные из (22) и (23), получим ожидаемое для ряда  $R_{\Theta}(3-)$  среднее  $R_P(3-) = 1.445$  Å.

Независимая оценка величин радиусов для ионов  $\Theta^{3-}(3-)$  (при  $\alpha = 109.5^\circ$ ) по уравнениям (19)–(21) также указывает на аналогичную общую закономерность повышения значений и порядок величин  $R_{\Theta}^{3-}(3-)$ . При  $\mu_{\Theta}^{3-} = 0$  получим  $R_{Sb}(3-) = 1.907$  Å,  $R_{As}(3-) = 1.346$  Å,  $R_P(3-) = 1.203$  Å.

Таким образом, общая закономерность изменения значений  $R_{\Theta}(3-)$  для ряда ионов (табл. 4) хорошо коррелирует с величинами рефракций  $R_n$  и литературными значениями радиусов для этих ионов и с полученными из корреляций с ДМ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно обсуждаемой модели [6–9], ионы  $\Theta^{3-}(3-)$  имеют замкнутую оболочку с четырьмя ЭП. Такую же завершенную оболочку имеют инертные газы [18, 19]. Поэтому можно ожидать, что между радиусами, а также первыми ПИ, для соответствующих периодов элементов 15 и атомами 18 групп Периодической системы (ПС), будут наблюдаться закономерные зависимости. Действительно, по соответствующим формулам [20] для радиусов атомов

$$R_{\Theta}(3-) = n^2 \hbar^2 / Ze^2 m = A_0(n^2 / Z)$$

и потенциалов ионизации

$$E_H = Z^2 e^4 m / 2n^2 \hbar^2 = B_0 Z^2 / n^2,$$

где  $n$  – квантовое число,  $Z$  – эффективный заряд ядра для сравниваемых элементов (например, P и Ar), при одинаковых  $n$  величины  $R$  и  $E_H$  будут отличаться только значениями  $Z$ . Для ряда элементов 15 группы  $Z_1 = 5$ , для элементов 18 группы  $Z_2 = 8$ . При сравнении радиусов соответствующих элементов этих групп можно ожидать линейную зависимость, коэффициент уравнения которой равен  $dR_{\Theta}(3-)/dR_{\text{VIII}} = (Z_1)^{-2}/(Z_2)^{-2} = 2.56$ . Аналогично для ПИ соответствующих рядов  $dE_H(3-)/dE_H^{\text{VIII}} = (Z_1)/(Z_2) = 0.625$ . Корреляция между орбитальными радиусами  $R_{(\text{орбит})}$  (табл. 4) элементов 18 группы ПС [19] и  $R_{\Theta}(3-)$  дает линейную зависимость с близким значением

предполагаемого коэффициента  $R_{\text{Э}}(3-) = -0.414 + 2.741R_{\text{VIII}} (r = 0.998, S_0 = \pm 0.055)$ .

Между первыми ПИ (табл. 4) ионов  $\text{Э}^{3-}(3-)$  и инертных газов также наблюдается линейная зависимость с близким к рассчитанному значению коэффициентом

$$E_{\text{H}}^{\text{Э}}(3-) = -4.948 + 0.625E_{\text{H}}^{\text{VIII}} \\ (r = 0.997, S_0 \pm 0.274).$$

Последние два уравнения можно представить в общем виде как

$$R_{\text{Э}}(3-) = -0.414 + (Z_2)^2/(Z_1)^2 R_{\text{VIII}},$$

$$E_{\text{H}}^{\text{Э}}(3-) = -4.948 + (Z_1)/(Z_2)E_{\text{H}}^{\text{VIII}}.$$

Таким образом, проведенный анализ длин связей  $d_{\text{Э-X}}$  рядов  $\text{ЭX}_3$  позволил провести разделение на составляющие радиусы  $R_{\text{X}}$  и  $R_{\text{Э}}$ . Для более электроотрицательных X величины  $R_{\text{X}}$  при варьировании Э изменяются незначительно. Большие изменения величин  $R_{\text{Э}}$  при варьировании X определяются меньшей электроотрицательностью и одновременным взаимодействием с тремя X.

Дальнейшая экстраполяция величин  $R_{\text{Э}}$  позволила оценить их значения в равновесном состоянии  $R_{\text{Э}}(3-)$ , известные в литературе как ионы с зарядом  $(3-)$ . Эти ионы, в используемой модели, соответствуют равновесным, сферически симметричным ионам  $\text{Э}^{3-}(3-)$  с радиусами  $R_{\text{Э}}(3-)$ . Углы  $\alpha$  и  $\beta$  между четырьмя ЭП для них равны  $109.5^\circ$ ,  $\text{DM} \mu_{\text{Э}^{3-}} = 0$ , а энергии отталкивания четырех электронных пар валентной оболочки одинаковы (рис. 1).

Рассматриваемая модель, позволившая ранее [6–9] для обсуждаемых соединений интерпретировать экспериментальные данные для валентных углов, дипольных моментов, потенциалов ионизации, констант квадрупольного взаимодействия, интенсивностей в ИК-спектрах, дополнительно может быть использована для анализа закономерностей между ПИ и длинами связей. Полученные значения  $R_{\text{Э}}$  могут быть использованы для оценки величин поляризуемостей и напряженностей [19] в ионах  $\text{Э}^{3-}$ .

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Теруков Е.И., Марченко А.В., Серегин П.П. и др.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1866. <https://doi.org/10.21883/FGT.2018.10.46510.091>
2. *Холанд А.* Молекулы и модели: Молекулярная структура соединений элементов главных групп. М.: УРСС: КРАСАНД, 2011. 384 с.
3. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.
4. *Кириллов А.С.* // Вестн. Санкт-Петербургск. ун-та. 2007. Вып. 4. Сер. 7. С. 15.
5. *Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л.* // Вестн. Московск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 6. С. 363.
6. *Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф.* // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанск. гос. аграрн. ун-та. 2014. № 99. С. 137. <http://ej.kubagro.ru/2014/05/pdf/18.pdf>
7. *Халитов К.Ф., Новиков В.Ф., Халитов Ф.Г.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. Вып. 10. С. 1640. <https://doi.org/10.1134/S1070363216100078>
8. *Халитов К.Ф.* // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2016. № 9–10. С. 138.
9. *Халитов К.Ф., Новиков В.Ф.* // Там же. 2018. Т. 20. № 1–2. С. 122.
10. *Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др.* Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979. 447 с.
11. *Sakamaki T., Okabayashi T., Tanimoto M.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7169.
12. *Shestakov O., Gielen R., Setzer K.D., Fink E.H.* // J. Mol. Spectr. 1998. V. 192. P. 139.
13. *Новосадов Б.К., Грибов Л.А.* // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 4. С. 555. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id71034](https://doi.org/10.26902/JSC_id71034)
14. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 533 с.
15. *Кунерт Д.* Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985. 280 с. [Inorganic Stereo-chemistry, *Kepert David L.*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1982, 279 pp.]
16. *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
17. *Kordes E.* // Z. Anorg. Allg. Chem., 1964, V. 327. P. 215.
18. *Финкельштейн Д.Н.* Инертные газы. Изд. 2-е. М.: Наука, 1979. 200 с.
19. *Потапов А.А.* // Электронный журнал “ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ” <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/049.pdf>, 554-570, (alex\_p@icc.ru)
20. *Сивухин Д.В.* Атомная и ядерная физика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 784 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.18:544.431:544.342

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ В ОЛЕУМЕ

© 2022 г. А. А. Дегтярев<sup>a,\*</sup>, Р. Ю. Павлинов<sup>b</sup>, Т. П. Дьячкова<sup>a</sup><sup>a</sup> Тамбовский государственный технический университет, 392000, Тамбов, Россия<sup>b</sup> АО “Пигмент”, 392000, Тамбов, Россия

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

Поступила в редакцию 17.03.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принята к публикации 12.05.2022 г.

Изучены механизмы образования катионов  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$  и  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ , которые могут быть истинными сульфлирующими агентами за счет диссоциации и перегруппировки в олеуме. Моделирование проведено на уровне теории функционала плотности и теории связанных кластеров с использованием неявного (COSMO) и комбинированного явного и неявного учета растворителя, в качестве которого выступала серная кислота. Определены термодинамические характеристики реакций образования сульфлирующих агентов. Исследован механизм образования катиона  $\text{HSO}_3^+$  посредством взаимодействия катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  с молекулой  $\text{SO}_3$ , а также распада катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ . Рассчитана константа автопротолиза пиросерной кислоты в серной кислоте ( $5.37 \times 10^7$ ). Показано, что наиболее вероятно его образование из катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ , а не из катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , как считалось ранее. Рассчитана константа равновесия образования  $\text{HSO}_3^+$  из  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  ( $K = 5.8 \times 10^{-8}$ ,  $\Delta G = 41.28$  кДж/моль).

*Ключевые слова:* олеум,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ , DFT, COSMO, энергия Гиббса

**DOI:** 10.31857/S0044453722110073

Олеум представляет собой достаточно сложную систему. В его состав входят серная кислота, триоксид серы (в том числе, в различных полимерных формах), пиросерная кислота ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) и полисерные кислоты ( $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$ ) [1]. Концентрация компонентов олеума зависит от различных факторов, наиболее важные из них – температура и относительное содержание  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Основное применение олеум нашел как сульфлирующий агент. При этом истинными сульфлирующими частицами могут быть как нейтрально заряженные молекулы указанных компонентов, так и катионы:  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  и т.д. [2]. Сульфлирующий агент должен обладать ярко выраженными электрофильными свойствами, поэтому именно катионы наиболее активны в реакциях сульфирования.

Цель данной работы – исследование термодинамического равновесия процессов образования катионов  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  в олеуме и оценка их способности выступать в роли истинных сульфлирующих агентов.

Механизмы реакций диссоциации, проходящих в чистой серной кислоте либо ее водных рас-

творах достаточно хорошо изучены теоретически. Выяснено, что реакция воды с серным ангидридом может катализироваться как молекулой воды [3], так и молекулой серной кислоты [4]. В [1] приведены значения констант автопротолиза безводной серной кислоты при 298 К:



В работе [5] представлены данные о концентрации нейтральных молекул, полученные на основании анализа интенсивности характерных пиков в спектрах комбинационного рассеяния. Показано, что при содержании  $\text{SO}_3$  ниже 35 мас. % олеум представляет собой смесь серной и пиросерной кислот при отсутствии свободного триоксида серы и полисерных кислот.

Имеются немногочисленные данные о термодинамических параметрах формирования различных частиц, которые могут выступать в качестве сульфлирующих агентов. В [6] экспериментально определена энтальпия образования катиона из  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  в газовой фазе ( $225 \pm 18$  кДж/моль). В [7] на основании континуальной модели растворителя

рассчитаны значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  образования ионов  $\text{HSO}_3^+$  в жидкой фазе, которые составили 186.30 и 139.85 кДж/моль соответственно.

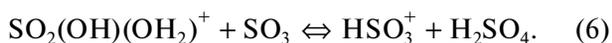
Катион  $\text{HSO}_3^+$  может быть получен отщеплением воды от предварительно изомеризованного катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  по схеме [6, 7]:



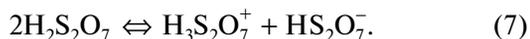
либо взаимодействием триоксида серы с катионом  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  [8]:



или его изомером:



Для катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  термодинамические параметры образования ранее не определялись, однако известно, что в олеуме он может формироваться при автопротолизе пироксерной кислоты [9]:



Наличие катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  экспериментально подтверждено в растворах персульфата калия в суперкислотах  $\text{HF}/\text{AsF}_5$  и  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  при низких температурах [10]. Однако, согласно [8], катион  $\text{HSO}_3^+$  – самый активный сульфлирующий агент, в связи с чем важно выяснить влияние молекул  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в явном виде на механизм его образования. Молекула серного ангидрида участвует в образовании катиона  $\text{HSO}_3^+$  в реакциях (5), (6), молекула  $\text{H}_2\text{SO}_4$  может выступать в качестве дегидратирующего агента в реакции (4), либо непосредственно отщеплять воду от катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ . Установление механизмов процесса формирования катионов  $\text{HSO}_3^+$  в олеуме и оценка термодинамической возможности их реализации – цель данной работы.

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для оценки влияния растворителя применяли континуальную модель COSMO [11]. Использовали известные характеристики безводной серной кислоты: диэлектрическую проницаемость (101 [12]) и эффективный радиус растворителя (1.3 Å [13]). Для расчета термодинамических характеристик использовали гибридный метод. Электронную энергию системы определяли на уровне теории связанных кластеров (DLPNO-CCSD(T) [14]), трансляционные, вращательные и колебательные поправки – на уровне теории

функционала плотности (DFT) с гибридным, пространственно-разделенным функционалом  $\omega\text{B97x}$  [15], трехэкспоненциальным базисным набором aug-cc-pVTZ [16, 17] и коррекцией на дисперсионное взаимодействие D3BJ [18]. Оптимизацию геометрии также проводили на уровне теории DFT/ $\omega\text{B97x-D3BJ}/\text{aug-cc-pVTZ}$ , корректность которой показана при исследовании превращений серосодержащих катионов [7].

На уровне теории связанных кластеров использовали пятиэкспоненциальный базисный набор aug-cc-pV5Z [16, 17], где это возможно, либо экстраполяцию на полный базисный набор (CBS) [19] с использованием двух- и трехэкспоненциальных базисов семейства aug-cc.

Механизм реакций изучали по следующему алгоритму: 1) оптимизация геометрии пред- и постреакционных комплексов; 2) поиск предполагаемого пути реакции по методу упругой ленты (NEB и NEB-CI) [20, 21]; 3) оптимизация переходного состояния и спуск из переходного состояния в долины продуктов и реагентов с целью подтверждения, что переходное состояние соответствует именно заданным продуктам и реагентам. Все расчеты проводили в программном комплексе ORCA [22], визуализацию осуществляли посредством wxMacMolPlt [23].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Расчет термодинамических характеристик реакций (1)–(7) для вакуума и для неявно заданного растворителя*

Термодинамические характеристики реакций (1)–(7) рассчитывали для условия бесконечно удаленных реагентов и продуктов при температуре 298 К. Для реакций в жидкой фазе расчет гесса проводили при использовании континуальной модели [24], при определении энергии Гиббса также приняли поправки на реорганизацию растворителя и дисперсионное взаимодействие, учитываемые в модели COSMO [24]. Концентрационные эффекты принимали во внимание только в реакциях с изменением числа молекул (4), концентрация реагентов в жидкой фазе принимали равной 1 моль/л [25]. Результаты моделирования и рассчитанные из известных констант равновесия значения представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, значения энергии Гиббса, рассчитанные из констант равновесия, не коррелируют с полученными на уровне континуальной модели растворителя, что обусловлено значительным вкладом специфической сольватации, не учитываемой при проведенных расчетах, в стабилизацию ионов.

*Расчет термодинамических характеристик при явно заданном растворителе*

Для учета специфической сольватации попробуем оценить понижение электронной энергии при образовании сольватной оболочки у исследуемой частицы. Минимальное количество молекул в сольватной оболочке можно определить на основании числа мест (сайтов), по которым частица может взаимодействовать с молекулами растворителя. Для оценки размера сольватного слоя, адекватно описывающего термодинамические характеристики представленных реакций, было рассчитано изменение электронной энергии реакции (1) с разным числом частиц в сольватном слое. Добавление одной молекулы понизило энергию диссоциации на 144 кДж/моль, второй – еще на 23 кДж/моль, между ансамблями с 4 и 5 молекулами в сольватной оболочке разница составила ~3 кДж/моль, что меньше погрешности применяемого метода, на этом основании остановимся на четырех молекулах растворителя в сольватной оболочке.

Ранее на уровне теории DFT/PBE/aug-cc-pVDZ/COSMO, нами уже были рассмотрены возможные ансамбли, которые могут образовать некоторые компоненты олеума ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$  и  $\text{HSO}_4^-$ ) при взаимодействии с 4 молекулами серной кислоты [26]. Для катиона  $\text{HSO}_3^+$  не было обнаружено ни одного локального минимума энергии. При взаимодействии с молекулой серной кислоты  $\text{HSO}_3^+$  переходит в катион  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  без активационного барьера. Таким образом, реакции (4)–(6) не могут быть исследованы при использовании статического подхода и доступны только для метода молекулярной динамики.

Для  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  и  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  был проведен конформационный анализ ансамблей с 4 молекулами серной кислоты на уровне теории DFT/PBE/L1 [27, 28] в программном комплексе Prigoda [29], всего было получено ~20–30 ансамблей для каждой из частиц. Ансамбли для ионов  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$  были получены из наиболее стабильного ансамбля с  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , перемещением одного атома водорода, т.е. они скорее соответствуют не глобальному минимуму, а наиболее близкой точке по координате реакции. Наиболее стабильные конформеры в дальнейшем были дооптимизированы на уровне теории DFT/ $\omega$ B97x-D3BJ/aug-cc-pVTZ/COSMO так же, как и ансамбли для частиц  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  и  $\text{HSO}_4^-$  из работы [26]. Структура полученных комплексов представлена на рис. 1. Для всех ансамблей была проведена оценка электронной энергии DLPNO-CCSD(T) с экстраполяцией на полный базисный набор.

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики реакций для вакуума и континуальной модели растворителя (кДж/моль)

Реакция	$\Delta H$		$\Delta G$		$\Delta G_{\text{эксп}}$
	вакуум	COSMO	вакуум	COSMO	
(1)	590.06	113.41	588.57	104.88	20.36
(2)	536.07	61.01	547.66	58.91	24.49
(3)	70.74	49.03	69.46	48.86	–
(4)	148.41	129.67	101.79	95.2	–
(5)	124.54	75.63	123.28	76.1	–
(6)	53.8	26.6	53.82	27.24	–
(7)	520.98	104.88	514.39	85.54	–

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики реакций при комбинированном явном (четыре молекулы серной кислоты) и неявном (COSMO) учете растворителя (кДж/моль)

Реакция	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta G_{\text{эксп}}$
(1)	33.90	25.36	20.36
(2)	34.45	32.35	24.49
(3)	34.89	34.73	–
(7)	61.54	42.2	–

Термодинамические поправки брались как для одиночных молекул и неявно заданного растворителя. Расчетные значения изменений энтальпии и энергии Гиббса, полученные по данной методике, представлены в табл. 2.

Анализ полученных данных показывает, что явный учет растворителя существенно улучшает точность прогнозирования изменения энергии Гиббса. Если сравнивать с данными, рассчитанными по уравнению из [8], для реакций (1) и (2) ошибки составляют соответственно ~5 и ~8 кДж/моль.

Для реакции (7) примем скорректированное значение  $\Delta G = 35.77$  кДж/моль (коррекция с использованием средней арифметической погрешности реакций (1) и (2)), что дает значение константы диссоциации  $K = 5.37 \times 10^{-7}$ .

Для реакции (3) коррекции не требуется в связи с тем, что ошибка вычисления  $\Delta G$ , по-видимому, – следствие недостаточной делокализации заряда, который может частично переноситься на молекулы растворителя первого сольватного слоя. В реакции (3) происходит изомеризация катиона, и ошибка расчета энергии Гиббса в правой и левой частях уравнения реакции будет примерно одинакова.

Для того, чтобы оценить возможность образования  $\text{HSO}_3^+$  было проведено моделирование рас-

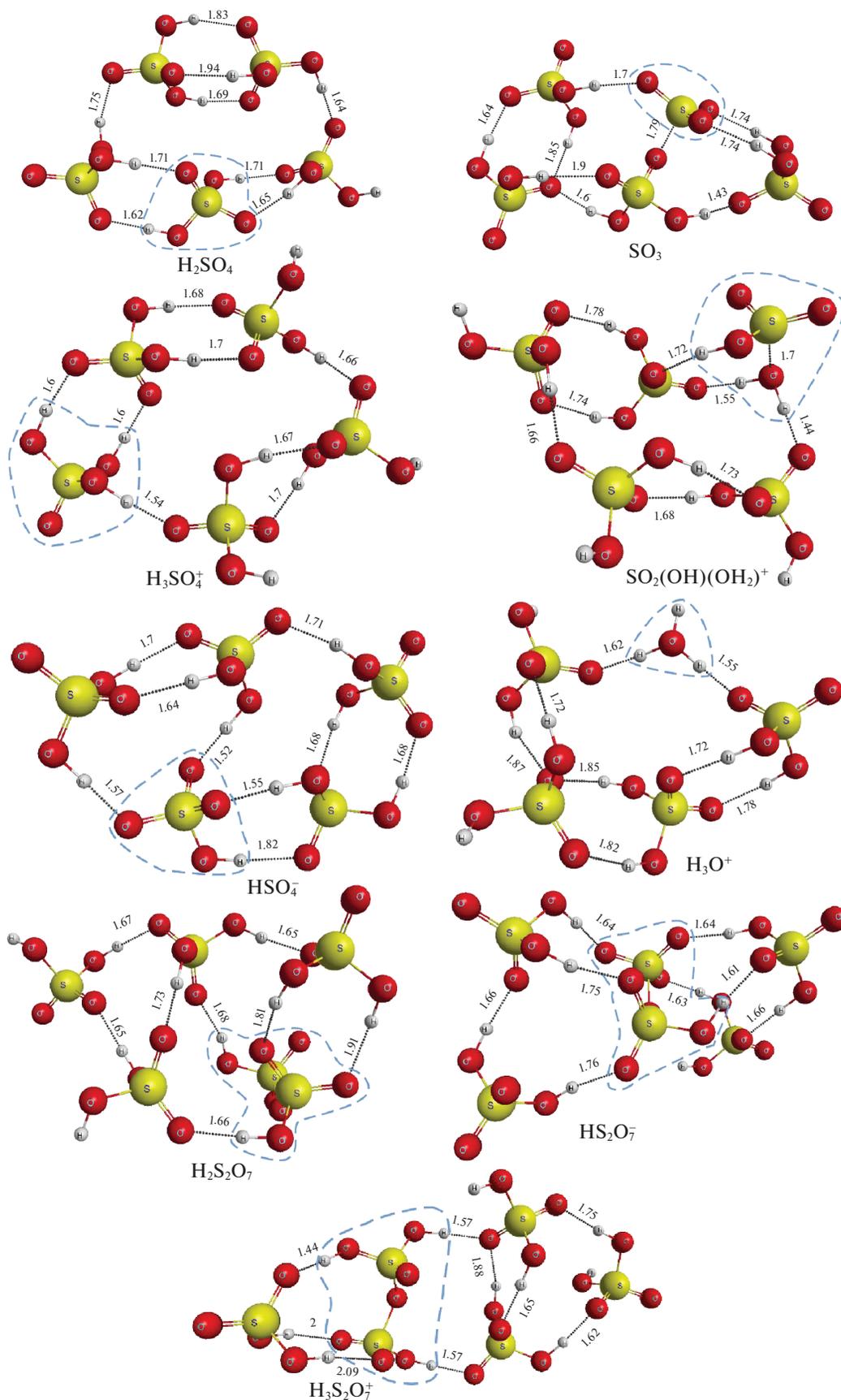


Рис. 1. Структуры наиболее стабильных ансамблей исследуемых молекул и ионов с четырьмя молекулами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , рассчитанные методом DFT/ $\omega$ B97x-D3BJ/aug-cc-pVTZ.

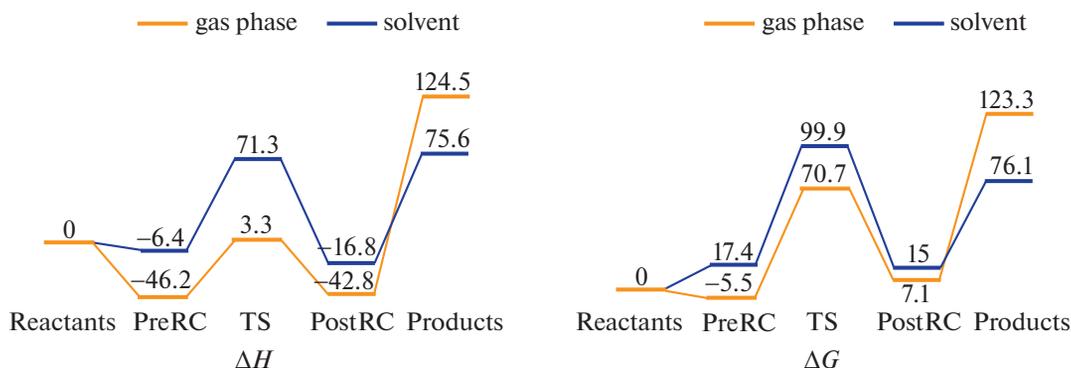


Рис. 2. Профили изменения энтальпии и энергии Гиббса реакции (5) при 298 К (кДж/моль).

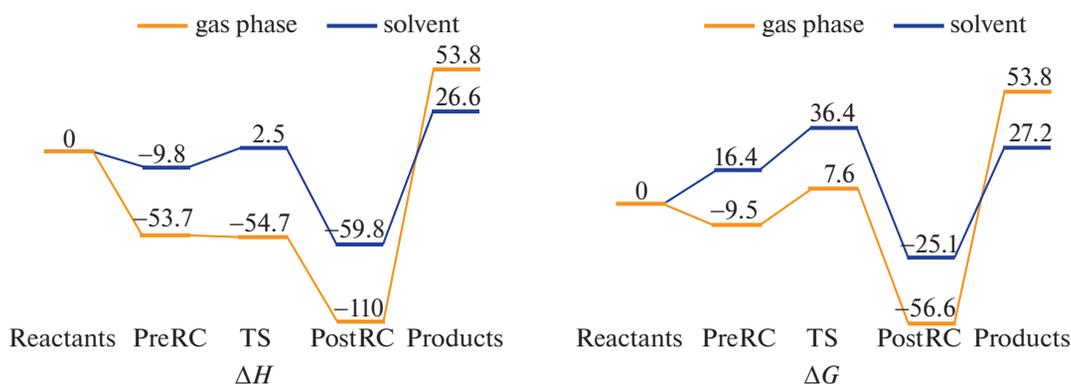


Рис. 3. Профили изменения энтальпии и энергии Гиббса реакции (6) при 298 К (кДж/моль).

пада  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_3^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$  путем фиксации связи S—O в ансамбле с 4 молекулами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1) и релаксационного сканирования с увеличением длины этой связи от 1.69 до 3 Å. При сканировании сначала произошло образование ансамбля с частицами  $\text{HSO}_3^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$ , который в дальнейшем перегруппировался в  $\text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{SO}_3$  (при длине связи S—O более 2.27 Å). Для ансамбля, соответствующего частицам  $\text{HSO}_3^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$  ( $r_{\text{S-O}} = 2.27$  Å) изменение энтальпии и энергии Гиббса составило  $\Delta H = 44.6$  и  $\Delta G = 5.51$  кДж/моль, что соответствует константе равновесия 0.11.

#### Расчет термодинамических характеристик и определение механизма реакций (5) и (6)

Механизм реакций исследовали с использованием континуальной модели, без явного учета растворителя. Исследование взаимодействия катионов  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$  и  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  с серным ангидридом показало, что обе реакции протекают через стадии образования предреакционного комплекса (PreRC), одно переходное состояние (TS) и по-

стреакционный комплекс (PostRC). Энергетические профили реакций представлены на рис. 2 и 3, структура предреакционных, постреакционных комплексов и переходных состояний — на рис. 4 и 5.

Трансляционные вклады в энтропию, которые ответственны за различия в изменениях энтальпии и энергии Гиббса при изменении числа частиц в системе, учитывали по-разному для газовой фазы и растворителя: для газовой фазы по уравнению Сакура–Тетроде, для растворителя — через объем полости растворителя, в котором молекула может совершать поступательные движения.

Анализ данных рис. 2 и 3 показывает, что введение растворителя затрудняет протекание реакций за счет увеличения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  образования промежуточных комплексов, однако несколько увеличивает вероятность образования продуктов. Предреакционные комплексы в растворах нестабильны, хотя в газовой фазе вполне могут существовать (для реакции (5) даже являясь самым термодинамически выгодным состоянием на всем пути реакции).

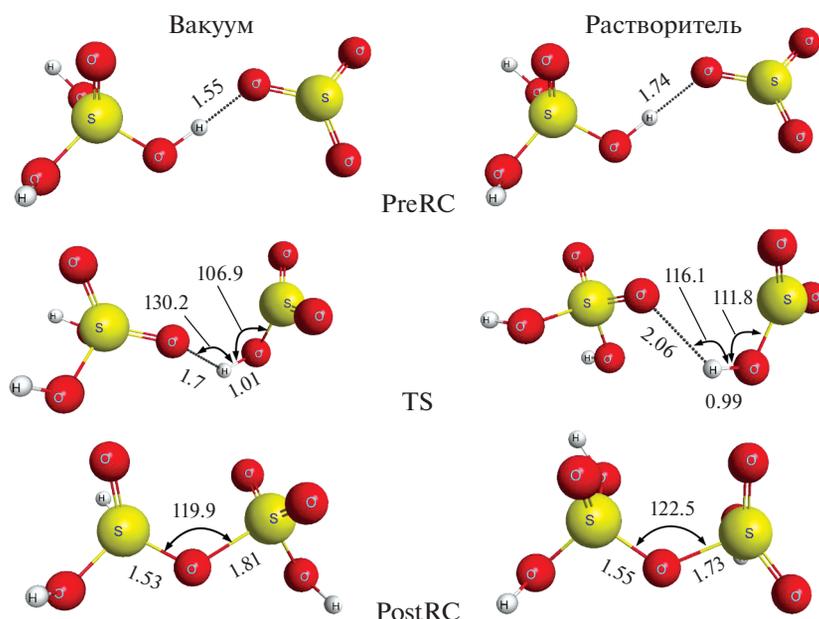


Рис. 4. Предреакционные, постреакционные комплексы и переходное состояние реакции (5).

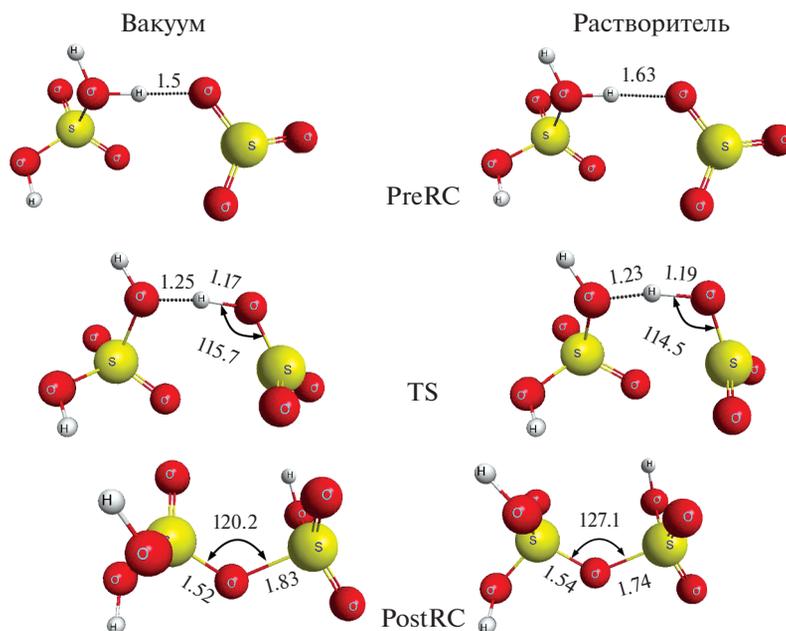


Рис. 5. Предреакционные, постреакционные комплексы и переходное состояние реакции (6).

В реакции (5) наиболее стабильны исходные реагенты. Однако и постреакционные комплексы имеют достаточно низкие значения  $\Delta G$ , чтобы присутствовать в реакционной массе в случае установления термодинамического равновесия. Константы равновесия образования постреакционных комплексов из реагентов при 298 К равны 0.0563 (в газовой фазе) и 0.0023 (в растворе). Ак-

тивационный барьер  $\Delta H$  реакции в газовой фазе — достаточно низкий для образования постреакционного комплекса, но значительно увеличивается для образования продуктов. В жидкой фазе оба реакционных барьера примерно одинаковы.

В реакции (6) самыми стабильными являются постреакционные комплексы, причем в газовой фазе образование постреакционного комплекса

протекает без активационного барьера. В растворе активационный барьер практически неотличим от нуля (2.47 кДж/моль). Разложение постреакционного комплекса на продукты в растворе протекает значительно легче, чем в газовой фазе.

Если в процессе сульфирования не происходит образования воды, реакция практически необратима, и сульфлирующий агент удаляется из реакционной системы. При достаточно высокой скорости реакции сульфирования характерной, определяющей активностью сульфлирующего агента, будет не его равновесная концентрация, а скорость реакции его образования, как характеристика быстроты восстановления концентрации сульфлирующего агента при необратимом расходе.

Определим скорости прямых реакций образования катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  и константы равновесия его распада на катион  $\text{HSO}_3^+$  и серную кислоту. Для оценки констант скорости реакций можно использовать уравнение Эйринга [30, 31]:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

где  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент (обычно принимают равным 1),  $k_B$  – константа Больцмана,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $h$  – постоянная Планка,  $T$  – абсолютная температура (298 К),  $\Delta G^\ddagger$  – энергия Гиббса образования переходного состояния.

Для реакций в газовой фазе:

$$k = 2.52 \quad \text{реакция (5),}$$

$$k = 2.86 \times 10^{11} \quad \text{реакция (6).}$$

Для реакций в жидкой фазе:

$$k = 1.94 \times 10^{-5} \quad \text{реакция (5),}$$

$$k = 2.63 \times 10^6 \quad \text{реакция (6).}$$

Таким образом, реакция (5) будет медленной в растворе, но вполне может протекать в газовой фазе. Рост температуры до 100°C приведет к увеличению константы скорости в растворе до  $7.89 \times 10^{-3}$  (при условии независимости  $\Delta H$  и  $\Delta S^\circ = -95.98$  Дж/(моль К) от температуры), что тоже недостаточно для быстрого протекания реакции. Для протекания реакции (6) необходимо образование катиона  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$  по реакциям (1) и (3). Для реакции (3)  $\Delta G$  переходного состояния возьмем из работы [7]. Тогда константа скорости в растворе при 298 К:

$$\Delta G = 172.42 \text{ кДж/моль}, \quad k = 3.7 \times 10^{-18}.$$

Это указывает на невозможность образования катиона  $\text{HSO}_3^+$  по механизму (1)–(3)–(6).

Как видно из рис. 4, 5, предреакционные комплексы в растворе характеризуются более длинными межмолекулярными водородными связями, что приводит к уменьшению стабильности. Существенное изменение геометрии переходного состояния наблюдается только для реакции (5), для реакции (6) оно практически идентично тому, что получено в газовой фазе.

Постреакционные комплексы представляют собой катионы  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$  (комплекс реакции (6) выгодней на  $\Delta G = -8.53$  кДж/моль, для всех дальнейших расчетов используется более стабильный конформер). Асимметрия связи O–S–O, связанная с протонированием одной из частей, более выражена в газовой фазе. Одна из связей S–O (протонированная) на  $\sim 0.1$  Å короче аналогичной связи в пиросерной кислоте (1.665 Å [32]), в то время как другая связь настолько же длиннее.

Можно предложить альтернативный механизм образования катиона  $\text{HSO}_3^+$  – через реакцию (7) и дальнейшую диссоциацию катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ , константа равновесия суммарной реакции по континуальной модели равна  $K = 1.05 \times 10^{-17}$ , что недостаточно для присутствия  $\text{HSO}_3^+$  в заметных количествах. Если учитывать и явное влияние растворителя, суммарное изменение энергии Гиббса образования  $\text{HSO}_3^+$  из пиросерной кислоты составит 41.28 кДж/моль, что соответствует константе равновесия  $K = 5.8 \times 10^{-8}$  и дает гораздо большую вероятность присутствия данного катиона в реакционной массе.

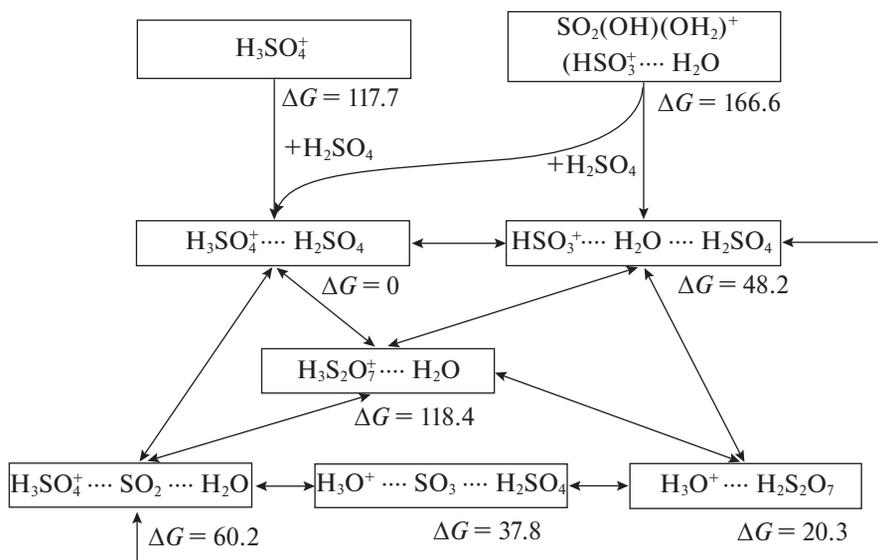
Также открывается более быстрый путь образования катиона  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$ , через обратную реакцию (6):  $\Delta G = 70.01$  кДж/моль,  $k = 3.31$ .

Однако данный механизм возможен только при наличии в реакционной массе пиросерной кислоты, концентрация которой растет при увеличении доли  $\text{SO}_3$  в олеуме и достигает максимума при  $\omega(\text{SO}_3) = 45\%$  [5].

Очевидно, аналогичный механизм образования  $\text{HSO}_3^+$  может наблюдаться и при замене пиросерной кислоты на полисерные.

#### *Расчет термодинамических характеристик реакций $\text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+ + \text{H}_2\text{SO}_4$*

При добавлении молекулы серной кислоты к исследуемым катионам образуются водородно-связанные комплексы (рис. 6), имеющие достаточно много конформаций (21 – для комплекса  $\text{H}_3\text{SO}_4^+ - \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Все термодинамические характеристики приведены для наиболее стабильного конформера.



**Рис. 6.** Схема превращений при добавлении серной кислоты к катионам  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$  и  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)^+$ , растворитель  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{COSMO})$ , изменение энергии Гиббса приведено в кДж/моль.

Схема (рис. 6) показывает, что наиболее стабилен комплекс  $\text{H}_3\text{SO}_4^+ - \text{H}_2\text{SO}_4$ , который может образовываться как из катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , так и из его изомера (за счет переноса протона на молекулу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Все комплексы, за исключением  $\text{H}_3\text{SO}_4^+ - \text{H}_2\text{SO}_4$ , могут распадаться с выделением воды (либо катиона  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), что будет приводить к обратимости реакций сульфирования. Таким образом, даже образование комплексов, способных продуцировать катион  $\text{HSO}_3^+$  ( $\text{HSO}_3^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+ - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) не будет увеличивать скорость восстановления данного сульфлирующего агента, так как одновременно образуется молекула воды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы механизмы автопротолиза серной и пирсерной кислот. Показано, что неявный учет растворителя (континуальная модель COSMO) не позволяет дать адекватную оценку энергий диссоциации. При комбинированном явном и неявном учете растворителя получено значение константы автопротолиза пирсерной кислоты в сернокислой среде, которое составляет  $5.37 \times 10^{-7}$ .

Изучен механизм образования катиона  $\text{HSO}_3^+$ . Показано, что наиболее вероятно его образование не из катиона  $\text{H}_3\text{SO}_4^+$ , как ранее считалось, а

из катиона  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ . С использованием уравнения Эйринга рассчитаны константа скорости образования  $\text{HSO}_3^+$  из  $\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_7^+$ ,  $k = 120.74$  моль/с ( $\Delta G = 61.1$  кДж/моль) и константа равновесия образования  $\text{HSO}_3^+$  из пирсерной кислоты,  $K = 5.8 \times 10^{-8}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Housecroft C.E., Sharpe A.G. Inorganic Chemistry. Pearson Education Limited, 2005. 987 p.
- Weller M., Overton T., Armstrong F., Rourke J. Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 2018. 943 p.
- Morokuma K., Muguruma C. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 22. P. 10316. <https://doi.org/10.1021/ja00101a068>
- Torrent-Sucarrat M., Francisco J.S., Anglada J.M. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 51. 100. P. 20632. <https://doi.org/10.1021/ja307523b>
- Warlafen G. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 2326. <https://doi.org/10.1063/1.1725511>
- Pommerening C.A., Steven M.B., Lee S.S. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 9. P. 1214. <https://doi.org/10.1021/jp984104w>
- Degtyarev A.A., Dyachkova T.P., Rostova D.P., Rukhov A.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 8. P. 1612. <https://doi.org/10.1134/S0036024421080082>
- Bruckner R. Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms. Academic Press, 2001. 636 p.
- Arotsky J., Symons M.C.R. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. P. 1426. <https://doi.org/10.1039/TF9605601426>
- Hopfinger M. Protonierte Schwefelsäuren: Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Che-

- mie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München. München, 2012. 238 p.
11. *Klamt A., Schüürmann G.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1993. V. 2. P. 799.  
<https://doi.org/10.1039/P29930000799>
  12. *Liller M.* Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid and other Strong Acid Solutions. San Diego: Academic Press inc., 1971. 364 p.
  13. *Klamt A., Eckert F., Arlt W.* // Ann. Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2010. V. 1. № 1. P. 101.  
<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100903>
  14. *Riplinger C., Pinski P., Becker U. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. P. 024109.  
<https://doi.org/10.1063/1.4939030>
  15. *Najibi A., Goerigk L.* // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. P. 5725.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00842>
  16. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796.  
<https://doi.org/10.1063/1.462569>
  17. *Woon D.E., Dunning T.H.* // Ibid. 1993. V. 98. P. 1358.  
<https://doi.org/10.1063/1.464303>
  18. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
  19. *Neese F., Hansen A., Liakos D.G.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 6. P. 064103.  
<https://doi.org/10.1063/1.3173827>
  20. *Henkelman G., Jónsson H.* // Ibid. 2000. V. 113. № 22. P. 9978.  
<https://doi.org/10.1063/1.1323224>
  21. *Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H.* // Ibid. 2000. V. 113. № 22. P. 9901.  
<https://doi.org/10.1063/1.1329672>
  22. *Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C.* // Ibid. 2020. V. 152. № 22. P. 224108.  
<https://doi.org/10.1063/5.0004608>
  23. *Bode B.M., Gordon M.S.* // J. Mol. Graphics Mod. 1998. V. 16 (3). P. 133.  
[https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00002-9)
  24. *Ribeiro R.F., Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. P. 14556–14562.  
<https://doi.org/10.1021/jp205508z>
  25. *Cramer C.J.* Essentials of Computational Chemistry Theories and Models. Wiley, 2004. 607 p.
  26. *Degtyarev A.A., Rostova D.P.* // Butlerov Comm. 2020. V. 62. № 4. P. 51.  
<https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-62-4-51>
  27. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
  28. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
  29. *Laikov D.N., Ustynyuk Y.A.* // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. № 2. P. 820.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
  30. *Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 107.  
<https://doi.org/10.1063/1.1749604>
  31. *Ryu H., Park J., Kim H.K. et al.* // Organometallics. 2018. V. 37. № 19. P. 3228.  
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00456>
  32. *Givan A., Loewenschuss A., Nielsen K.J., Rozenberg M.* // J. Mol. Struct. 2007. V. 830. № 1. P. 21.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.06.027>

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 544.777:544.015.22

**УПРАВЛЕНИЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПРИРОДОЙ СУЛЬФИТНОГО  
ЛИГНИНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР**© 2022 г. Т. Н. Луговичкая<sup>а,\*</sup>, Д. А. Рогожников<sup>а</sup>, С. В. Мамяченков<sup>а</sup><sup>а</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия\*e-mail: [tlugovitskaja@mail.ru](mailto:tlugovitskaja@mail.ru)

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 18.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Исследованы электрохимические и гидродинамические свойства сульфитного лигнина (лигносульфоната) в смешанных водно-органических (EtOH/Ac) средах. Установлено, что в водной среде макромолекулы лигносульфоната проявляют свойства полиэлектролита с частично компенсированным зарядом. Обнаружено, что в смешанных водно-органических средах наблюдается переход между режимами поведения лигносульфоната из полиэлектролитно-иономерного в иономерный и, как следствие, фазовое разделение системы лигносульфонат–вода–органическая жидкость. Определены гидродинамический размер, индекс полидисперсности и  $\zeta$ -потенциал лигносульфонатсодержащих ассоциатов. Получены из смешанных водно-органических сред воздушно-сухие нанопорошки. Показано, что изменяя концентрацию полиэлектролита (0.020–200 г/дм<sup>3</sup>), природу (EtOH/Ac), содержание ( $\varphi$ EtOH/Ac = 0.60–73.0 об. %), метод введения органической жидкости, возможно гибко управлять процессами самосборки и получать водные дисперсии или воздушно-сухие нанопорошки ЛС с различным размером (40–500 нм) и морфологией (наночастицы, везикулы).

*Ключевые слова:* лигносульфонат, полиэлектролит, полианион, противоионы, наночастицы, везикулы

**DOI:** 10.31857/S0044453722110152

При сульфитной делигнификации древесины в качестве крупнотоннажного отхода целлюлозно-бумажной промышленности образуется водорастворимый полимер сульфитный лигнин или лигносульфонат (ЛС). ЛС характеризуется наличием разного типа функциональных (сульфонатная, карбоксильная и фенольная гидроксильная) групп, склонных к диссоциации в водной среде и определяющих полиэлектролитные свойства этого полимера [1]. Макромолекулы ЛС отличаются и хаотичным (случайным) набором полиароматических фрагментов, обуславливающим широкое молекулярно-массовое распределение образцов ЛС [2]. Благодаря полиэлектролитной природе на основе ЛС получают перезаряжаемые батареи и суперконденсаторы, флокулянты, термостойкие краски, трехмерную 3D-печатную продукцию, иммунохимиотерапевтические (таргетные) препараты и пр. [3–7]. Несмотря на расширение сфер использования ЛС, проблемы его утилизации до конца не решены и являются большой народно-хозяйственной задачей.

Помимо перечисленных свойств ЛС носит характер ассоциирующего полиэлектролита [8]. Самоассоциация ЛС с образованием супрамолекулярных самосборок (наночастицы, наноллисты,

везикулы) является результатом различного типа нековалентных взаимодействий в водных, в водно-солевых и смешанных водно-органических средах:  $\pi$ – $\pi$ -стэкинг (из-за плоской дискообразной структуры макромолекулы ЛС) [9], водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса и гидрофобные взаимодействия [10]. В целом самосборка ЛС следует общей тенденции молекулярного поведения, характерного для всех типов лигнина [11]. Однако наличие сульфогрупп в составе ЛС вызывает ряд электростатических взаимодействий, не характерных для других технических (водонерастворимых) образцов лигнина [12]. Этому типу взаимодействий и будет посвящена настоящая работа.

Вкратце остановимся на общих современных теоретических представлениях, описывающих состояние полиэлектролитов в растворах. Согласно базовой теории Маннинга [13], базирующейся в основном на понятии конденсации противоионов, полиион представляется в виде бесконечно длинной прямой нити, на которой на равных расстояниях расположены заряды, и если плотность заряда на цепи полиэлектролита превышает некоторое критическое значение, то определенная доля противоионов удерживается вблизи полииона, чтобы понизить его заряд. Од-

**Таблица 1.** Характеристика используемого образца ЛС

Образец	Содержание элементов и функциональных групп, %								$M_w$
	C	H	O	S	Ca	SO <sub>3</sub> H	OCH <sub>3</sub>	OH <sub>phen</sub>	
ЛС	48.7	4.5	38.2	4.2	3.0	12.3	9.2	2.1	46 300

нако модель “заряженной нити” не отражает истинной конформации полииона. Альтернативной теорией, учитывающей конформацию полиэлектролита, является скейлинговая модель [14]. Согласно последней в ближнем порядке нескольких мономерных звеньев отталкивания зарядов недостаточно для того, чтобы изменить конформацию цепи, и поэтому цепь полиэлектролита сворачивается в шарики – электростатические бобы, состоящие из нескольких мономерных звеньев. Размер бобов определяется балансом между жесткостью цепи полимера, электростатическими и гидрофобными контактами и взаимодействием звеньев с растворителем.

В работах [15, 16] описывается несколько режимов поведения ион-содержащих полимеров, зависящих, прежде всего, от полярности растворителя. При растворении макромолекул в сильно полярных растворителях (вода), в результате диссоциации ионогенных групп в раствор высвобождаются свободные противоионы. Такой режим поведения ион-содержащих полимеров называется полиэлектролитным. В малополярных растворителях преобладают силы электростатического притяжения между ионами, вследствие чего, противоионы конденсируются на противоположно заряженных звеньях полимерной цепи с образованием ионных пар. Реализуется так называемый иономерный режим поведения полиэлектролита [17]. В иономерном режиме благодаря диполь-дипольному притяжению ионные пары могут объединяться в мультиплеты и играть роль внутримолекулярных и межмолекулярных физических сшивок. Последние будут способствовать притяжению мономерных звеньев, уплотнению конформаций макромолекул и их агрегации вплоть до высаживания полимерной системы из раствора.

При определенных условиях полиэлектролиты демонстрируют и смешанное полиэлектролитно-иономерное поведение, когда часть противоионов находится в свободном, а часть – в связанном состояниях. Переход между режимами возможен при изменении внешних условий – температуры, полярности среды, введения индифферентного электролита.

В целом процессы ассоциации противоионов в полиэлектролитных системах [17, 18] чрезвычайно важны, так как могут вызывать фазовое разделение, гелеобразование в полиэлектролитных системах, играть определяющую роль в стабилизации

полиэлектролитных и ПАВ-полиэлектролитных комплексов и др.

Учитывая то, что переработка ЛС ведется преимущественно из растворов, управление полиэлектролитным поведением призвано открыть новые подходы к созданию практически важных лигносульфонатсодержащих материалов, в частности, для получения нано- и микрочастиц.

Цель настоящей работы – исследование полиэлектролитного поведения ЛС в водных и водно-органических средах и получение лигносульфонатсодержащих нано- и микрочастиц.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фракцию ЛС, выделенную препаративной ультрафильтрацией (1.5 МПа, 303–308 К) из промышленного сульфитного шелока Норвежского целлюлозно-бумажного предприятия (Vorregaard lignotech, Norway). Средне-массовая молекулярная масса ( $M_w$ ) образца, определенная методом седиментационного равновесия [19], составила 46 300. Элементный и функциональный анализ ЛС представлен в табл. 1. Этиловый спирт EtOH (95.6%), ацетон Ac (99.75%) квалификации ч.д.а., а также хлорид калия KCl квалификации “для спектрального анализа” использовались без дополнительной очистки.

Объектами исследования служили: водный раствор ЛС, системы ЛС–H<sub>2</sub>O–органическая жидкость и воздушно-сухие нанопорошки различной морфологии, выделенные из указанных систем.

Для растворения ЛС использовали бидистиллированную воду и водный раствор KCl с концентрацией  $C_{KCl}$  0.08–2.8 М. Ионную силу ( $I$ , М) растворяющей среды рассчитывали по формуле:

$$I = 0.5 \sum C_i Z_i^2, \quad (1)$$

где  $C_i$  – молярная концентрация отдельных ионов,  $Z_i$  – заряд иона.

Водные и водно-солевые растворы ЛС ( $C_{ЛС} = 0.2–200$  г/дм<sup>3</sup>) готовили растворением навески полимера в расчетном объеме растворителя при перемешивании на магнитной мешалке с частотой оборотов 300 об./мин в течение 15 мин. Растворы ЛС обеспыливали на фильтре Millipore с диаметром пор  $\leq 0.45$  мкм и оставляли на 24 ч для достижения адсорбционного равновесия.

Для приготовления смешанных водно-органических растворов в водный или водно-солевой раствор ЛС при интенсивном перемешивании (500 об./мин) медленно вводили по каплям органическую жидкость<sup>1</sup> (EtOH или Ac). Содержание органической жидкости ( $\varphi$ , об. %) варьировали в диапазоне  $\varphi_{\text{EtOH/Ac}}$  0.6–73.0 об. %.

Воздушно-сухие нанопорошки ЛС получали из соответствующих растворов несколькими способами. По первому способу 0.5 мкл водного раствора ЛС с помощью механического инжектора в виде шприца распыляли на предварительно нанесенный на подложку слой органической жидкости (EtOH/Ac). Объемное соотношение органическая жидкость : раствор ЛС составляло 1 : 1. По второму способу органическую жидкость по каплям вводили в объем раствора ЛС до появления опалесценции. Объемное соотношение органическая жидкость : раствор ЛС составляло 6–3 : 1. Каплю полученной суспензии наносили на подложку. Образцы сушили при температуре  $293 \pm 2$  К и атмосферном давлении до воздушно-сухого состояния в течение 24 ч и анализировали с использованием СЭМ.

В качестве подложек использовали стеклянные пластины (1 × 1 см), покрытые магнетронным распылением на установке Quorum Q150S (Quorum Tech, Великобритания) тонким слоем платины (10–20 Å). Эксперимент повторяли не менее трех раз.

Исследования (если не указано иное) проводили в изотермических условиях при температуре  $293 \pm 2$  К.

Элементный анализ образца ЛС осуществляли на анализаторе VarioMICROcube (Elementar, Германия). Определение содержания серы и метоксильных групп в ЛС проводили по стандартным методикам [20].

Водородный показатель (рН) измеряли на рН-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 pH-meter (MTD, Сингапур).

Электропроводность растворов ЛС определяли измерением сопротивления на кондуктометре WTW inoLab Cond 7110 с точностью  $\pm 0.5\%$ . Использовали термостатированную ячейку объемом 25 мл.

Удельную электропроводность ( $\kappa_{\text{уд}}$ , См см<sup>-1</sup>) раствора ЛС вычисляли на основании данных трех параллельных измерений и с учетом удельной электропроводности воды по формуле:

$$\kappa_{\text{уд}} = K/R - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2)$$

<sup>1</sup> Так как этиловый спирт и ацетон являются антирастворителями для ЛС, в тексте рукописи EtOH и Ac будем называть органическими жидкостями.

где  $K$  – постоянная ячейки, см<sup>-1</sup>;  $R$  – сопротивление раствора, См;  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$  – удельная электропроводность воды, См см<sup>-1</sup>.

Молярную электропроводность растворов ( $\lambda$ , См моль<sup>-1</sup> см<sup>2</sup>) рассчитывали по уравнению:

$$\lambda = \kappa_{\text{уд}} \times 10^3 / C_{\text{ЛС}}, \quad (3)$$

где  $C$  – молярная концентрация ЛС в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

В отдельной серии опытов устанавливали влияние добавки органической жидкости (EtOH/Ac) на изменение электропроводности растворов и дисперсий нано- и микрочастиц ЛС. В 25 мл водного раствора ЛС с помощью калиброванной бюретки и системы перемешивания вводили органическую жидкость и контролировали изменение проводимости. При расчетах электропроводности системы ЛС–вода–органическая жидкость учитывали проводимость растворяющей среды (холостой опыт в отсутствие ЛС).

Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0.54 мм. Измеряли время истечения раствора полимера ( $t$ , с) и растворяющей смеси ( $t_0$ , с) с точностью  $\pm 0.1$  с. Число вязкости ( $\eta_{\text{уд}}/C_{\text{ЛС}}$ , дл/г) рассчитывали по формуле:

$$\eta_{\text{уд}}/C_{\text{ЛС}} = (t - t_0)/(t_0 C_{\text{ЛС}}), \quad (4)$$

где  $C_{\text{ЛС}}$  – концентрация ЛС, г/дл. Определение предельного числа вязкости ( $[\eta]$ , дл/г) проводили по уравнению Хаггинса:

$$\eta_{\text{уд}} = [\eta]C_{\text{ЛС}} + k_{\text{H}}([\eta]C_{\text{ЛС}})^2, \quad (5)$$

где  $k_{\text{H}}$  – константа Хаггинса.

Средний гидродинамический диаметр ( $Z$ -Average;  $d$ , нм) и распределение частиц ЛС по размеру в водной и в водно-органической средах, а также индекс полидисперсности PDI в диапазоне от 0 (монодисперсный) до 1 (очень широкое распределение) определяли методом динамического светорассеяния с использованием прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern-Panalytical, Малверн, Великобритания), снабженного гелий-неоновым (He–Ne) лазером мощностью 4 мВт. Измерения проводили в конфигурации обратного рассеяния при 173°. Распределение по размерам в единицах интенсивности получали из анализа корреляционных функций с использованием алгоритма Multiple Narrow Modes (Мультимодальная модель анализа) программного обеспечения анализатора. Распределения частиц по размерам из единиц интенсивности преобразовывали в объемные с использованием теории Ми (Mie 1908). Погрешность измерения не превышала 2%.

Дзета-потенциал ( $\zeta$ -потенциал, мВ) оценивали по измерению электрофоретической подвижности частиц ЛС (Laser Doppler Velocimetry).

Значения вязкости и показателя преломления для смешанных сред вода–EtOH/Ac использовали из литературных источников [21].

Морфологию воздушно-сухих порошков с разрешением до 1.5 нм оценивали на сканирующем электронном микроскопе Auriga CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне ускоряющих напряжений 0.1–30 кВ. Обработку и анализ полученных данных проводили с помощью программного пакета SmartSEM (CarlZeiss, Германия).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Поведение ЛС в водной среде

При растворении ЛС в воде образуется коллоидный раствор темно-коричневого цвета. pH раствора в диапазоне  $C_{ЛС}$  0.02–200 г/дм<sup>3</sup> составляет 5.6–5.9, а рК сульфонатной, карбоксильной и фенольной гидроксильной групп, определенные в работе [22] – 1.5, 5.1 и 10.5 соответственно. Следовательно, в бинарной системе ЛС–H<sub>2</sub>O в большей степени ионизированы сульфонатные и карбоксильные группы. Согласно работе Резанович [23] в водных растворах ЛС реализуется смешанный полиэлектролитно-иономерный режим, когда часть противоионов ( $Me^{n+}$ ) находится в связанном с полианионом ЛС состоянии, а часть свободны. Это подтверждается и исследованием электрохимических и гидродинамических свойств ЛС в водном растворе. Так, эквивалентная электропроводность  $\lambda$  водного раствора ЛС описывается степенной зависимостью с отрицательным показателем (рис. 1, кривая 1). В области высоких разбавлений с  $C_{ЛС} \sim 0.05$  до 0.005 моль/дм<sup>3</sup> из-за большого числа свободных противоионов  $\lambda$  увеличивается. С повышением  $C_{ЛС} > 0.05$  моль/дм<sup>3</sup> противоионы конденсируются на полианионе с образованием ионных пар, вследствие этого  $\lambda$  изменяется незначительно. Удельная электропроводность с увеличением  $C_{ЛС}$  возрастает. Однако этот рост ввиду процессов противоионной ассоциации не пропорционален  $C_{ЛС}$ .

Согласно данным по гидродинамике в идентичных условиях, макромолекулы ЛС также проявляют свойства полиэлектролита с частично компенсированным зарядом: число вязкости  $\eta_{уд}/C_{ЛС}$  несколько возрастает с ростом  $C_{ЛС}$ , при этом зависимость  $\eta_{уд}/C_{ЛС} = f(C_{ЛС})$  проходит через максимум и имеет ниспадающую ветвь (рис. 1, кривая 2). Отклонение  $\eta_{уд}/C_{ЛС}$  от линейной зависимости обуславливается набуханием макроиона, происходящим за счет уменьшения экранирования фиксированных зарядов и возрастания электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев полианиона.

Добавление низкомолекулярной соли KCl в водный раствор ЛС приводит к подавлению по-

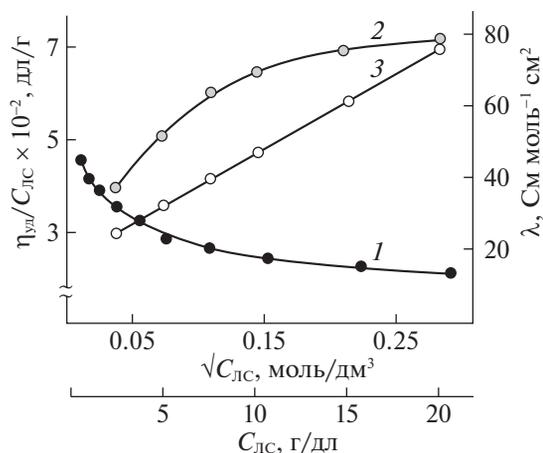


Рис. 1. Концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности (1) и числа вязкости (2, 3) водного раствора ЛС без (1, 2) и с добавлением (3) KCl ( $I = 0.4$  М).

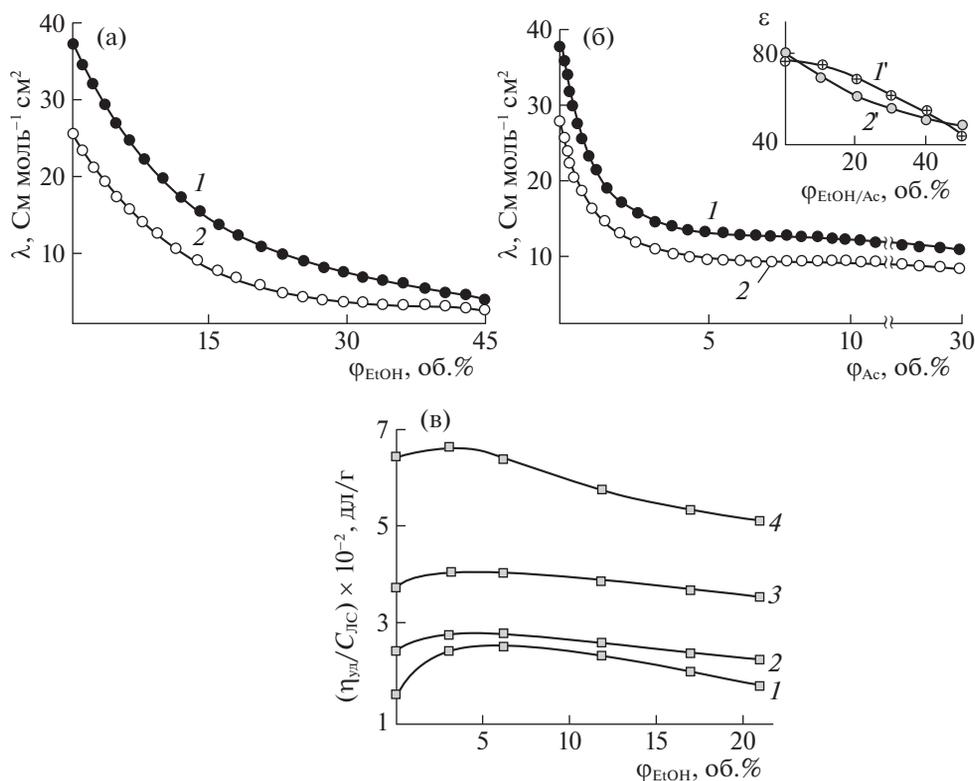
лиэлектролитного эффекта и некоторой компактизации (поджатию) макромолекулярных клубков ЛС вплоть до перехода к иономерному состоянию. Отсутствие полиэлектролитного набухания макромолекул в водно-солевых растворах подтверждается прямолинейностью зависимости  $\eta_{уд}/C_{ЛС} = f(C_{ЛС})$  (рис 1, кривая 3). Предельное число вязкости  $[\eta]$ , определенное по уравнению Хаггинса составляет 0.034–0.032 дл/г. Низкое значение  $[\eta]$  показывает, что макромолекулы ЛС в водном растворе набухают в значительно меньшей степени, чем линейные гибкоцепные полимеры, при этом они находятся в виде компактных частиц, не проявляющих асимметрии.

Таким образом, в водной среде реализуется смешанный полиэлектролитно-иономерный режим поведения макромолекул ЛС.

### Поведение ЛС в смешанных водно-органических средах

Введение в водные растворы ЛС органических жидкостей приводит к снижению степени диссоциации макромолекул ЛС (рис. 2). С увеличением содержания EtOH/Ac уменьшается диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) растворяющей среды (рис. 2, вставка) и соответственно эквивалентная проводимость систем ЛС–H<sub>2</sub>O–EtOH/Ac.

Происходит смена режима взаимодействия полианиона ЛС с противоионами из смешанного полиэлектролитно-иономерного в иономерный. Следствием этих явлений является образование ионных пар полианион ЛС–противоионы и закономерное снижение количества токопроводящих частиц и их подвижности. Введение от 1 до 20 об. % EtOH в водные растворы ЛС вызывает



**Рис. 2.** Влияние этилового спирта (а, в) и ацетона (б) на эквивалентную электропроводность (а, б) и число вязкости (в) водных растворов ЛС.  $C_{ЛС}$ , моль/дм<sup>3</sup>: а, б – 1 – 0.03, 2 – 0.075; в – 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.9;  $I = 0.4$  М. Вставка: влияние содержания этилового спирта (1'), ацетона (2) на диэлектрическую проницаемость растворяющей среды.

монотонное снижение  $\lambda$  на 30–32% при  $C_{ЛС}$  0.03 и на 19–17% при  $C_{ЛС}$  0.075 моль/дм<sup>3</sup> (рис. 2а). Дальнейшее добавление спирта понижает эквивалентную проводимость системы менее интенсивно. При идентичных условиях введение Ас на уровне ~1–2 об. % вызывает резкое снижение  $\lambda$  с 38 до 18 См моль<sup>-1</sup> см<sup>2</sup> при  $C_{ЛС}$  0.03 и с 28 до 11 См моль<sup>-1</sup> см<sup>2</sup> при  $C_{ЛС}$  0.075 моль/дм<sup>3</sup> (рис. 2 б). Последнее объясняется фазовым разделением, которое для систем ЛС–Н<sub>2</sub>О–EtOH наступает при  $\phi_{EtOH} \sim 30$ –35%, а в системах ЛС–Н<sub>2</sub>О–Ас – на порядок ниже, т.е. при  $\phi_{Ac} \sim 3.0$ –3.5%. Введение органических жидкостей в водный раствор ЛС оказывает влияние и на вязкость исследуемой системы. Так, введение 2–3 об. % этилового спирта в систему при постоянной ионной силе приводит к росту числа вязкости вследствие некоторого увеличения размеров макромолекул (рис. 2в). Новые порции ( $\phi = 7$ –8 об. %) начинают постепенно играть роль осадителя, при этом  $\eta_{уд}/C_{ЛС}$  обнаруживает тенденцию к уменьшению.

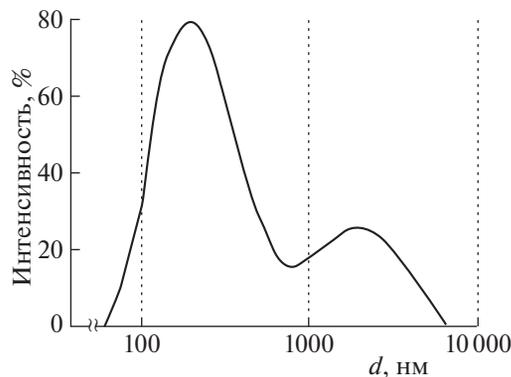
Неоднозначное изменение вязкости в водно-органических средах может быть обусловлено помимо процессов противоионной ассоциации взаимодействием растворителей друг с другом, избирательной адсорбцией одного из компонентов на

цепи полимера, а также процессами структурообразования в растворах ЛС.

Таким образом, введение в водные растворы ЛС органических жидкостей приводит к смене режима поведения ЛС от смешанного полиэлектролитно-иономерного до иономерного, в котором оставшиеся свободные противоионы связываются посредством электростатических, а в дальнейшем диполь-дипольных взаимодействий в ионные пары с полимерной цепью ЛС. Стабилизация ионных пар и мультиплетов, вероятней всего, осуществляется посредством водородных связей, образование которых в исследуемых условиях неизбежно.

Для управления процессами ассоциации ЛС с целью получения частиц заданного размера важно знать, как изменяется гидродинамический диаметр ассоциатов и их заряд в зависимости от состава смешанных сред. Далее будут представлены распределение по размерам и  $\zeta$ -потенциал самособирающихся ассоциатов ЛС в водно-солевой и водно-органических средах.

Динамическое светорассеяние ЛС в водных растворах, как и в ряде более ранних работ [24, 25], показывает бимодальное распределение ско-



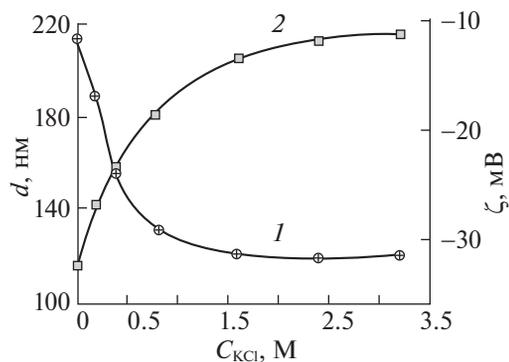
**Рис. 3.** Характерная автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света и соответствующее ей бимодальное распределение частиц ЛС: на примере раствора с  $C_{\text{ЛС}} = 0.003$  моль/дм<sup>3</sup>.

рости распада, соответствующее быстрому и медленному режимам растворения (рис. 3). Происхождение быстрой моды обусловлено трансляционной самодиффузией молекул ЛС. Наличие медленной моды является следствием кулоновских [26], гидрофобных взаимодействий и образования водородных связей [27].  $\zeta$ -Потенциал в максимуме бимодального распределения составляет  $-32.6 \pm 2.1$  при рН 5.2–5.6 соответственно.

Для исследования адекватного размера частиц ЛС, как и в случае гидродинамических свойств, необходимо устранить полиэлектролитные эффекты введением низкомолекулярной соли. При добавлении КСl в водный раствор ЛС пик скорости затухания для быстрой моды изменяется незначительно, а пик для медленной моды с увеличением ионной силы подавляется и совсем исчезает. При этом средний гидродинамический размер  $d$  частиц ЛС уменьшается (рис. 4, кривая 1).

Следует ожидаемой тенденции и изменение электрофоретической подвижности ЛС. При возрастании ионной силы ( $C_{\text{КСl}} = 0.1$ – $2.8$  М)  $\zeta$ -потенциал отрицателен и непрерывно уменьшается с абсолютными значениями от  $\sim -29 \pm 1.6$  мВ до  $\sim -10 \pm 1.0$  мВ (рис. 4, кривая 2). Последнее указывает на уменьшение плотности заряда на поверхности частиц ЛС и неполное (наличие остаточного заряда) экранирование отрицательных зарядов на полиэлектролитной цепи.

Как введение индифферентных электролитов, так и введение органических жидкостей в водные растворы ЛС вследствие, описанных выше электростатических взаимодействий (переход в иономерный режим) должно приводить к снижению поверхностного заряда растворенных макромолекул [28]. В обоих случаях, отталкивающие электростатические силы ослабляются, в результате чего интенсифицируются гидрофобные взаимодействия, приводящие к ассоциации, агрегации и



**Рис. 4.** Влияние ионной силы на средний гидродинамический размер и  $\zeta$ -потенциал дисперсий ЛС:  $C_{\text{ЛС}} = 0.003$  моль/дм<sup>3</sup>.

осаждению полимерной фазы ЛС. Последнее выражается и в увеличении гидродинамического размера дисперсий ЛС (рис. 5), а в случае использования EtOH — индекса полидисперсности. Максимального размера  $\sim 370$ – $380$  нм с индексом полидисперсности 0.6 ассоциаты ЛС достигают при содержании  $\varphi_{\text{EtOH}} = 28$  об. %.

Размер агрегатов ЛС в водно-ацетоновых средах при содержании  $\varphi_{\text{Ac}}$  на порядок ниже оказывается сопоставимым с характеристиками агрегатов, сформированных в водно-спиртовых средах (рис. 4 б). PDI с увеличением  $\varphi_{\text{Ac}}$  от 0.3 до 3.0 об. %, снижается от  $\sim 0.25$  до  $\sim 0.18$ .

Введение в водные системы ЛС от 3 до 28 об. % этанола снижает величину  $\zeta$ -потенциала ассоциатов ЛС с  $-33 \pm 1.9$  до  $-28 \pm 1.4$  мВ с некоторым минимумом ( $-18 \pm 2.4$  мВ) при  $\varphi_{\text{EtOH}} \sim 3.1$ – $12.0$  об. %.

Несколько иной тенденции следует изменение  $\zeta$ -потенциала в системах ЛС–H<sub>2</sub>O–Ac. Добавка ацетона на уровне 0.2–0.3 об. % приводит к снижению поверхностного заряда частиц и ассоциатов ЛС,  $\zeta$ -потенциал в среднем уменьшается на 5–7 мВ. Однако дальнейшее увеличение содержания Ac в системе приводит к возрастанию электрофоретической подвижности. При этом  $\zeta$ -потенциал дисперсий ЛС (по абсолютному значению) возрастает на 19–20 мВ. Такое изменение  $\zeta$ -потенциала с учетом изменения удельной электропроводности в идентичных условиях возможно обуславливается преобразованием конфигурации цепей и перегруппировкой полярных групп макромолекул ЛС.

Таким образом, добавление в водные растворы ЛС органических жидкостей EtOH/Ac интенсифицирует ассоциативные процессы ЛС. Вследствие таких супрамолекулярных сборок в водно-спиртовых средах образуются высокодисперсные ассоциаты со средним гидродинамическим диа-

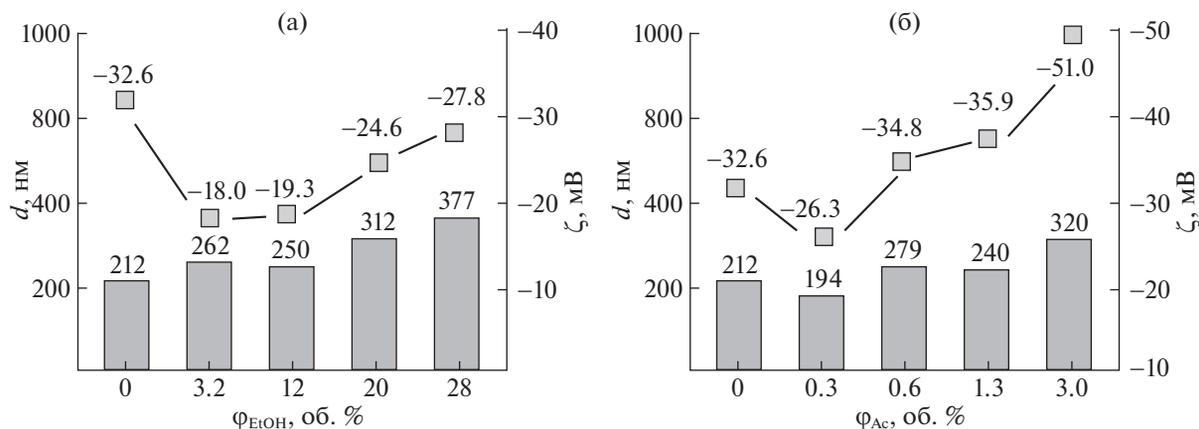


Рис. 5. Влияние органических жидкостей EtOH (а)/Ac (б) на средний гидродинамический размер и  $\zeta$ -потенциал дисперсий ЛС:  $C_{\text{ЛС}} = 0.005$  моль/дм<sup>3</sup>.

метром 200–400 нм и низким поверхностным зарядом, а в водно-ацетоновых средах – ассоциаты близкие по размеру к вышеописанным, но с низким индексом полидисперсности и высоким поверхностным зарядом.

Для визуализации частиц и ассоциатов ЛС из смешанных водно-органических сред различными способами выделяли нанопорошки и исследовали их с использованием СЭМ.

#### Исследование воздушно-сухих образцов ЛС, выделенных из смешанных водно-органических сред

Согласно СЭМ на морфологию и размер выделенных нано- и микроструктур оказывает влияние концентрация ЛС, природа (EtOH/Ас) и метод введения органической жидкости (распыление на поверхность/введение в объем раствора полимера). Так, при  $C_{\text{ЛС}} < 0.04$  г/дм<sup>3</sup> на подложке образуется малое количество частиц, а при  $C_{\text{ЛС}} > 1$  г/дм<sup>3</sup> вследствие стесненной коагуляции дисперсий фиксируются множественные агрегаты, что затрудняет достоверное определение их морфологии и размера. Поэтому в дальнейшем используются растворы с  $C_{\text{ЛС}} 0.04–1.00$  г/дм<sup>3</sup>.

При распылении водных растворов ЛС на поверхность EtOH (рис. 6а), формируются изометричные наночастицы сферической формы и преимущественным размером 40–60 нм. При введении EtOH в объем водного раствора до опалесценции дисперсий ЛС (объемное соотношение 6–3 : 1) образуются полидисперсные наноразмерные индивидуальные частицы (40–60 нм) и кластеры ( $\leq 300$  нм) сферической формы.

#### Водно-ацетоновые среды

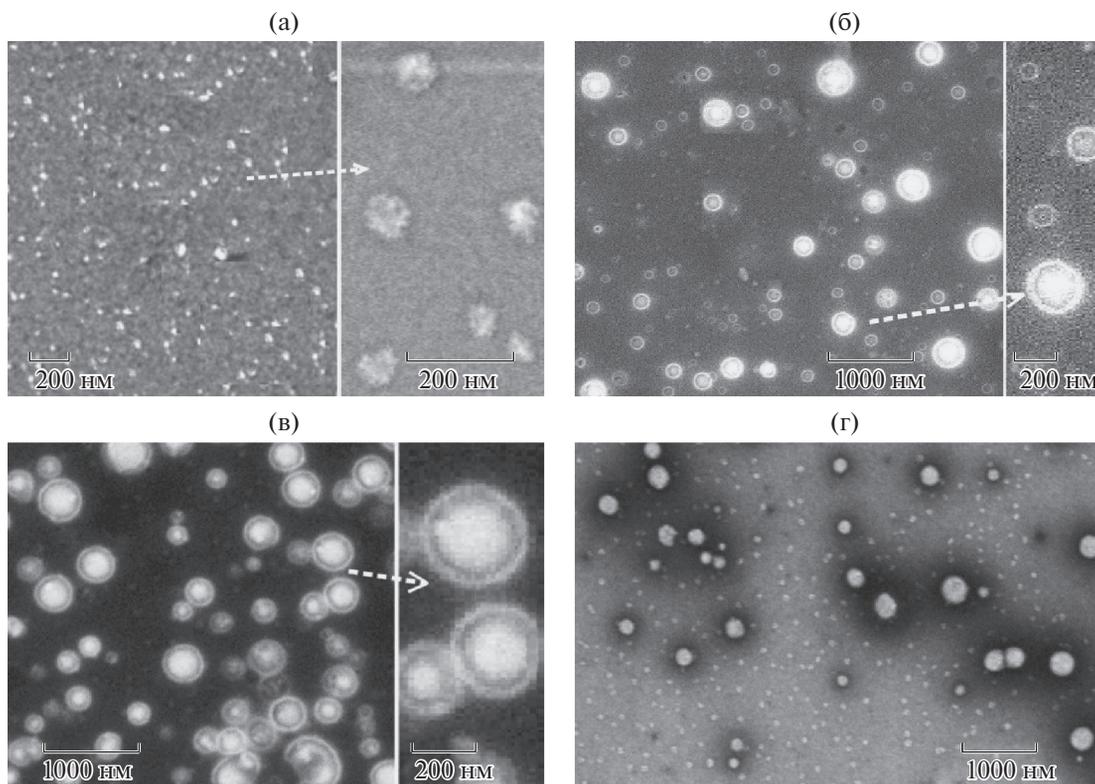
Из раствора ЛС на поверхности Ас (рис. 6б) формируются везикулы радиусом от 20 до 400 нм. Из опалесцирующих суспензий ЛС–вода–Ас образуются везикулы и некоторое количество наночастиц (рис. 6в, г). Отметим, что везикулы, выделенные из опалесцирующих суспензий более полидисперсны, чем полученные распылением раствора ВМФ на поверхность Ас. Образование везикул в смешанных водно-ацетоновых средах со структурой “мягкое ядро–оболочка” наблюдалось и в исследовании [29]. Вероятно, формирование подобных структур, отражающее амфифильное строение ЛС, происходит вследствие процессов мицеллообразования в водно-ацетоновых средах.

Таким образом, можно заключить, что на основе ЛС в смешанных водно-органических средах возможно получение дисперсий размером 200–400 нм и различных по морфологии самособирающихся нано- и субмикроструктур. Потенциал полученных частиц и везикул во всем диапазоне размеров может быть весьма огромен: от получения высокоселективных веществ и сорбентов до создания нанороботов, действующих в живых организмах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трехмерный сетчатый полиэлектролит природного происхождения – сульфитный лигнин или лигносульфонат является примером самоорганизующейся структурированной на микро- и наноуровнях полимерной системы.

Движущими силами самоорганизации макромолекул ЛС являются нековалентные межмолекулярные взаимодействия различной природы: гидрофобные, ван-дер-ваальсовы, водородные



**Рис. 6.** СЭМ-фотографии самособирающихся нано- и субмикроструктур ЛС, сформированных из смешанных водно-органических сред: а, б – на поверхности  $\text{EtOH}/\text{Ac}$  ( $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}/\text{Ac} = 1:3$ ), (в, г) – из опалесцирующих систем ЛС– $\text{H}_2\text{O}-\text{Ac}$  (1 : 6);  $C_{\text{ЛС}} 0.8 \text{ г/дм}^3$ .

связи. Особую роль играют и электростатические взаимодействия, обусловленные наличием сульфонатной группы ЛС, приводящие к смене режимов поведения ионсодержащих макромолекул: от полиэлектролитно-иономерного в водной среде до иономерного в водно-органических средах. При этом макромолекулы ЛС претерпевают ассоциативные превращения, в результате которых формируются нано- и микроstructures. Изменяя концентрацию ЛС, природу ( $\text{EtOH}/\text{Ac}$ ), содержание ( $\varphi_{\text{EtOH}/\text{Ac}} = 0.60-73.0 \text{ об. \%}$ ), метод введения органической жидкости, возможно управлять процессами самосборки и получать водные дисперсии или воздушно-сухие нанопорошки ЛС с различным размером (40–500 нм) и морфологией (наночастицы, везикулы).

Исследование выполнено в рамках госзадания РФ по гранту № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-017).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruwoldt J.A.* // *Surfaces*. 2020. V. 3. № 4. P. 622. <https://doi.org/10.3390/surfaces3040042>
2. *Myrvold B.O.* // *Tappi J.* 2007. V. 6. № 11. P. 10.
3. *Che C., Vagin M., Ail U. et al.* // *Adv. Sus. Sys.* 2019. V. 3. № 9. P. 1900039. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900039>
4. *Oveissi F., Fatehi P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. № 32. P. 42336. <https://doi.org/10.1002/app.42336>
5. *Wang M., Liu X., Song P. et al.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 128. P. 621. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.167>
6. *Wang X., Zhou Z., Guo X. et al.* // *RSC advances*. 2016. V. 6. № 42. P. 35550. <https://doi.org/10.1039/C6RA03398A>
7. *Etman S.M., Abdallah O.Y., Mehanna R.A., Elnaggar Y.* // *Int. J. Pharm.* 2020. V. 578. P. 119097. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119097>
8. *Lugovitskaya T.N., Kolmachikhina E.B.* // *Biomacromolec.* 2021. V. 22. № 8. P. 3323. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00441>
9. *Deng Y., Feng X., Yang D. et al.* // *BioResources*. 2012. V. 7. P. 1145.
10. *Rezanowich A., Yean W.Q., Goring D.A.I.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1964. V. 8. P. 1801. <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080429>
11. *Mishra P.K., Ekielski A.* // *Colloids and Interfaces*. 2019. V. 3. № 2. P. 52. <https://doi.org/10.3390/colloids3020052>

12. *Lugovitskaya T.N., Naboychenko S.S.* // *Colloids Surf. A.* 2020. V. 602. P. 125127.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125127>
13. *Manning G.S.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. № 3. P. 924.  
<https://doi.org/10.1063/1.1672157>
14. *Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M.* // *Macromol.* 1995. V. 28. № 6. P. 1859.  
<https://doi.org/10.1021/ma00110a021>
15. *Volkov E.V., Filippova O.E., Khokhlov A.R.* // *Colloid J.* 2004. V. 66. № 6. P. 663.  
<https://doi.org/10.1007/s10595-005-0003-x>
16. *Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R.* // *Polym. Sci. Ser. A.* 2007. V. 49. № 9. P. 1053.  
<https://doi.org/10.1134/S0965545X07090131>
17. *Gordievskaya Y.D., Kramarenko E.Y., Gavrilov A.A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. № 46. P. 26296.  
<https://doi.org/10.1039/D1CP03167H>
18. *Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shmakov S.L., Shipenok X.M.* // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 227. P. 118773.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118773>
19. *Bolatbaev K.N., Lugovitskaya T.N., Kolosov A.V., Naboychenko C.C.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. № 9. P. 1553.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118773>
20. *Закус Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М.* Методы определения функциональных групп лигнина. Монография. Рига: Зинатне, 1975. 176 с.  
<https://booksee.org/book/468100>
21. *Belda R., Herraes J.V., Diez O.A.* // *Phys. Chem. Liq.* 2005. V. 43. P. 91.  
<https://doi.org/10.1080/00319100512331327342>
22. *Tang Q., Zhou M., Yang D., Qiu X.* // *J. Polym. Res.* 2015. V. 22. P. 50.  
<https://doi.org/10.1007/s10965-015-0689-3>
23. *Rezanowich A., Goring D.A.I.* // *J. Colloid Sci.* 1960. V. 15. P. 452.  
[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(60\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0095-8522(60)90049-0)
24. *Qian Y., Deng Y., Guo Y. et al.* // *Holzforschung.* 2015. V. 69. № 4. P. 377.  
<https://doi.org/10.1515/hf-2014-0105>
25. *Qian Y., Deng Y., Qiu X. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 69. № 1. P. 17.  
<https://doi.org/10.1515/hf-2014-0004>
26. *Förster S., Schmidt M., Antonietti M.* // *Polymer.* 1990. V. 31. № 5. P. 781.  
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(90\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90036-X)
27. *Sedlak M.* // *Macromol.* 1993. V. 26. № 5. P. 1158.  
<https://doi.org/10.1021/ma00057a040>
28. *Vainio U., Lauten R.A., Haas S. et al.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. P. 2465.  
<https://doi.org/10.1021/la204479d>
29. *Zhong X., Qian Y., Huang J. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. № 10. P. 2731.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04939>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72.05

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПЛЕНОК ZnS, ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ© 2022 г. Л. Н. Маскаева<sup>a,b,\*</sup>, О. А. Липина<sup>c</sup>, В. Ф. Марков<sup>a,b</sup>, В. И. Воронин<sup>d</sup>,  
А. В. Поздин<sup>a</sup>, И. А. Анохина<sup>e</sup><sup>a</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup> Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия<sup>c</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>d</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>e</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия\*e-mail: [larisamaskaeva@yandex.ru](mailto:larisamaskaeva@yandex.ru)

Поступила в редакцию 27.01.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Химическим осаждением на подложках из матированного стекла получены легированные марганцем тонкопленочные слои ZnS(Mn) толщиной ~220 нм, сформированные из зерен линзовидной формы, размер которых меньше, чем у пленок ZnS. Установлено, что введение хлорида марганца (II) в реакционную смесь сохраняет избыток металла по сравнению с халькогеном. В пленке, полученной при максимальной концентрации MnCl<sub>2</sub> в реакторе, выявлено присутствие марганца в количестве 2.5 ± 0.25 ат. %. Рентгеновской дифракцией установлено образование аморфных слоев ZnS и ZnS(Mn) с ближним порядком окружения атомов по типу гексагональной структуры B4 (пр. гр. P6<sub>3</sub>mc). С увеличением содержания марганца ширина запрещенной зоны синтезированных пленок, рассчитанная по светопропусканию, уменьшается от 3.68 до 3.54 эВ. Показано, что входжение марганца в пленку сопровождается фотолюминесценцией (ФЛ) в области 580–620 нм, а при его максимальном содержании интенсивность ФЛ по своей величине превышает значение для индивидуального ZnS примерно вдвое. Тушение люминесценции не зависит от концентрации легирующей примеси для всех пленочных образцов и характеризуется временем затухания 13–15 мкс.

**Ключевые слова:** сульфид цинка, сульфид марганца, химическое осаждение, тонкие пленки, оптическая ширина запрещенной зоны, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044453722100211

Сульфид цинка ZnS – представитель широко распространенного семейства халькогенидов металлов A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> – в настоящее время рассматривается в качестве одного из перспективных широкозонных полупроводников благодаря своим уникальным оптическим свойствам, в частности, повышенному показателю преломления, высокому коэффициенту пропускания, высокой диэлектрической проницаемости, а также химической стойкости и термостабильности. Сульфид цинка находит применение в качестве люминофора при создании светящихся табло, панелей, цветных кинескопов [1, 2], светодиодов [3], сцинтилляционных детекторов [4], ИК-прозрачных окон и линз [5], просветляющих покрытий [6]. За счет своей высокой экологичности ZnS используется в качестве квантовых точек в медицине и создании биосенсоров [7, 8]. Для повышения стабильности и улучшения люминесцентных свойств ис-

следователи обратились к легированию ионами переходных металлов (Cu, Mn, Fe, Co, Ni) тонкопленочного сульфида цинка, выступающего в качестве матрицы-хозяина [9]. Введение небольшого количества примесных ионов в изучаемый полупроводник обычно не влияет на кристаллическую структуру матрицы, но ионы примеси образуют дополнительные центры электронно-дырочной рекомбинации, что позволяет проявить сульфиду цинка новые оптические свойства.

Среди переходных металлов достаточно привлекателен марганец Mn, введение которого приводит к изменению структурных и оптоэлектронных свойств материала. Ширина запрещенной зоны E<sub>g</sub> в зависимости от содержания марганца, внедренного в пленку ZnS, увеличивается от ~3.6 эВ до 3.85–3.88 эВ [10], от 3.29 до 3.361 эВ [11], от 3.61 до 3.664 эВ [12] и от 3.68 до 3.81 эВ [13]. Однако установлен и противоположный эффект при ле-

гировании марганцем пленок ZnS. Согласно [14], наблюдаемое уменьшение оптической щели с 3.51 до 3.28 эВ обусловлено тем, что Mn занимает позицию либо внедрения, либо замещения  $Zn^{2+}$ , а, по мнению авторов [15], подобное снижение  $E_g$  наночастиц ZnS с 3.54 до 3.38 эВ объясняется эффектом квантования в кластерах ZnS с повышением концентрации марганца. Таким образом, наблюдается определенная противоречивость полученных результатов, в значительной мере связанная с использованием различных методов получения пленок, среди которых окувание [10], импульсное лазерное напыление [11], спрей-пиролиз [12], химическое осаждение из растворов [13–15], которые характеризуются принципиально различающимися условиями проведения процесса, оказывающими определяющее влияние на свойства пленок. К примеру, размер зерен зависит от создаваемого в реакционной системе пересыщения, а условия синтеза могут способствовать образованию примесных фаз, оказывающих влияние на ширину запрещенной зоны.

Рентгенографическими исследованиями тонких пленок ZnS, допированных Mn, показано, что они могут находиться в двух кристаллических модификациях: сфалерита типа *B3* (пр. гр.  $F4\bar{3}m$ ) или вюрцита типа *B4* (пр. гр.  $P6_3mc$ ) [11, 12]. Полнопрофильный анализ указал на лучшее согласие теоретической и экспериментальной рентгенограмм при использовании модели кубического сульфида цинка типа *B3* при введении 6 и 12% марганца [16], а в [17] при таком же содержании Mn сообщается о формировании сульфида цинка гексагональной структуры *B4*.

Многие исследовательские группы проявили большой интерес к получению этого материала, используя физические (высокочастотное магнетронное распыление, термическое дискретное испарение, импульсное лазерное осаждение [1, 2, 11]) либо химические методы (электрохимическое осаждение, спрей-пиролиз, гидротермальный синтез, золь–гель-метод и химическое осаждение) [8, 10, 13–15, 18–21]. Нами отдано предпочтение методу химического осаждения, не требующему высоких температур и вакуума, позволяющему получать сульфид цинка как на диэлектрических и проводящих подложках в виде тонкопленочных слоев, так и порошков.

Анализ публикаций по химическому осаждению сульфидов металлов позволяет заключить, что исследователями практически не обсуждается вопрос о предварительном установлении концентрационных областей образования твердой фазы изучаемых соединений. Однако следует отметить, что анализ ионных равновесий в реакционной ванне при проведении химического осаждения позволяет с использованием термодинамических констант участвующих в процессе соединений

достаточно надежно прогнозировать условия образования труднорастворимых сульфидных и гидроксидных фаз в системе [21].

В настоящей работе проведены комплексные исследования по термодинамической оценке условий образования, химическому осаждению, исследованию состава, микроструктуры и оптических свойств пленок ZnS, легированных марганцем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкопленочные слои сульфида цинка синтезировали химическим осаждением из водных растворов, содержащих 0.1 моль/л хлорида цинка  $ZnCl_2$ , 2.5 моль/л водного раствора аммиака, выполняющего роль комплексообразующего и щелочного агента. Источником сульфид-ионов  $S^{2-}$  служила тиомочевина  $N_2H_4CS$  (1.0 моль/л). Легирование пленок ZnS марганцем  $Mn^{2+}$  в процессе химического осаждения осуществляли путем дополнительного введения в реактор от  $5 \times 10^{-4}$  до  $10^{-2}$  моль/л соли  $MnCl_2$ . Нелегированные и легированные пленки осаждали на предварительно обезжиренные подложки из матированного стекла в течение 120 мин при 353 К в жидкостном термостате “ТС-ТБ-10”, обеспечивающим точность поддержания температуры  $\pm 0.1$  К. Толщину полученных пленок оценивали с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4М с погрешностью измерения  $\pm 20\%$ .

Микроструктуру и элементный анализ пленок изучали с использованием растровых электронных микроскопов MIRA 3 LMU (при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ) и JEOL JSM-5900 LV с энерго-дисперсионным рентгеновским анализатором EDS Inca Energy 250. Размер частиц определяли с помощью программного обеспечения Measurer с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Microsoft Office Excel 2008 и OriginPro 2018.

Рентгеновские исследования осажденных пленок проводили в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $90^\circ$  с шагом 0.02 град и временем сканирования 10 с в точке на дифрактометре Bruker-D8 в  $CuK_\alpha$ -излучении. Из-за малой толщины пленок была применена съемка с использованием метода скользящего луча под углом 5 град при неподвижном положении образца.

Спектры светопропускания пленок ZnS и ZnS(Mn), осажденных на подложку из матированного стекла, снимали на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония). Прибор обладает двулучевой оптической схемой, оснащен галогеновым (видимая и ближняя ИК-области) и дейтериевым (ультрафиолетовая область) источниками света. Съемку проводили стандартным мето-

дом в диапазоне длин волн 200–1700 нм с шагом сканирования 1 нм.

Спектры фотолюминесценции получали при комнатной температуре с использованием импульсного флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Varian). В качестве источника возбуждения для регистрации люминесценции использовали импульсную ксеноновую лампу (мощность составляла 75 кВт, длительность импульса – 2 мкс, частота импульсов – 80 Гц).

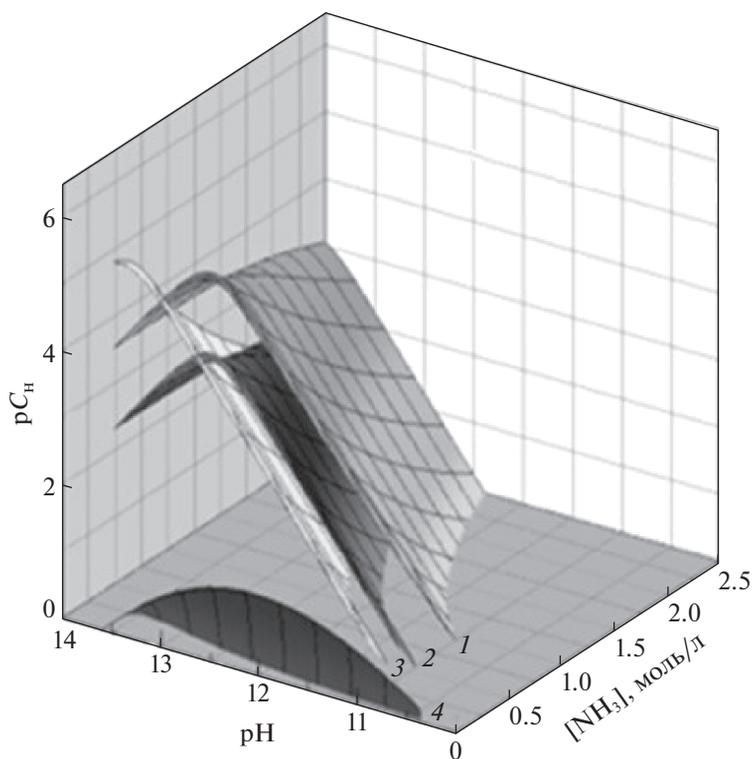
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки возможности совместного осаждения сульфидов цинка и марганца (II), а также примесных гидроксидных фаз этих металлов проводили анализ ионных равновесий в исследуемой реакционной системе “ $\text{ZnCl}_2\text{—MnCl}_2\text{—NH}_4\text{OH—N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ” с использованием необходимых термодинамических величин, приведенных в [22]. В расчетах использовали константы нестойкости образующихся в системе комплексных соединений цинка и марганца с аммиаком, хлорид- и гидроксид-ионами. На рис. 1 приведены результаты расчетов при 298 К в интервале pH от 10 до 14 и варьировании концентраций аммиака в пределах 0–2.5 моль/л, представленные в трехмерных координатах в виде зависимости  $pC_n = f(\text{pH}, [\text{NH}_3])$ , характеризующей условия образования труднорастворимых фаз  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Здесь  $pC_n$  – показатель минимальной концентрации соли цинка (марганца), необходимой для образования соответствующей твердой фазы. Исходя из приведенных на рис. 1 граничных условий образования труднорастворимых фаз, можно сделать вывод о том, что образование сульфида цинка будет происходить в диапазоне pH от 11 до 14 при  $[\text{NH}_3] = 1.0\text{—}2.5$  моль/л, а фазы  $\text{MnS}$  от 10.5 до 13.5 при  $[\text{NH}_3] = 0.01\text{—}0.25$  моль/л. Область формирования примесной фазы  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  лежит в диапазоне pH от 11.0 до 13.5. Увеличение концентрации водного раствора аммиака в реакционном растворе незначительно сужает этот диапазон. Диапазон pH образования  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  немного шире – до pH 14.0. Расчеты, проведенные при 298 К, показывают, что возможность совместного осаждения  $\text{ZnS}$  и  $\text{MnS}$  отсутствует. Как показано нами в [23], температурный фактор оказывает существенное влияние на область совместного зарождения и роста твердой фазы сульфидов металлов. Предварительными экспериментами показано, что повышение температуры до 353 К обеспечило получение пленок как  $\text{ZnS}$ , так и содержащих марганец  $\text{ZnS}(\text{Mn})$  толщиной ~220 нм, которые служили объектами дальнейших исследований.

С помощью элементного EDX-анализа в бинарной пленке  $\text{ZnS}$  обнаружен незначительный избыток металла ( $50.9 \pm 5.1$  ат. %) по сравнению с

халькогеном ( $49.1 \pm 4.9$  ат. %). В тонкопленочных слоях, осажденных в присутствии 0.0005 и 0.005 моль/л  $\text{MnCl}_2$ , также установлен небольшой недостаток серы ( $49.4 \pm 4.9$  ат. %) по отношению к Zn ( $50.6 \pm 5.0$  ат. %), что, вероятно, связано с образованием на поверхности подложки некоторого количества гидроксида цинка или его основных солей. При этом марганец обнаружить не удалось. Вероятно, это связано с малой толщиной пленок и невысокой точностью используемого метода. При максимальном содержании соли марганца в реакционной ванне получена пленка, в составе которой помимо цинка ( $48.3 \pm 5.0$  ат. %) и серы ( $49.3 \pm 4.8$  ат. %), обнаружено  $2.4 \pm 0.2$  ат. % марганца.

Электронно-микроскопические изображения обсуждаемых пленок наглядно демонстрируют влияние концентрации хлорида марганца в реакционной ванне на их морфологию и размеры зерен, форму которых можно рассматривать как двояковыпуклых линз, т.е. длина зерен близка ширине при значительно меньшей толщине (рис. 2). Так, если пленка  $\text{ZnS}$ , сформирована из слипшихся зерен размером ~270–410 нм (рис. 2а), то в слоях сульфида цинка, осажденных в присутствии 0.0005 моль/л соли марганца (II), наряду с относительно крупными зернами (137–210 нм) появляются частицы нанодиапазона (рис. 2б). Размерный ряд зерен, из которых образована пленка  $\text{ZnS}(\text{Mn})$  при концентрации 0.005 соли марганца в реакционной смеси, довольно обширен. Она состоит из плотно прилегающих друг к другу линзовидных зерен размером ~200 нм с включением более мелких ~116–150 нм, а также единичных зерен размером ~400 нм (рис. 2в). При максимальной концентрации  $\text{MnCl}_2$  (0.01 моль/л) пленка сформирована из более однородных зерен в виде двояковыпуклых линз размером ~250–300 нм при отсутствии наночастиц (рис. 2г). Однако при ближайшем рассмотрении наблюдаемые зерна состоят из множества более мелких агрегированных наноразмерных частиц. Формирование подобной микроструктуры связано, вероятно, с гидролизом соли цинка и образованием полиядерных гидроксокомплексов ( $\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}$ ), о которых упоминается в [24]. А в работе [25] потенциометрическим титрованием растворов хлорида цинка установлено, что повышение его концентрации сопровождается увеличением количества образующихся полиядерных структур и малорастворимых соединений цинка, обладающих разветвленной структурой и способствующих созданию множественных центров зародышеобразования. Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение хлорида марганца обеспечивает получение пленок с зернами меньшего размера по сравнению с  $\text{ZnS}$ , а доля наночастиц (1–100 нм) в них вначале растет, а затем наблюдается их снижение



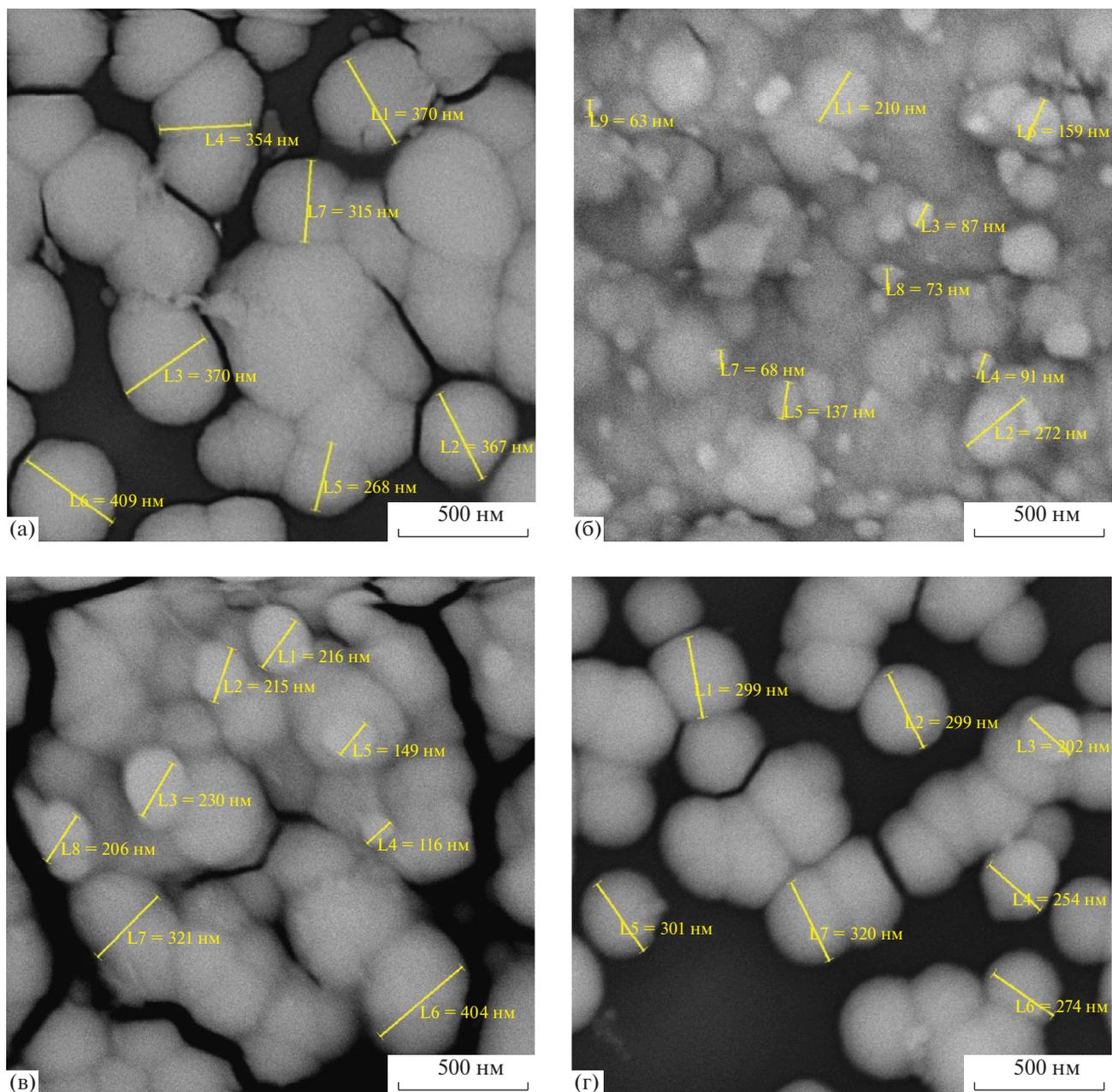
**Рис. 1.** Концентрационные условия образования  $ZnS$  (1),  $Zn(OH)_2$  (2),  $Mn(OH)_2$  (3),  $MnS$  (4) в реакционной системе “ $ZnCl_2 - MnCl_2 - NH_4OH - N_2H_4CS$ ” в зависимости от pH и содержания аммиака. Расчеты выполнены при  $[N_2H_4CS] = 1$  моль/л и  $T = 298$  К.

вплоть до полного отсутствия при максимальной концентрации допанта.

Экспериментальные рентгенограммы тонкопленочных слоев  $ZnS$  и  $ZnS(Mn)$ , полученных из реакционных смесей, содержащих 0.0005, 0.005 и 0.01 моль/л  $MnCl_2$ , имеют типичный вид для аморфного материала (рис. 3). Известно, что на кривых рассеяния рентгеновских лучей аморфными материалами вместо отдельных (уширенных) рефлексов наблюдается непрерывное распределение интенсивности в виде диффузных колец (галло) [26]. Структура аморфных материалов характеризуется ближним порядком в расположении атомов ближайшего окружения. Один из способов подтверждения – построение модели ближайшего расположения атомов в аморфном состоянии и сравнение теоретической кривой с экспериментальной рентгенограммой. Межатомные расстояния и число атомов в ближних координационных сферах для расчета кривой берутся из структурных данных кристаллической решетки.

Поэтому нами для оценки реального состояния пленки были использованы два подхода: теоретический расчет кривой рассеяния рентгеновских лучей по формуле для твердого изотропного тела, приведенный в [26], и описание профиля экспериментальной рентгенограммы согласно

“мелкокристаллической” модели с использованием полнопрофильного анализа Ритвелда. Выявленное в работе совпадение угловых положений галло позволило подтвердить предположение, что синтезированные пленки находятся в аморфном состоянии с расстояниями между атомами, характерными для гексагональной решетки вюрцита типа  $B4$  (пр. гр.  $R\bar{6}_3mc$ ). Для всех образцов как пример минимизации показаны разности между экспериментальными и расчетными рентгенограммами. На вставке рис. 3 приведены экспериментальная (3) рентгенограмма и рентгенограммы, рассчитанные двумя методами: теоретическая по формуле рассеяния для твердого изотропного тела [26] (1) и с использованием полнопрофильного анализа (2). При расчете было проведено варьирование ширины рефлексов в предположении, что их уширение обусловлено малым размером зерна. Полученное согласие теоретического профиля с экспериментальным, как видно из рис. 3, позволило оценить размер зерна ( $\sim 0.7$  нм), который соизмерим с размером одной ячейки. Совершенно очевидно, что понятием кристалла нецелесообразно пользоваться в том случае, когда размер его равен одной ячейке. Ведь основное свойство кристалла – трехмерная периодичность, которой здесь нет.

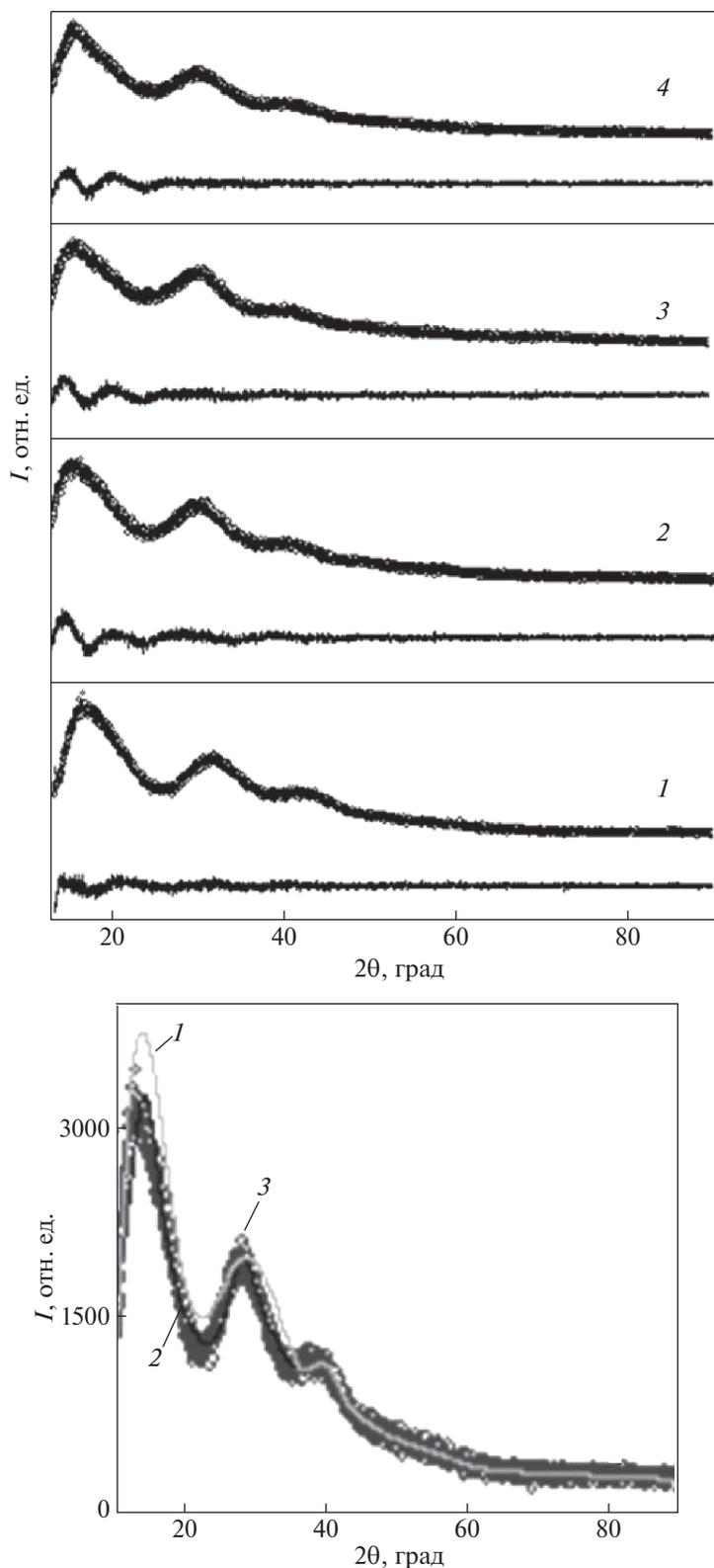


**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения пленки ZnS (а) и легированные марганцем слои ZnS(Mn), полученные химическим осаждением из реакционных ванн, содержащих 0.0005 (б), 0.005 (в) и 0.01 (г) моль/л  $\text{MnCl}_2$ .

Оптические свойства пленок ZnS и ZnS(Mn) были исследованы в ультрафиолетовом, видимом и ИК-диапазонах длин волн ( $0.7 \text{ эВ} < E < 6.2 \text{ эВ}$ ). На рис. 4а приведены их спектры светопропускания  $T(\lambda)$ , в которых можно выделить достаточно протяженный участок, охватывающий диапазон длин волн от 300 до 1000 нм с наблюдаемым постепенным снижением светопропускания. Для пленки, синтезированной из реакционной смеси с содержанием 0.01 моль/л  $\text{MnCl}_2$ , обнаружено явное смещение обсуждаемой области спектра в

сторону больших длин волн. В высокоэнергетической части спектра ( $\lambda < 300 \text{ нм}$ ) происходит существенное поглощение падающего излучения  $T \rightarrow 0$ , что связано с высокой вероятностью межзонных электронных переходов в осажденных слоях и в материале подложки. Полученные сведения были использованы для определения величины запрещенной зоны  $E_g$  пленок ZnS и ZnS(Mn).

Как уже отмечалось, согласно литературным данным, ZnS – прямозонный проводник с вели-

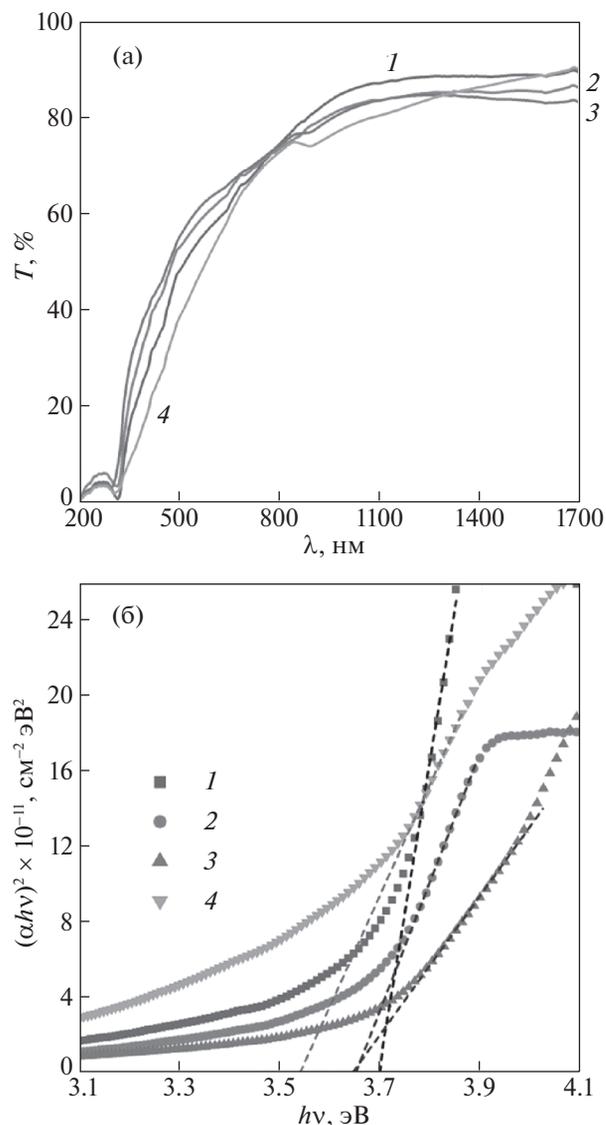


**Рис. 3.** Экспериментальные рентгенограммы пленок ZnS (1) и ZnS(Mn), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.0005 (2), 0.005 (3) и 0.01 (4) моль/л  $MnCl_2$ , гексагональной структуры типа  $B4$  (пр. гр.  $R6_3mc$ ). Для всех образцов как пример минимизации показаны различия между экспериментальными и расчетными рентгенограммами. На вставке приведены экспериментальная рентгенограмма (3) и рентгенограммы, рассчитанные двумя методами: по формуле рассеяния для твердого изотропного тела [26] (1) и с использованием полнопрофильного анализа (2).

чиной  $E_g = \sim 3.41\text{--}3.77$  эВ [27]. В предположении о прямом разрешенном типе межзонных переходов в изучаемых пленках ZnS и ZnS(Mn) предварительно для каждого пленочного образца был оценен коэффициент поглощения. Затем были построены функции  $[\alpha h\nu]^2 = f(h\nu)$ , приведенные на рис. 4б. Наибольший интерес представляла область 1.2–4.1 эВ, в которой, как ранее было отмечено, возможно, явное изменение оптических характеристик изучаемых слоев. Экстраполяция линейного участка полученных кривых на ось абсцисс позволила определить величину запрещенной зоны, которая для индивидуального слоя ZnS составила 3.68 эВ, что согласуется с литературными данными. Для исследуемых пленок ZnS(Mn), осажденных из реакционных ванн, содержащих 0.0005, 0.005 и 0.01 моль/л  $\text{MnCl}_2$ , ширина запрещенной зоны  $E_g$  монотонно уменьшается в ряду 3.65, 3.64 и 3.54 эВ. Полученная зависимость объясняется вхождением марганца в кристаллическую решетку сульфида цинка и его влиянием на ширину запрещенной зоны слоя ZnS(Mn).

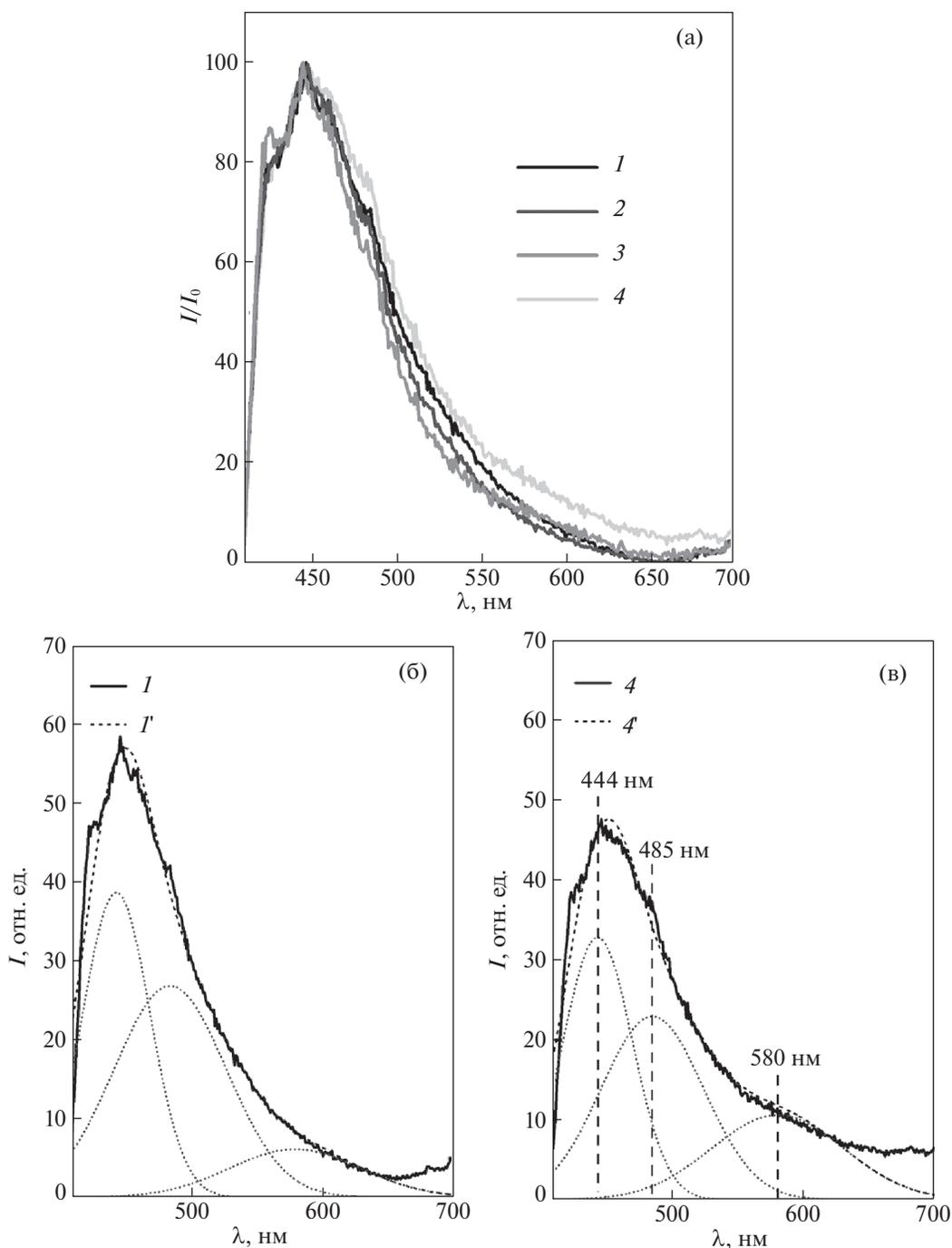
В настоящее время существует достаточно большое количество работ, посвященных исследованию природы фотолюминесценции в ZnS. Возникновение люминесценции в недопированном сульфиде ZnS обычно объясняют формированием внутри запрещенной зоны полупроводника различных дефектных состояний, обусловленных вакансиями серы и цинка. Введение в решетку сульфида цинка ионов металлов способствует образованию примесных состояний, что, в свою очередь, приводит к появлению новых путей релаксации из возбужденного состояния и существенно влияет на люминесцентные свойства полученных соединений [28–30].

Спектры фотолюминесценции пленок индивидуального сульфида ZnS и легированного марганцем ZnS(Mn) показаны на рис. 5а. Во всех спектрах присутствует широкая полоса в видимой области с максимумами при 425 и 448 нм. Согласно проанализированным литературным источникам, люминесценция в области 400–430 нм связана с наличием в решетке вакансий серы ( $V_S$ ), эмиссия в области 430–470 нм обусловлена вакансиями цинка ( $V_{Zn}$ ), а излучение в диапазоне 470–560 нм может быть вызвано процессом рекомбинации с участием обоих состояний [28, 29, 31–33]. На рис. 5б и 5в представлены результаты разложения экспериментальных спектров фотолюминесценции ZnS и ZnS(Mn) (0.01 моль/л) на индивидуальные полосы гауссовой формы. Видно, что по мере увеличения концентрации допанта происходит существенное увеличение интенсивности полосы с максимумом при 580 нм, в то время как интенсивность двух коротковолновых компонент равномерно уменьшается. Исходя из



**Рис. 4.** Спектры пропускания (а) и графическое определение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  (б) пленок ZnS (1) и ZnS(Mn), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.0005(2), 0.005 (3) и 0.01 (4) моль/л  $\text{MnCl}_2$ .

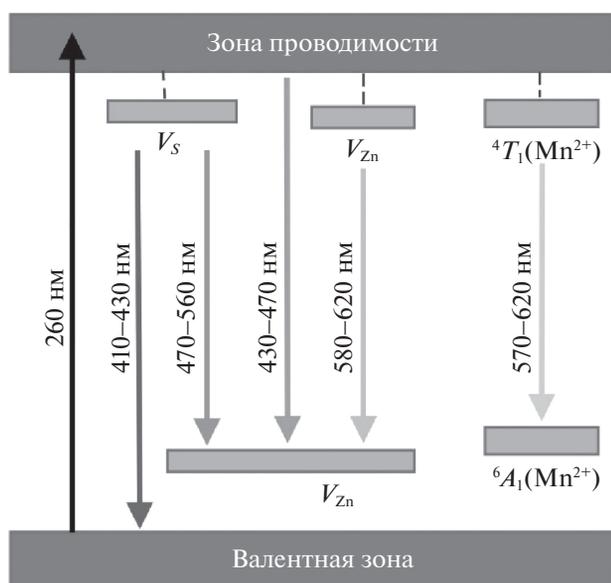
полученных данных был сделан вывод о том, что люминесценция в области 570–620 нм обусловлена внутрицентровыми переходами  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  в ионах  $\text{Mn}^{2+}$  [32–34]. Энергия этих переходов напрямую зависит от величины и симметрии кристаллического поля, в котором находится излучающий ион, вследствие чего положение максимума соответствующей полосы в спектрах люминесценции разных соединений, активированных  $\text{Mn}^{2+}$ , может значительно отличаться [35]. Например, для  $\text{CaF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  максимум излучения, обусловленного переходами  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow$



**Рис. 5.** Спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 260$  нм) пленок ZnS (1) и ZnS(Mn), полученных из реакционной смеси, содержащей 0.0005 (2), 0.005 (3) и 0.01 моль/л (4) хлорида марганца  $\text{MnCl}_2$  (а); результат разложения экспериментальных спектров фотолюминесценции пленок ZnS (б) и ZnS(Mn) (в) на индивидуальные полосы гауссовой формы;  $I'$  и  $4'$  – сглаженные кривые.

$\rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ , наблюдается при 490–520 нм [35], для  $\text{PbF}_2 : \text{Mn}^{2+}$  – при 520–580 нм [36], для  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  – при 522–557 нм [37], а для  $\text{MgSiO}_3 : \text{Mn}^{2+}$  при 660–685 нм [38]. Из приведенных спектров фотолюминесценции видно, что для пленки, полученной с максимальной добав-

кой соли марганца, относительная интенсивность в области 580–620 нм в 2 раза превышает значение, полученное для других тонкопленочных слоев. Кроме того, рядом авторов отмечается, что излучение в обсуждаемой области может усиливаться за счет увеличения концентрации



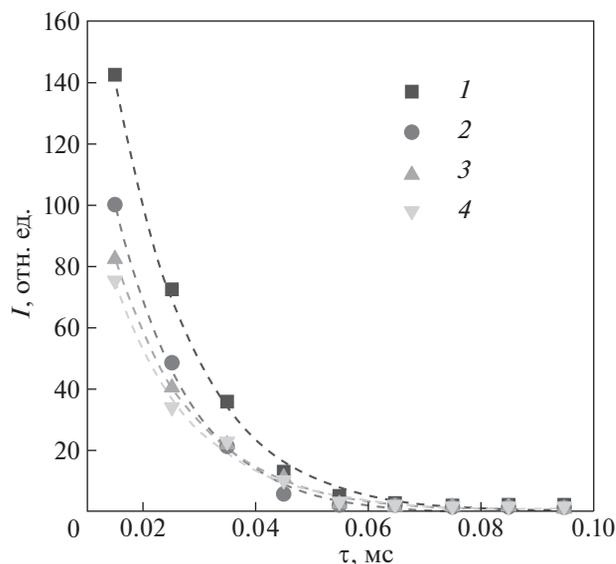
**Рис. 6.** Схема переходов, происходящих в пленках ZnS(Mn), под воздействием возбуждающего излучения. Излучательные переходы изображены сплошными линиями, безызлучательные – пунктирными.

межузельных атомов Zn ( $I_{Zn}$ ), возникающих в процессе замещения [29].

На рис. 6 представлена схема переходов, приводящих к появлению люминесценции в пленках ZnS(Mn). Наличие в решетке вакансий серы приводит к формированию донорных состояний вблизи дна зоны проводимости, в то время как состояния, обусловленные вакансиями цинка, являются акцепторными и располагаются над потолком валентной зоны. Примесные уровни  $Mn^{2+}$  также локализованы в запрещенной зоне полупроводника. Таким образом, для возбужденного электрона в пленках ZnS(Mn), существует несколько путей возвращения в основное состояние.

Для всех исследуемых образцов была изучена кинетика затухания фотолюминесценции при длинах волн испускания  $\lambda_{em} = 448$  нм и возбуждения  $\lambda_{ex} = 260$  нм, полученные кривые затухания приведены на рис. 7.

Как показали результаты проведенных измерений, во всех случаях интенсивность свечения после прекращения возбуждающего импульса убывает по экспоненциальному закону, что экспериментально реализуется для пленочных образцов с малой концентрацией центров, когда они не взаимодействуют друг с другом. Также было обнаружено, что тушение люминесценции при исследуемой длине волны не зависит от концентрации легирующей примеси и для всех пленоч-



**Рис. 7.** Кривые затухания фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 260$  нм,  $\lambda_{em} = 448$  нм) для пленок ZnS (1) и ZnS(Mn), полученных из реакционной смеси, содержащей 0.0005 (2), 0.005 (3) и 0.01 моль/л (4) хлорида марганца  $MnCl_2$ .

ных образцов происходит с близкой скоростью и временем затухания  $\tau = 13$ –15 мкс.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение в решетку ионов  $Mn^{2+}$  не влияет на концентрацию структурных дефектов в ZnS, и, по-видимому, не создает дополнительных путей для релаксации с дефектных состояний. Обращает на себя внимание равномерное снижение интенсивности полосы с максимумом при 448 нм, что наблюдалось и в спектрах люминесценции образцов. Можно предположить, что часть возбужденных электронов из зоны проводимости переходит непосредственно на  $4T_1(4G)$  уровень  $Mn^{2+}$ , что приводит к уменьшению вероятности переходов из зоны проводимости на акцепторные состояния  $V_{Zn}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическим осаждением при фиксированных концентрациях хлорида цинка, водного раствора аммиака и тиомочевины при изменении концентрации от 0.0005 до 0.01 моль/л хлорида марганца на подложках из стекла получены пленки ZnS(Mn) толщиной  $\sim 220$  нм. EDX-анализом пленок ZnS и ZnS(Mn) установлен незначительный избыток металла по сравнению с халькогеном. В пленке, осажденной при максимальной концентрации соли марганца, содержание допанта составило  $2.5 \pm 0.25$  ат. %.

С повышением содержания  $MnCl_2$  в реакционной ванне пленки  $ZnS(Mn)$  образованы зернами в виде двояковыпуклых линз меньшего размера по сравнению с  $ZnS$ , а доля нанозерен вначале растет, затем снижается, а при максимальной концентрации соли допанта приводит к полному их отсутствию.

Рентгеноструктурным анализом установлено образование аморфных слоев  $ZnS$  и  $ZnS(Mn)$  с ближним порядком окружения атомов по типу гексагональной структуры  $B4$  (пр. гр.  $R\bar{6}_3mc$ ). Расчетом показано влияние атомов допанта на межатомные расстояния в ближайших его сферах.

Исследованы спектры светопропускания пленок  $ZnS(Mn)$  в диапазоне длин волн от 200 до 1700 нм. Определена оптическая ширина запрещенной зоны образцов с различной концентрацией легирующей примеси. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  нелегированной пленки  $ZnS$  (3.68 эВ) уменьшается до 3.65, 3.64 и 3.54 эВ с увеличением концентрации соли марганца в реакционной смеси соответственно до 0.0005, 0.005 и 0.01 моль/л.

Установлено, что вхождение марганца в  $ZnS$  приводит к возникновению люминесценции в видимом спектральном диапазоне (580–620 нм), а относительная интенсивность фотолюминесценции для пленки, полученной с максимальной добавкой соли марганца, в 2 раза превышает значение для других слоев. Показано, что тушение люминесценции при длине волны  $\lambda_{em} = 448$  нм ( $\lambda_{ex} = 260$  нм) не зависит от концентрации легирующей примеси и составляет  $\sim 14$  мкс.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-48-660041p\_a, государственного задания Минобрнауки (тема “Поток” № 122021000031-8). Оптические исследования выполнены в ИХТТ УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890025-9).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Díaz-Reyesa J., Castillo-Ojeda R.S., Sánchez-Espíndola R. et al.* // *Curr. Appl. Phys.* 2015. V. 15. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.11.012>
2. *Крылов П.Н., Гильмутдинов Ф.З.* // *ФТП.* 2011. Т. 45. С. 1571.
3. *Singh A.K., Yadav R.K., Mishra D. et al.* // *Desalination.* 2020. V. 493. P. 114652. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114652>
4. *Guzman-Garcia K.A., Vega-Carrillo H.R., Gallego E. et al.* // *Radiat. Meas.* 2017. V. 107. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.11.001>
5. *Vilkova E.Y., Timofeev O.V.* // *Mech. Opt.* 2010. V. 69. P. 9.
6. *Tec-Yam S., Rojas J., Rejón V. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.063>
7. *Tilakraj T.S., Mallikarjun K.P., Vighneshwar S.B. et al.* // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 47. № 14. P. 4189. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.455>
8. *Mostafa M., Nady El.J., Ebrahim S.M. et al.* // *Opt. Mater.* 2021. V. 112. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110732>
9. *Poggio S., Wang B., Gibson U.J. et al.* // *Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 14208. <https://doi.org/10.1039/C5CP00574D>
10. *Джафаров М.А., Насуров Е.Ф., Джафарли Р.С.* // *Неорган. матер.* 2017. Т. 53. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010055>
11. *Choi B., Shim H., Allabergenov B. et al.* // *Opt. Mater. Express.* 2016. V. 6. P. 2336. <https://doi.org/10.1364/OME.6.002336>
12. *Zaware R.V., Borse R.Y., Wagh B.G.* // *Mater. Sci. Poland.* 2017. V. 35. P. 291. <https://doi.org/10.1515/msp-2017-0024>
13. *Babu P., Reddy M.R.V., Kondaiiah S. et al.* // *Optik.* 2017. V. 130. P. 608. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.083>
14. *Binu P.J., Muthukumar S.* // *Mater. Today Proc.* 2021. V. 43. P. 3762. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.411>
15. *Mote V.D., Purushotham Y., Dole B.N.* // *Cerâmica.* 2013. V. 59. P. 395
16. *Валеев Р.Г., Тригуб А.Л., Бельтюков А.Н.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2019. № 2. С. 28. <https://doi.org/10.1134/S0207352819020173>
17. *Demirselcuk B., Kus E., Kucukarlan A. et al.* // *Phys. B: Cond. Mat.* 2021. V. 622. P. 413353. DOI: 413353 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021>
18. *Ebrahimi S., Yarmand B., Naderi N.* // *Sens. Actuators A.* 2020. V. 303. P. 111832. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111832>
19. *Suyver J.F., Wuister S.F., Kelly J.J. et al.* // *Nano Lett.* 2001. V. 1. № 8. P. 429. <https://doi.org/10.1021/nl015551h>
20. *Maskaeva L.N., Shemyakina A.I., Markov V.F. et al.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 9. P. 1417. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090062>
21. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент.* Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
22. *Лурье Ю.Ю.* *Справочник по аналитической химии.* М.: Химия, 1989. 448 с.
23. *Маскаева Л.Н., Ваганова И.В., Марков В.Ф. и др.* // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 5. С. 553. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100032>

24. *Kreżela A., Maret W.* // Arch. Biochem. Biophys. 2016. V. 611. P. 3.  
<https://doi.org/10.1016/j.abb.2016.04.010>
25. *Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 142.  
<https://doi.org/10.1134/S0044453718120117>
26. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: ГИТТЛ, 1952, 589 с.
27. *La Porta F.A., Andrés J., Li M.S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 37. P. 20127.  
<https://doi.org/10.1039/C4CP02611J>
28. *Lee S., Song D., Kim D. et al.* // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 342.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00483-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00483-X)
29. *Peng W.Q., Cong G.W., Qu S.C. et al.* // Opt. Mater. 2006. V. 29. P. 313.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.10.003>
30. *Hafeez M., Al-Asbahi B.A., Jumali M.H.H. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2020. V. 117. P. 105193.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105193>
31. *Lipina O.A., Gagarin R.A., Maskaeva L.N. et al.* // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2063. P. 040034.  
<https://doi.org/10.1063/1.5087366>
32. *Murase N., Jagannathan R., Kanematsu Y. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 754.  
<https://doi.org/10.1021/jp9828179>
33. *Becker W.G., Bard A.J.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 4883.
34. *Huong T.T.T., Loan N.T., Loc D.X. et al.* // Opt. Mater. 2021. V. 113. P. 110858.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110858>
35. *Shcherbakov V.D., Nizamutdinov A.S.* // J. Lumin. 2019. V. 205. P. 37.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.054>
36. *Singh S.G., Sen S., Patra G.D. et al.* // J. Lumin. 2015. V. 166. P. 222.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.014>
37. *Krasnenko T.I., Enyashin A.N., Zaitseva N.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 820. P. 153129.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153129>
38. *Lin L., Yin M., Chaoshu S. et al.* // J. Rare Earths. 2006. V. 24. P. 104.  
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60334-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60334-2)

---

---

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

---

---

УДК 541.183

**ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ИОННОГО ОБМЕНА.  
II. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИОНООБМЕННИКОВ**© 2022 г. А. М. Долгонос<sup>а,\*</sup><sup>а</sup> *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, Россия*<sup>\*</sup>*e-mail: amdolgo@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 03.05.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Развит подход, в котором взаимодействие между функциональной группой ионообменника и противоионом представляется в виде основного кулоновского члена — так называемого потенциала ионообменника, относящегося к функциональной группе, — и малых вкладов электростатической и других сил, связанных с параметрами противоиона, для описания равновесия ионного обмена. Показано, что на величину коэффициентов селективности наряду с размерами противоионов (что следует из электростатической картины) влияет способность ионов к гидратации, которая выражается в так называемом гидратном дефекте — удельном числе молекул воды, теряемой ионом при переходе в фазу ионообменника. Обсуждено явление инверсии селективности ионообменников как результат определенной комбинации эффектов кулоновского взаимодействия и гидратации. Предложена неэмпирическая модель гидратной оболочки иона, учитывающая способность иона к сохранению или разрушению локальной структуры среды. Выведены количественные соотношения для коэффициентов селективности ионного обмена, параметрами которых являются потенциалы и набухаемость ионообменников, размеры, заряд и природа противоионов. На примере сильноокислотного катионообменника показано соответствие расчетных и экспериментальных величин для катионов щелочных металлов и аммония.

*Ключевые слова:* ионный обмен, инверсия селективности, константа обмена, сорбционный потенциал, гидратация иона

**DOI:** 10.31857/S0044453722110085

Теория ионного обмена в литературе представлена двумя физически эквивалентными концепциями: термодинамической и молекулярно-статистической. Попытка ограничиться термодинамическим формализмом вносит в теорию неоправданно много предположений и подгоночных параметров. Так, изначально простая модель Грегора [1], объясняющая влияние гидратации на селективность ионного обмена и описывающая влияние осмотического давления внутри полимера на сорбцию гидратированных ионов, постепенно обросла поправками, связанными с неидеальностью полимеров, растворов и, в целом, с несовершенством принятой концепции [2]. Мостик, перебрасываемый статистической физикой от свойств микроскопических систем к макроскопическим величинам, позволяет связать химические процессы с фундаментальными характеристиками взаимодействующих веществ. Например, модель Райса и Гарриса [3] объясняет набухание полимера электростатическими силами отталкивания между функциональными группами (ФГ), а степень набухания связывается с

эффективностью экранирования их зарядов противоионами, т.е. явление набухания ими рассматривается не как причина, а как следствие процессов, приводящих к селективности. Развитие вычислительной техники усиливает молекулярно-статистический подход новыми инструментами — программами по молекулярному моделированию [4, 5]. Однако, будучи недостаточно точными при описании межмолекулярных сил и избыточно жестко привязанными к предполагаемому паттерну взаимодействия при равновесии, эти инструменты могут приводить к принципиальным ошибкам. Так, в работе В.С. Солдатова с соавт. [4] рассматривалось состояние гидратной оболочки ионов в процессе ионного обмена, где для обоснования выбранных параметров использовались паттерны многочастичной модели, строение которых не представляется однозначным и убедительным. В частности, приведенные там гидратные числа не соответствуют известным свойствам ионов по лиофильности. Возникает вопрос: возможно ли описание равновесия аморфной ионообменной системы в рамках молекулярно-стати-

стического метода без конкретизации паттерна многочастичной системы, ведь в результатах, важных для термодинамики, этой информации нет и не может быть? Актуальность этой проблемы побудила автора к настоящему исследованию.

Теоретический анализ, данный в предыдущей статье автора [6], исходит из природы взаимодействия одной ФГ ионообменника с противоионом. Энергия взаимодействия содержит три основных вклада – за счет сил Кулона, Ван-дер-Ваальса и водородных связей:

$$U = U_C + \Delta W + \Delta H. \quad (1)$$

Кулоновское взаимодействие противоиона с ФГ аппроксимируется формулой

$$U_C = zU_0(1 - \delta_C). \quad (2)$$

В выражении (2) присутствует постоянный член (стандартный потенциал)

$$U_0 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_R + a} \quad (3)$$

и малый параметр

$$\delta_C = \frac{r_I - a}{r_R + a}, \quad (4)$$

где  $\epsilon_0$  – константа вакуума,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $e$  – элементарный заряд;  $r_R$  – радиус фиксированного иона;  $r_I$  – радиус противоиона;  $a$  – пробная величина, удовлетворяющая условию:  $r_I - a \ll r_R + a$ .

Второй член в (1) – часть энергии дегидратации иона в процессе сорбции, приходящейся на 1 ФГ:

$$\Delta W = \frac{a_w}{z} n, \quad (5)$$

где  $a_w$  – энергия взаимодействия иона с молекулой воды первого гидратного слоя;  $n$  – число молекул первого гидратного слоя, эквивалентное массе воды, теряемой гидратной оболочкой при сорбции иона (так называемый “гидратный дефект”). Относительный вклад дипольных взаимодействий в энергию сорбции иона, приходящийся на 1 молекулу гидратной воды, оценивается как малая величина

$$\frac{\Delta W}{n|U_C|} \approx \frac{\mu_w}{zed_w} = \frac{0.142}{z} \ll 1, \quad (6)$$

где  $\mu_w = 1.85 \text{ D}$  – дипольный момент молекулы воды,  $d_w = 2.7 \text{ \AA}$  – ее эффективный диаметр.

Третий член, отражающий участие Н-связей, проявляется в случае гидрофобного сорбата, вытесняемого в менее плотную по Н-связям среду внутри полимерной фазы. Этот слабый побочный процесс относится к необменной сорбции и не включен в модель ( $\Delta H \approx 0$ ).

Таким образом, в работе [6] предложено математически удобное линейное приближение – так называемая *каноническая форма энергии*, куда входит заряд противоиона  $z$ , стандартный потенциал ионита  $U_0$  и малый параметр  $\delta$ , зависящий от размеров ионов и эффектов гидратации:

$$U = zU_0(1 - \delta). \quad (7)$$

В термодинамической теории Грегора величина энергии (1) в пренебрежении тепловыми эффектами обусловлена работой осмотических сил. Приводились экспериментальные зависимости в рамках такой интерпретации [7]. Мы покажем, что наша модель со своих позиций приводит к тем же результатам и дает вывод эмпирических коэффициентов. Цель данной работы – применение развиваемого подхода для описания главной характеристики равновесия – константы ионного обмена, для чего детализируются вклады электростатики и гидратации в малый параметр канонической формы.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### Селективность ионного обмена

Величина кулоновского вклада в энергию сорбции содержит малый параметр, который зависит от размеров противоионов. Помимо него имеет место вклад слабого эффекта различия в гидратации противоионов в фазах раствора и сорбента. Выражая прирост энергии в процессе сорбции – десорбции через разность малых параметров канонической формы  $\delta_1 - \delta_2 = -AU_0 \frac{r_1 - r_2}{d_w}$ , мы избав-

ляемся от пробной величины, введенной в (3).

Коэффициент  $A = 4\pi\epsilon_0\epsilon d_w e^{-2} = 0.0525$  моль/кДж содержит эффективную диэлектрическую константу  $\epsilon = 27$ , которая была определена в [6] для взаимодействия ионов, разделенных одной молекулой воды. Там же по экспериментальным материалам работы [5] были найдены стандартные потенциалы для ионитов, содержащих сульфогруппы (СГ) и четвертичные аммониевые основания (ЧАО), – соответственно 7.6 и 5.4 кДж/моль. Иониты с такими группами называют “сильными” (соответственно: сильнокислотными катионитами и высокоосновными анионитами), отмечая их способность быть хорошо диссоциирующими кислотами (катионит в Н-форме) и основаниями (анионит в ОН-форме). Это свойство обеспечивается относительно небольшими стандартными потенциалами. Соответственно, термин “слабый ионит” подразумевает ионит с большим стандартным потенциалом и связанной с этим слабой диссоциацией кислотных и основных групп.

Учитывая энергии дегидратации противоионов в соответствии с (1), (5), (6) в малом парамет-

ре уравнения (7), выразим логарифм константы обмена:

$$\ln K_{12} = -\frac{\Delta U_{12}}{RT} \approx \frac{|U_0|}{RT} \times \left[ A|U_0| \frac{r_1 - r_2}{d_w} + 0.142 \left( \frac{n_1}{z_1} - \frac{n_2}{z_2} \right) \right], \quad (8)$$

где  $K_{12}$  – константа реакции замены в фазе иона “1” ионом “2”.

Подстановка потенциалов сильных ионитов в уравнение (8) дает соответствующие выражения для констант обмена при нормальных условиях:

$$\text{СГ: } \ln K_{12} = 3.13 \left[ 0.4 \frac{r_1 - r_2}{d_w} + 0.142 \left( \frac{n_1}{z_1} - \frac{n_2}{z_2} \right) \right], \quad (9)$$

$$\text{ЧАО: } \ln K_{12} = 2.19 \left[ 0.28 \frac{r_1 - r_2}{d_w} + 0.142 \left( \frac{n_1}{z_1} - \frac{n_2}{z_2} \right) \right]. \quad (10)$$

Получили, что константа обмена явным образом связана с разностью размеров противоионов и разностью их удельных, т.е. приходящихся на единственный заряд, гидратных дефектов. Качественный вывод из уравнения (8): ион “2” сорбируется сильнее, чем “1”, если квадратная скобка положительна, в частности, всегда, когда и размер иона “2”, и его гидратный дефект меньше, чем у иона “1”.

В случае противоположных по знаку факторов возможна инверсия селективности. Обращение селективности ионитов подробно изучалось в работах Эйзенмана и др. [8, 9]. Тенденция к обращению селективности при росте абсолютной величины потенциала ФГ имеет общий характер, что отражено на рис. 1, где показаны линии инверсии селективности (подчиняющиеся уравнению  $\ln K_{12} = 0$ ), построенные для сильных ионитов с применением формул (9), (10), и для слабого ионита – формулы (8) с подстановкой  $|U_0| = 20$  кДж/моль.

Для того чтобы точка логарифма константы обмена попала в обозначенный квадрант с положительными полуосями координат, радиус у сорбируемого иона должен быть больше, а удельный гидратный дефект – меньше, чем у десорбируемого иона. Очевидно, что в рассматриваемом случае противоположных по знаку факторов это условие всегда можно выполнить путем соответствующего выбора индексов у пары ионов.

В полном согласии с практическим опытом, рис. 1 показывает, что в ряду “ЧАО – СГ – слабые иониты” влияние фактора гидратации на селективность ионного обмена уменьшается, а влияние размера противоиона растет. Обычным условиям применения ионообменников отвечает по-

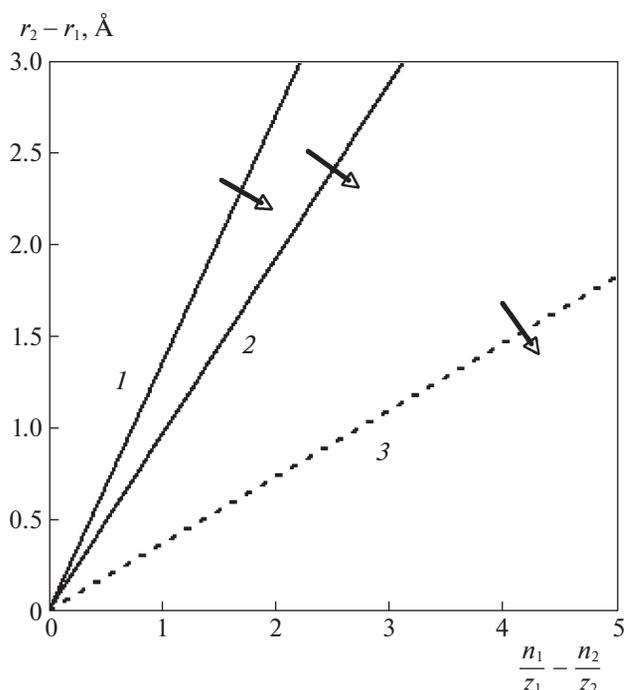


Рис. 1. Линии инверсии селективности,  $\ln K_{12} = 0$ , в координатах основных факторов селективности для различных ионитов: 1 – с группами ЧАО, 2 – СГ, 3 – слабый ионит с потенциалом 20 кДж/моль. На осях графика отложены разности удельных гидратных дефектов (абсцисса) и ионных радиусов (ордината). Стрелками показан переход к положительным логарифмам констант обмена.

ле графика между линиями 2 и 3, где ряды селективности сильных ионитов определяются эффектами гидратации, а слабых ионитов – ионными радиусами. При усилении фактора гидратации (например, повышая степень сшивки полимерной основы ионита) – двигаясь вправо по графику, ряд селективности будет меняться в направлении роста сродства к гидрофобным ионам: лиотропный ряд селективности сильных ионитов будет раздвигаться, а обратный ряд у слабых ионитов будет сжиматься, переходя через точки обращения селективности.

#### Гидратный дефект

Потенциальная энергия взаимодействия заряда с диполем убывает как обратный квадрат расстояния  $\frac{ez\mu}{4\pi\epsilon_0\epsilon} r^{-2}$ , поэтому концентрические мономолекулярные слои, в которых количество диполей пропорционально площади  $4\pi r^2$ , имеют одинаковую величину энергии взаимодействия с зарядом. Пренебрегая слабым взаимодействием диполей между собой, придем к выводу, что энер-

гия всей системы слоев иона пропорциональна толщине гидратной оболочки  $l$ :

$$W_l = \frac{e\mu_w}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} c_w 4\pi r^2 l = \frac{e\mu_w}{\epsilon_0\epsilon} c_w l, \quad (11)$$

где  $W_l$  – энергия гидратной оболочки иона, нормированная на одну ФГ;  $c_w$  – концентрация воды. Выразим толщину оболочки через минимальный радиус иона, не имеющего гидратной оболочки в воде,  $h$ :

$$l = h - r_l. \quad (12)$$

Определим  $n^0$  как число молекул первого гидратного слоя, которое по энергии соответствует всем молекулам оболочки иона в водной фазе (кратко: “эффективное гидратное число”). Запишем аналогично (5):  $W_l \equiv \frac{a_w}{z} n^0$  и выразим согласно (11) и (12) эффективное гидратное число:

$$n^0 = z\nu \frac{h - r_l}{d_w}, \quad (13)$$

где  $\nu$  – максимальная заселенность (емкость) первого гидратного слоя.

В жидкой фазе концентрация молекул воды  $c_{w,L}$  ставит в соответствие гидратному числу объем гидратной оболочки  $n^0/c_{w,L}$ , который, будучи умножен на изменение концентрации воды при переходе через межфазную границу, даст величину гидратного дефекта:

$$n = n^0 \frac{c_{w,L} - c_{w,S}}{c_{w,L}} = \frac{n^0}{\zeta}, \quad (14)$$

где индексы  $L$  и  $S$  обозначают соответственно жидкую и твердую (полимерную) фазы;  $\zeta$  – степень набухания (набухаемость) полимера как отношение равновесного объема полимера, помещенного в воду, к его собственному объему. Нити полимера не содержат воды, что приводит к снижению общей концентрации воды в полимере. Учет объемов набухшего и исходного полимера в балансе по воде дает второе равенство в (14).

Набухаемость ионообменника зависит от его ионной формы. Известны подробные экспериментальные исследования этого эффекта [9, 10].

Объединив (13) и (14), получим формулу для удельного гидратного дефекта, в которую входят характеристики гидратной оболочки иона в водной фазе и набухаемость полимера:

$$\frac{n}{z} = \frac{\nu(h - r_l)}{\zeta d_w}. \quad (15)$$

Параметры гидратной оболочки иона ( $\nu$  и  $h$ ) могут быть найдены из ее геометрической модели.

### Модель первого гидратного слоя иона

При помещении в фазу жидкой воды электрического заряда вокруг него образуется гидратная оболочка – изотропная структура из молекул воды. Из многочисленных исследований в области иолиомики (см., например, [11, 12]) известно, что в зависимости от химической природы заряд обладает свойством либо создавать (“ион типа W”), либо разрушать (“ион типа M”) центральные Н-связи. Учитывая симметрию гидратного слоя, близкую к сферической, представим его строение правильным многогранником, в вершинах которого расположены молекулы воды. Координационное число (КЧ) молекул воды в структуре льда равно 4, однако в аморфной жидкой фазе, оставаясь в среднем примерно тем же, оно варьирует от 3 до 5. По смыслу, степень связанности молекул в гидратной оболочке зависит от химического типа иона: КЧ 3 соответствует типу M, а КЧ 5 – типу W.

Из соображений симметрии ясно, что при катастрофе (неустойчивости) правильной конфигурации, в вершинах которой расположены одинаковые взаимодействующие тела, они перемещаются в центры граней, и исходный многогранник превращается в дуальную конфигурацию с понижением потенциала (см., например, [13]). Такими взаимно дуальными среди Платоновых тел являются две пары: куб и октаэдр, додекаэдр и икосаэдр. Вторая пара многогранников имеет требуемые варианты КЧ. Таким образом, получим, что в зависимости от степени связанности молекул воды между собой емкость гидратного слоя  $\nu$  равна числу вершин правильного додекаэдра, имеющего 20 вершин с КЧ = 3, или двойственного ему правильного икосаэдра, имеющего 12 вершин с КЧ = 5. Обе конфигурации в энергетическом плане представляют собой стационарные состояния с почти одинаковым потенциалом для молекулы воды. Согласно закону Больцмана, связывающему заселенность уровня с его потенциальной энергией и температурой, разность уровней у конфигураций равна  $kT \left| \ln \frac{\nu_2}{\nu_1} \right| = kT \ln \frac{5}{3} \approx 0.5kT$ , что на порядок меньше энергии межмолекулярного взаимодействия в жидкой воде.

Если исходить из постулата структурной химии, что вся актуальная энергия фигуры содержится в ее связях, то для уравнивания потенциальной энергии, приходящейся на молекулу гидратного слоя, требуется, чтобы пять связей икосаэдра имели энергию трех связей додекаэдра. Это возможно, так как энергия точечных диполей в поле заряда обратно пропорциональна квадрату расстояния. В таком случае конфигурация с КЧ = 5 должна иметь более длинные стороны, чем конфигурация с КЧ = 3: квадраты межмолекулярных расстояний должны относиться как 5 к 3. В процессе разнесения соседних молекул, находя-

щихся в плотной среде, появляется свобода поворота молекулы в энергетически правильное положение, поэтому в случае более длинных связей расположение молекул воды таково, что в соответствии с природой водородных связей на отрезке между соседними атомами кислорода находится атом водорода. Расстояние, влияющее на энергию межмолекулярного взаимодействия, равно длине Н-связи между водородом и кислородом соседних молекул. В работах [14, 15] показано, что энергия Н-связи на границе области ее существования тоже подчиняется закону обратных квадратов. Следовательно, при равенстве потенциалов указанных вариантов конфигурации первого гидратного слоя должно выполняться следующее соотношение между длинами ребер:

$$\left(\frac{x}{y-0.96}\right)^2 = \chi \cong \frac{3}{5}, \quad (16)$$

где  $x$  и  $y$  — длины (в Å) сторон додекаэдра и икосаэдра, соответственно (использована длина ковалентной связи ОН: 0.96 Å).

На самом деле, как отмечалось, абсолютная величина потенциальной энергии молекулы гидратного слоя в конфигурации додекаэдра больше, чем у молекулы икосаэдра, — в силу распределения воды между этими конфигурациями с коэффициентом 20/12. Сделав поправку на больцмановский фактор, получим оценку для относительной разности потенциальных энергий молекулы воды в разных конфигурациях:

$\delta \cong \frac{\Delta E}{E} = \frac{kT}{E} \ln \frac{5}{3} \approx 0.085$ , куда подставлены величины нормальной температуры и энергии одной Н-связи воды. Соответственно, должна быть исправлена величина  $\chi$ :  $\chi = \frac{(3/2)E + \delta E}{(5/2)E} = \frac{3 + 2\delta}{5} = 0.634$ . Итак, вместо (16) запишем:

$$\left(\frac{x}{y-0.96}\right)^2 = 0.634. \quad (16')$$

С другой стороны, равенство химических потенциалов конфигураций означает, что в поле иона энергия диполя в вершине додекаэдра равна сумме электростатической энергии молекулы воды в более удаленной вершине икосаэдра и ее Н-связи с ионом, т.е. структура оболочки в виде додекаэдра может быть получена из икосаэдра путем разрушения Н-связей. Как уже отмечалось, при потере устойчивости правильной конфигурации происходит образование дуальной структуры. Это означает, что искомым додекаэдром получается при перемещении молекул воды из вершин в центры граней икосаэдра (рис. 2).

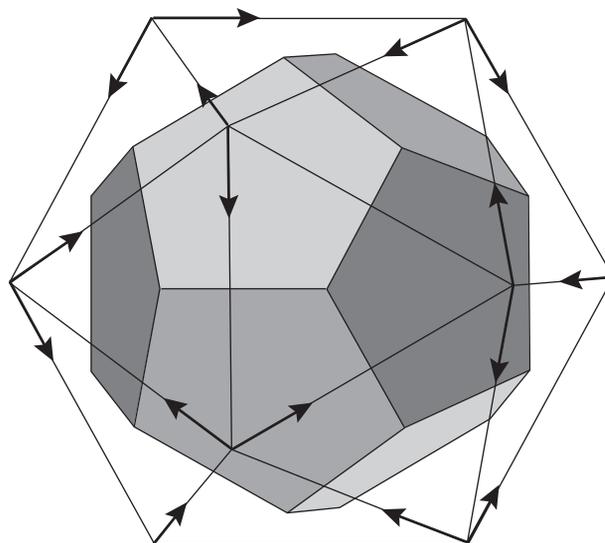


Рис. 2. Геометрическая модель первого гидратного слоя иона: правильный икосаэдр — для водоподобных (aquagenic) ионов типа W, вписанный в него правильный додекаэдр — для металлоподобных (metallogenic) ионов типа M. В вершинах расположены атомы кислорода. Концы стрелок обозначают вариант расположения атомов водорода.

Таким образом, имеем условие для двух возможных конфигураций первого гидратного слоя: радиус вписанной сферы у икосаэдрической формы должен быть равен радиусу описанной сферы у додекаэдрической формы:

$$R'_s = r_s \cong \kappa R_s. \quad (17)$$

Здесь введены обозначения:  $\kappa \cong \frac{r_s}{R_s} = \frac{r'_s}{R'_s} = 0.795$ ;

$r_s, R_s$  — радиусы вписанной и описанной сфер у икосаэдра ( $R_s = 0.9510y$ ;  $r_s = 0.7557y$ );  $r'_s, R'_s$  — радиусы вписанной и описанной сфер у додекаэдра ( $R'_s = 1.401x$ ,  $r'_s = 1.114x$ ). Согласно (17), получим:  $x = 0.5394y$ . После подстановки в (16') это соотношение позволяет определить стороны многогранников:  $y = \frac{0.96\sqrt{\chi}}{\sqrt{\chi} - 0.5394} = 2.98 \text{ Å}$ ,  $x = 1.60 \text{ Å}$ .

Заметим, что, в полном соответствии с предположением о характере связи в икосаэдре, его сторона на равна расстоянию между кислородами в димере воды. Расстояние  $x$  между атомами кислорода в додекаэдрической форме соответствует сильно сжатому состоянию, однако оно существенно превышает длину ковалентной пероксидной связи (1.47 Å). Полученные оценки качественно согласуются с результатами работы [12].

Максимальный радиус сферического иона, который может быть помещен в многогранник, моделирующий первый гидратный слой, равен

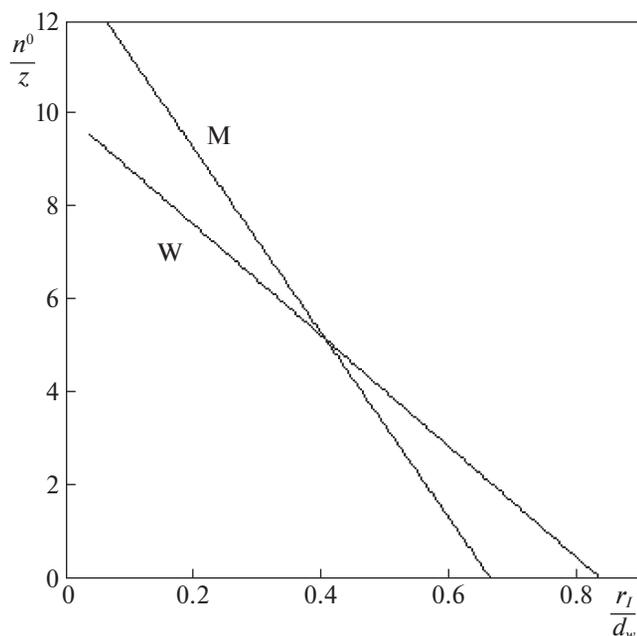


Рис. 3. Зависимости нормированного на единичный заряд гидратного числа от отношения ионного радиуса к диаметру молекулы воды для вариантов М и W.

радиусу вписанной сферы. Ион такого размера лишен гидратной воды из-за отсутствия места. Следовательно, минимальный размер негидратированного иона ( $h$ ), служащий параметром уравнения (13), равен радиусу вписанной сферы. Радиусы вписанных сфер многогранников равны:  $h_M = r'_s = 1.79 \text{ \AA}$ ,  $h_W = r_s = 2.25 \text{ \AA}$ , т.е.

$$\frac{h}{d_w} = \begin{cases} 0.663, & \text{“M”}, \\ 0.833, & \text{“W”}. \end{cases} \quad (18)$$

Эти величины можно представить как  $h_M = h_W \kappa = 1.048 \kappa^2 d_w$ . Наша модель допускает вариацию численного коэффициента (1.048 для н.у.) в довольно узких пределах (1.02–1.06) – между точками плавления и кипения воды.

Подстановка параметров додекаэдрической и икосаэдрической конфигураций в формулу (13) приводит к выражениям для вариантов удельной заселенности гидратной оболочки:

$$\frac{n^0}{z} = \begin{cases} 20 \left( 0.663 - \frac{r_l}{d_w} \right), & \text{“M”}, \\ 12 \left( 0.833 - \frac{r_l}{d_w} \right), & \text{“W”}. \end{cases} \quad (19)$$

Графики функций (19) приведены на рис. 3. Точка пересечения графиков имеет координаты (0.408, 5.1), так что, согласно модели, в гидратной оболочке  $z$ -зарядного иона радиусом 1.1  $\text{\AA}$  нахо-

дится  $\sim 5z$  молекул вне зависимости от того, к какому типу ион относится.

Полученные выражения подтверждают принятые представления о зависимости степени гидратации от ионного радиуса, что выгодно отличается представленную модель от результатов расчетов на основе молекулярного моделирования в работе [4], где такой закономерности не просматривается.

Комбинируя выражения (15) и (19), получим для гидратного дефекта противоионов:

типа М –

$$\frac{n}{z} = \frac{20}{\zeta} \left( 0.663 - \frac{r_l}{d_w} \right), \quad (20)$$

типа W –

$$\frac{n}{z} = \frac{12}{\zeta} \left( 0.833 - \frac{r_l}{d_w} \right). \quad (21)$$

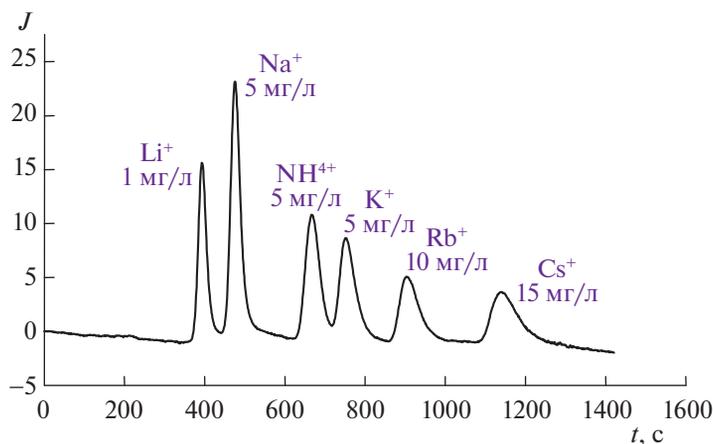
Таким образом, гидратный дефект в рамках рассмотренной модели зависит от степени набухания сорбента, заряда, радиуса и химического типа противоиона и не зависит от природы ФГ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Интерпретация экспериментов по зависимости осмотического давления от набухания ионита

Бойд и Солдано экспериментально обнаружили, что осмотическое давление в ионите  $\pi$  линейно связано с увеличением объема ионита, помещенного во влажную среду [7, 16]. Ими были получены эмпирические линейные зависимости для эквивалентного объема ионита  $V_e(\pi)$  в случаях сильнокислотного катионита (угловой коэффициент зависимости  $0.807 \text{ мл атм}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ ) и высокоосновного анионита (угловой коэффициент  $1.17 \text{ мл атм}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ ). В полном соответствии с теорией Грегора, на характер зависимостей никак не влияла природа противоионов.

Покажем, что *те же выводы следуют и из нашей модели*. Заметим, что объем вытесняемой гидратной воды, приходящийся на единичный заряд, участвует во втором слагаемом уравнения (8). Взяв частную производную энергии по этому параметру, получим  $0.142|U_0|$ . Согласно модели Грегора, эта величина, умноженная на концентрацию воды, соответствует приросту осмотического давления  $\Delta\pi$ . Концентрация воды в ионите, помещенном во влажную среду, пропорциональна приращению эквивалентного объема ионита  $V_e$  за счет набухания. В результате получаем, что отношение угловых коэффициентов линейных зависимостей  $V_e(\pi)$  должно быть равно обратному отношению стандартных потенциалов, умноженных на отношение коэффициентов набухаемости



**Рис. 4.** Хроматограмма смеси катионов щелочных металлов и аммония [15]. Условия эксперимента: ионный хроматограф ЦВЕТ-3007 (ДОКБА, Россия), в составе которого: разделяющая колонка  $4.6 \times 150$  мм NACATEX 15 мкм; подавительная колонка  $6 \times 200$  мм DOWEX 2  $\times$  10, 70 мкм (ОН-форма); кондуктометрический детектор. Элюент: 2.5 мМ  $\text{HNO}_3$ , скорость потока 1.5 мл/мин. Объем пробы 30 мкл.

ионитов. Различием коэффициентов набухаемости у участвовавших в экспериментах полистирольных ионитов с почти одинаковой сшивкой (6 и 8%) можно пренебречь, поэтому отношение произведений эмпирических коэффициентов на стандартные потенциалы ионитов с хорошей точностью равно 1:  $\frac{0.807 \times 7.6(SG)}{1.17 \times 5.4(QAB)} = 0.971$ .

*Константы ионного обмена: хроматографический эксперимент и априорный расчет*

Рассмотрим пример ионного обмена катионов щелочных металлов, аммония и водорода на разделяющем сорбенте NACATEX с селективностью сильнокислотного катионита КУ-2 $\times$ 8 [17]. Сорбент приготовлен по принципу “гость–хозяин”. В качестве “хозяина” использовался макропористый сильносшитый полистирольный анионообменник, а в качестве “гостя”, помещаемого в поры “хозяина”, — субмикронные частицы сильнокислотного катионита КУ-2 $\times$ 8. Элюентом служил раствор кислоты, и катионообменник постоянно находился в Н-форме со степенью набухания  $\zeta = 2$ .

В результате разделения методом ионной хроматографии смеси катионов получили хроматограмму (рис. 4), из которой по временам удерживания ионов  $t_i$  и мертвому времени  $t_0 = 90$  с были найдены коэффициенты селективности по формуле:  $k_{Hi} = \frac{t_i - t_0}{t_H - t_0}$ , где  $t_H = 445$  с — время удерживания иона водорода, найденное как подгоночный параметр.

Расчет констант обмена однозарядных катионов на КУ-2 $\times$ 8 проводили в соответствии с формулами (9), (14) при набухаемости  $\zeta = 2$ :

$$\ln K_{12} = 3.13 \left[ 0.4 \frac{r_1 - r_2}{d_w} + 0.071(n_1^0 - n_2^0) \right]. \quad (22)$$

В условиях аналитической высокоэффективной хроматографии коэффициенты селективности должны быть равны константам обмена для тех же пар ионов. В табл. 1 даны результаты расчета по уравнению (22) катионного обмена щелочных металлов и аммония на водород. Данные по ионным радиусам взяты из [18, 19], а гидратные числа предполагали целыми.

Результаты теоретического расчета констант обмена катионов для КУ-2 $\times$ 8 находятся в удовлетворительном согласии с коэффициентами селективности, найденными из приведенного эксперимента по ионной хроматографии.

В качестве гидратных чисел ионов брали целые числа, наиболее близкие к величинам, рассчитанным по формулам (19) в соответствии с ионными радиусами и типом ионов. На рис. 5 наглядно показано соответствие целых чисел, примененных в табл. 1 при расчете констант обмена, теоретическим графикам для гидратных чисел металлоподобных и водородных ионов.

Концепция, заложенная в описание гидратной оболочки ионов, опирается на свойства кулоновского поля иона, характеристики молекул воды по дипольным моментам и водородным связям, свойства симметрии плотной гидратной оболочки. Результаты в виде зависимостей эффективных гидратных чисел от ионного радиуса и способности иона к образованию водородных связей получены здесь впервые. Они не нарушают сло-

**Таблица 1.** Сравнение результатов теоретического расчета по формуле (22) и данных хроматографического эксперимента [17] по константам обмена катионов щелочных металлов и аммония на ион водорода для сульфокатионита КУ-2×8

Катион (тип иона)	Теоретический расчет			Эксперимент [17]	
	$r, \text{Å}$ [18, 19]	$n^0$	$\ln K_{12}$	$t_i$ ( $t'_i = t_i - t_0$ ), с	$k_{Hi} = t'_i/t_H$
H <sup>+</sup> (W)	0.37	8	1	445 (355*)	1
Li <sup>+</sup> (M)	0.76	8	0.84	390 (300)	0.84
Na <sup>+</sup> (M)	1.02	6	1.15	480 (390)	1.10
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (W)	1.40	4	1.51	660 (570)	1.60
K <sup>+</sup> (M)	1.38	3	1.90	750 (660)	1.86
Rb <sup>+</sup> (M)	1.52	2	2.23	900 (810)	2.28
Cs <sup>+</sup> (M)	1.67	1	2.59	1140 (1050)	2.96

Обозначения:  $r$  – радиус,  $t_i$  – время удерживания,  $k_{Hi} = t'_i/t_H$  – коэффициент селективности.

\* Подгоночный параметр.

жившихся эмпирических представлений о явлении гидратации. Удовлетворительное соответствие параметров ионов закономерностям для эффективного гидратного числа, выраженным в формулах (19), указывает на универсальность развиваемого подхода, согласно которому, для расчета констант обмена требуется всего две характеристики для ионита и по три – для противоионов:

потенциал ФГ, степень набухания смолы в стандартной форме, заряды, ионные радиусы и химический тип противоионов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, данное теоретическое исследование показало, что:

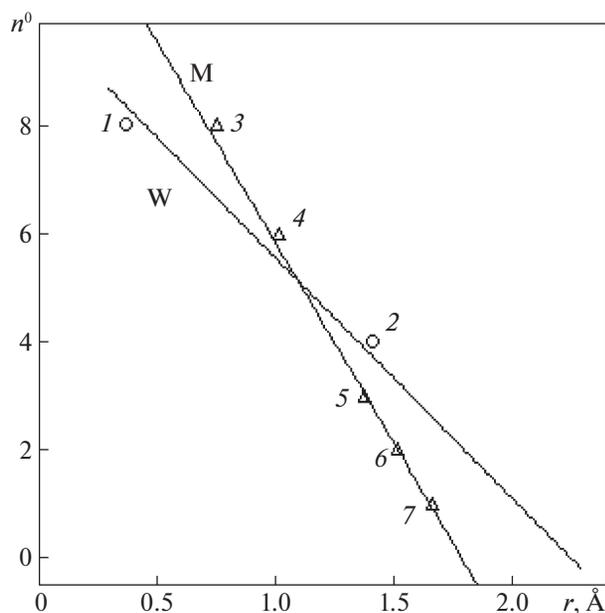
– селективность ионного обмена определяется суммой электростатических и сольватационных эффектов. Выведено уравнение (8) для константы обмена, с помощью которого объяснены основные эффекты селективности для сильных и слабых ионитов;

– эффект гидратации в виде удельного гидратного дефекта выражен через набухаемость полимера и характеристики гидратной оболочки иона в водной фазе с учетом характера электростатического поля;

– предложенная геометрическая модель первого гидратного слоя иона связывает природу и размеры ионов с эффективным гидратным числом неэмпирическими соотношениями, что согласуется с существующими представлениями о гидратации ионов и имеет универсальный характер;

– развиваемая теория оказалась способной к объяснению и количественной оценке результатов важных экспериментов в области ионного обмена;

– для применения развиваемой теории требуются следующие параметры: потенциал ФГ (его определению посвящена предыдущая статья [6]), степень набухания смолы; заряды, ионные радиусы, химический тип противоионов.



**Рис. 5.** Теоретические зависимости (19) гидратных чисел от ионных радиусов для химических ионов двух типов: W – водоподобных; M – металлоподобных (сплошные линии). Точками представлены значения гидратного числа ионов, взятые из табл. 1: 1 – протон, 2 – аммоний, 3 – литий, 4 – натрий, 5 – калий, 6 – рубидий, 7 – цезий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gregor H.P., Bregman J.I.* // J. Colloid Sci. 1951. V. 6. P. 323.
2. *Marinsky J.A.* Interpretation of Ion-Exchange Phenomena. In: Ion Exchange: A Series of Advances / Ed. by J.A. Marinsky. N.Y.: Buffalo, 1966. V. 1. 423 p. Ch. 1.
3. *Harris F.E., Rice S.A.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1258.
4. *Soldatov V.S., Kosandrovich E.G., Bezyazychnaya T.V.* // React. Funct. Polym. 2018. V. 131. P. 219. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.07.010>
5. *Шапошник В.А.* // Сорбц. хроматогр. процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 48. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2379>
6. *Долгоносков А.М.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. <https://doi.org/10.31857/S0044453722100089>
7. *Helffferich F.* Ion Exchange. N.Y.: McGraw-Hill, 1962. 624 p.
8. *Eisenman G.* // Biophys. J., Suppl. 1962. V. 2. № 2. P. 259. [https://doi.org/10.1016%2Fs0006-3495\(62\)86959-8](https://doi.org/10.1016%2Fs0006-3495(62)86959-8)
9. Ion Exchange: A Series of Advances / Ed. by J.A. Marinsky. N.Y.: Buffalo, 1966. V. 1. 423 p.
10. *Токмачев М.Г., Феранонтов Н.Б., Аганов И.О., Троболев Х.Т.* // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. № 1. С. 96. <https://doi.org/10.7868/S0023291218010111>
11. *Smith J.D., Saykally R.J., Geissler P.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 45. P. 13847. <https://doi.org/10.1021/ja071933z>
12. *Mancinelli R., Botti A., Bruni F. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 2959. <https://doi.org/10.1039/B701855J>
13. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford, UK: Oxford University Press, 1990. 438 p.
14. *Долгоносков А.М.* // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 11. С. 1765. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id46400](https://doi.org/10.26902/JSC_id46400)
15. *Долгоносков А.М.* // Там же. 2020. Т. 61. № 7. С. 1107. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id58720](https://doi.org/10.26902/JSC_id58720)
16. *Boyd G.E., Soldano B.A.* // Z. Elektrochem. 1953. V. 57. P. 162.
17. *Долгоносков А.М., Колотилина Н.К., Ядыков М.С., Бурмистров А.А.* // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 5. С. 490. <https://doi.org/10.7868/S0044450213050083>
18. *Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edition, New York: McGraw-Hill Inc., 1999.
19. *Sidey V.* // Acta Cryst. 2016. V. B72. P. 626. <https://doi.org/10.1107/S2052520616008064>

---

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

---

УДК 537.52+54.055+544.72

**АДСОРБЦИЯ ИОНОВ  $\text{Cu}^{2+}$  И  $\text{Zn}^{2+}$  НА ОКСИДАХ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНЫМ И ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**© 2022 г. А. В. Евдокимова<sup>а</sup>, А. В. Агафонов<sup>а</sup>, Н. А. Сироткин<sup>а</sup>, А. В. Хлюстова<sup>а,\*</sup><sup>а</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

\*e-mail: kav@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 15.04.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Получены наноструктуры оксидов железа методом химического соосаждения и с использованием низкотемпературной подводной плазмы. Показано, что химический метод дает смесь  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с удельной поверхностью  $33.66 \text{ м}^2/\text{г}$ ; образцы, получаемые плазменно-растворным методом, представляют собой пористые порошки состоящие из смеси Fe, FeO,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Изучен процесс адсорбции ионов меди и цинка из растворов их смеси и определены количественные характеристики. Методом индикаторов Гаммета выявлено распределение кислотно-основных центров в зависимости от метода синтеза. Показано, что метод получения наноструктур влияет на селективность адсорбции по отношению к  $\text{Cu}^{2+}$  или к  $\text{Zn}^{2+}$ .

*Ключевые слова:* оксиды железа, низкотемпературная подводная плазма, свойства поверхности, адсорбция, ионы металлов

DOI: 10.31857/S0044453722110097

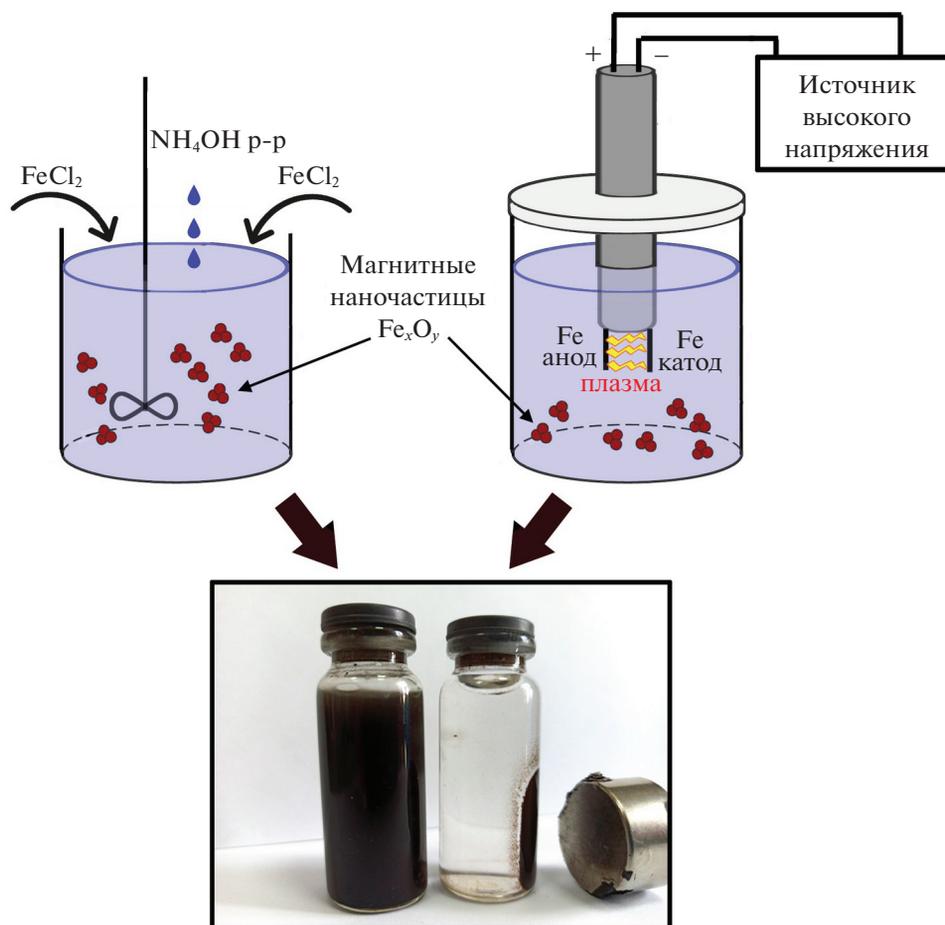
Наноструктурированные оксиды железа представляют интерес благодаря широкому использованию в качестве сорбентов, катализаторов, препаратов биомедицинского назначения [1–5]. Свойства синтезируемых структур, в особенности наноструктур, определяются методами получения. В последнее время прослеживается тенденция перехода от традиционных химических (препаративных) методов к подходам с минимальным использованием химических реагентов или совсем без них, например, механохимическая активация, дуговой разряд, лазерная абляция, низкотемпературная плазма в контакте с водой [6–10]. В работе [8] получали оксиды железа механохимическим способом из железного порошка в присутствии воды, в качестве окислителя. Фазовый состав получаемых оксидных порошков зависит от условий обработки. Плазмохимический синтез в условиях дугового разряда при пониженном давлении позволяет получить порошки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а при комбинировании плазмы с водой формируется смесь оксидов (FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [9, 10].

Наноструктурированные оксиды железа активно рассматриваются в процессах сорбционной очистки от ионов тяжелых металлов. Наибольший интерес представляют частицы с магнитными свойствами, которые облегчают процедуру извлечения сорбентов после использо-

вания. Для повышения сорбционной емкости их модифицируют полимерами, органическими кислотами и ионами металлов [11–13]. Сорбционная емкость по отношению к определенному катиону может быть различна. Так, было установлено, что сродство оксида железа(III) к ионам свинца(II) выше, чем к ионам кадмия(II) [3, 14]. Это может быть вызвано поверхностными характеристиками адсорбентов, кислотностью, природой и количеством активных центров, которые формируются в процессе синтеза. Цель данной работы – выяснение роли метода синтеза наноструктурированных оксидов железа (магнетита) в адсорбционных свойствах. В качестве методов сравнения использовались метод химического соосаждения и низкотемпературная плазма, возбуждаемая между двумя металлическими электродами в объеме воды.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ***Материалы*

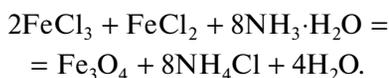
Использовали следующие химические реагенты: железа(III) хлорид гексагидрат, железа (II) хлорид тетрагидрат, (Sigma-Aldrich), аммиак водный, сульфат меди и сульфат цинка (Химмед, Россия). Железные проволоки с диаметром 1 мм использовали в качестве металлических электродов (Tangda, China).



**Рис. 1.** Схема методов синтеза оксидов железа с использованием химического соосаждения и низкотемпературной подводной плазмы.

#### Методы синтеза

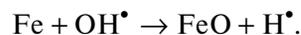
Наночастицы оксидов железа получали двумя методами: химического соосаждения из смешанного раствора солей двух- и трехвалентного железа. Методика – стандартный метод синтеза, основанный на реакции Эльмора [15]:



0.366 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 0.134 г  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяли в 100 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. Мольное соотношение  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$  составляло 1 : 2. К полученному водному раствору по каплям добавляли 10 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  при интенсивном перемешивании в течение 15 мин. Полученные частицы многократно промывали дистиллированной водой.

Второй метод заключался в использовании подводной импульсной плазмы, возбуждаемой в объеме воды между двумя Fe-электродами [16]. Ток плазмы составлял 0.25 А. При приложении внешнего напряжения на электроды в растворе

между электродами возникает парогазовый пузырь (Джоулев нагрев), в котором возникает зона плазмы. Схлопывание плазменного пузыря приводит к активации раствора, образованию химически активных частиц (атомов, радикалов). В месте контакта зоны плазмы материал электродов распыляется, и частицы распыленного металла поступают в объем активированного раствора и в зону плазмы. Процесс окисления может протекать как в зоне плазмы, так и в жидкой фазе, где основным окислительным агентом является  $\text{OH}^\bullet$  радикал:



Схематично методы синтеза представлены на рис. 1.

#### Методы анализа

Исследование фазового состава и структуры получаемых порошков проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре D2 PHASER

(Brucker, Германия,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Морфологию поверхности порошков изучали сканирующей электронной микроскопией (микроскоп Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия)). Площадь поверхности определяли с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по адсорбции–десорбции молекулярного азота при 77 К с использованием автоматического анализатора удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200e (Quantachrome, США). Эффективный размер частиц и дзета-потенциал в суспензиях определяли методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

Исследование сорбционных свойств получаемых образцов по отношению к ионам меди и цинка проводили на модельных растворах, приготовленных из сульфатов меди и цинка (бинарная система). Адсорбционную способность исследовали статическим методом неизменных навесок (0.06 г) и переменных концентраций (10–100 мг/л). Выбор данных значений концентраций обусловлен значениями максимального содержания данных ионов в сточных водах [17]. Концентрации ионов в растворах определяли согласно стандартным методикам [18]. Объем исследуемых растворов составлял 100 мл. Сорбционную емкость определяли по формуле:

$$Q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m_c}, \quad (1)$$

где  $C_p$  и  $C_0$  – равновесная и исходная концентрации ионов металлов в растворе, мг/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m_c$  – масса сорбента, г.

Кислотно-основные свойства поверхности синтезированных адсорбентов изучали индикаторным методом Гаммета [19]. Интенсивность окраски регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ “Спектр”, Россия).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные анализа динамического рассеяния света дисперсных растворов непосредственно после синтеза показали, что плазменный синтез позволяет получить частицы размером 110 нм ( $\zeta = 37.5$  мВ), в то время как размер частиц после химического метода составляет 300–800 нм ( $\zeta = 20.6$  мВ). Эксперименты, проведенные с использованием стабилизаторов (лимонная кислота, глюкоза), показали, что в случае химического соосаждения метода размер частиц уменьшается до 193–198 нм, а в условиях подводной плазмы размер частиц увеличивается до 520–580 нм. В этом случае введение стабилизатора приводит либо к формированию агрегатов, либо частица оброста оболочкой стабилизатора.

**Таблица 1.** Удельные поверхности, объем и диаметр пор синтезированных порошков

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ВН}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$
$\text{Fe}_x\text{O}_y$	33.66	22.75	0.076	3.17
$\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{п})$	12.18	29.95	0.077	4.02

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии синтезированных образцов. Анализ морфологии поверхности показывает, что образцы имеют вид отдельных кристаллов, со средними размерами 40–65 нм (химический синтез) и 50–80 нм (плазма). Размеры частиц, полученных при обработке СЭМ-изображений и методом динамического рассеяния света, сильно различаются. Это может объясняться тем, что метод динамического рассеяния света определяет размер частиц на основании гидродинамического радиуса частицы, который зависит от вязкости среды (сольватной оболочки).

Рентгенофазовый анализ показал, что образец, синтезированный методом соосаждения, содержит смесь магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (рис. 3). Действие подводной плазмы приводит к тому, что полученный образец (2) содержит фазы, относящиеся к Fe, FeO,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Присутствие в образце железа с разными степенями окисления можно объяснить либо различными временами контакта с зоной плазмы, либо протеканием конкурирующих процессов восстановления с участием атомов водорода ( $\text{H}\cdot$ ) и гидратированных электронов (в жидкой фазе). Добавка стабилизаторов (лимонная кислота или глюкоза) не влияет на фазовый состав порошков. Анализ опубликованных данных показывает, что любой метод дает смесь магнетита с другими оксидами железа [2, 6, 9, 10].

Значения удельных поверхностей синтезированных порошков, полученных согласно методам БЭТ и БДХ (Баррет–Джойнер–Халенда) представлены в табл. 1. Различие в значениях удельных поверхностей, оцененных по моделям БЭТ и БДХ, показывает, что образцы пористые. Как видно, метод синтеза оказывает влияние на текстурные характеристики синтезированных образцов. Химический метод позволяет получить образцы с большей удельной поверхностью, в то время как плазменный синтез дает более пористый материал.

Адсорбцию проводили из растворов смеси солей, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  для выяснения закономерностей и описания механизма адсорбции. Для количественного описания равновесия адсорбции использовали модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Значения параметров моделей представлены в табл. 2. Для магнетита, синтези-

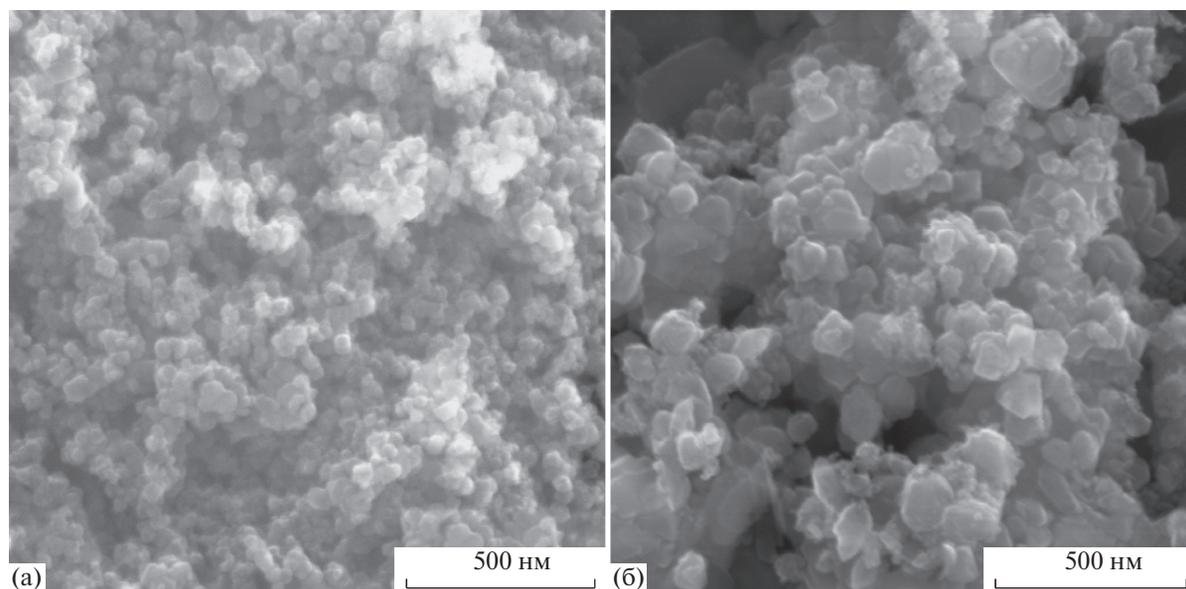


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии образцов, синтезированных химическим соосаждением (а) и подводной плазмой (б).

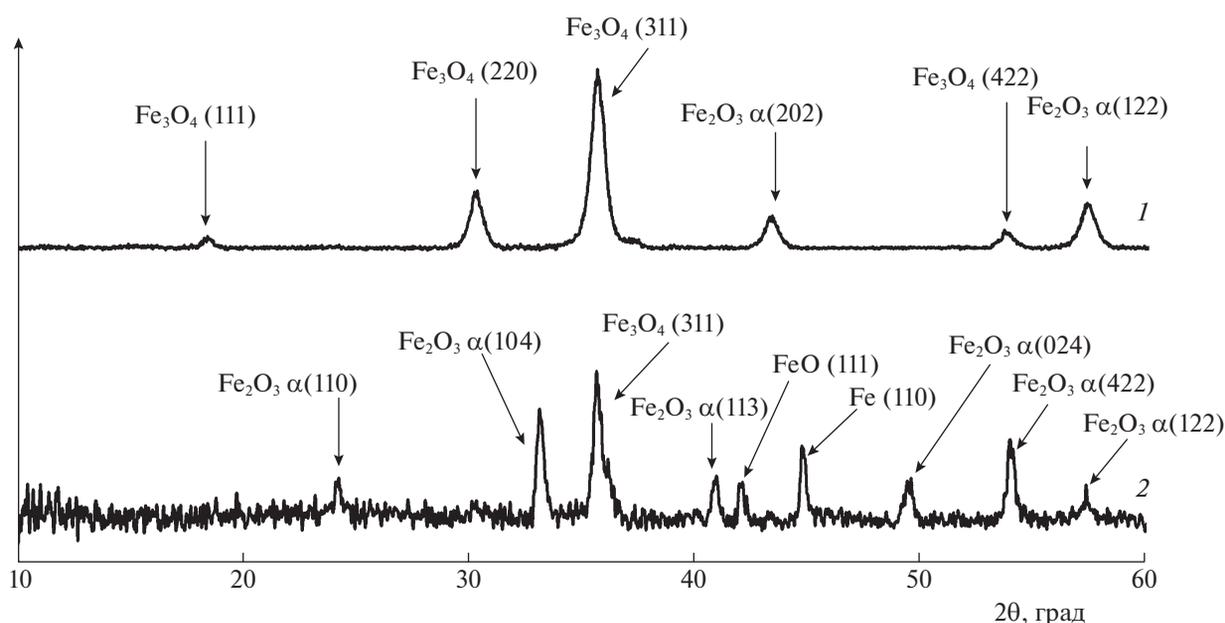


Рис. 3. Дифрактограммы образцов оксидов железа, синтезированных химическим методом (1) и с использованием подводной плазмы (2).

рованного химическим методом, в случае ионов меди вследствие близости значений коэффициента корреляции ( $R^2$ ) и различия значений  $Q_{\max}$  и  $Q_{\text{эксп}}$  процесс сорбции может описываться обеими моделями, с доминированием одной из моделей на начальной стадии. Для ионов цинка высокий коэффициент корреляции показывает, что процесс сорбции может быть описан моделью Ленгмюра, однако различие в значениях сорбционной емко-

сти также не исключает, что процесс описывается двумя моделями. По значениям  $K_F$  видно, что сродство синтезированных образцов к ионам цинка выше, чем к  $\text{Cu}^{2+}$ . Это объяснимо с точки зрения основных положений адсорбции, так как концентрация  $\text{Zn}^{2+}$  выше, чем  $\text{Cu}^{2+}$  [20]. Для магнетита, синтезированного в условиях подводной плазмы, модель Ленгмюра не подходит для описания процессов сорбции ионов меди и цинка.

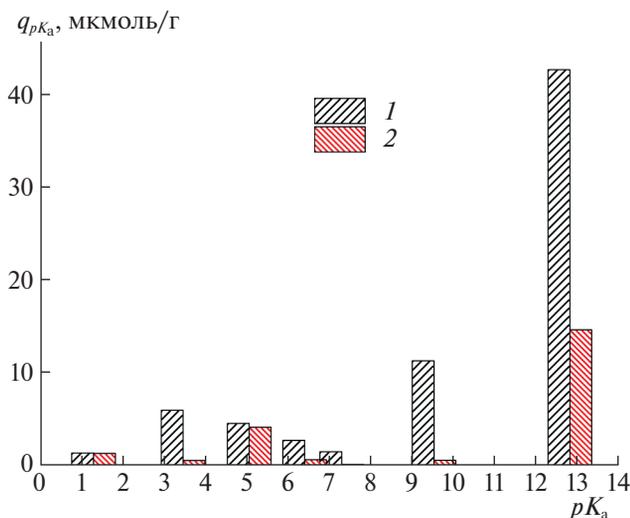
**Таблица 2.** Параметры моделей изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха для оксидов железа (соотношение  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1 : 2.5$ )

$\text{Me}^{2+}$	$Q_{\text{эксп}},$ мг/г	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		$Q_{\text{max}},$ мг/г	$K_L,$ л/мг	$R^2$	$K_F,$ мг/г	$n$	$R^2$
$\text{Fe}_x\text{O}_y$							
$\text{Cu}^{2+}$	38.65	30.96	3.8	0.9	20.31	3.8	0.9
$\text{Zn}^{2+}$	143.38	89.28	10.18	0.97	30.06	3.26	0.9
$\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{п})$							
$\text{Cu}^{2+}$	53.5	35.0	1.71	0.71	18.26	3.133	0.94
$\text{Zn}^{2+}$	91.31	149.25	0.09	0.45	20.62	2.48	0.7

**Таблица 3.** Характеристики селективности синтезированных образцов по отношению к ионам меди и цинка (соотношение  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+} = 1 : 1$ )

Образец	$Q_{\text{эксп}},$ мг/г		$\Delta G,$ кДж/моль		$q_{\text{pKa}},$ мкмоль/г	
	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	кислотные	основные
$\text{Fe}_x\text{O}_y$	16.19	16.63	-8.59	-14.74	14.61	55.17
$\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{п})$	15.95	13.56	-7.54	-3.59	6.71	15.29

Установлено, что в условиях смеси с соотношением  $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 1$  сорбционная емкость по отношению к обоим ионам для образца  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  одинакова (табл. 3). Для образца, синтезированного в условиях плазмы, характерна селективность по отношению к ионам меди.



**Рис. 4.** Диаграммы распределения кислотно-основных центров на поверхности образцов, полученных химическим методом (1) и с использованием подводной плазмы (2).

Термодинамический расчет показал, что процесс адсорбции обоих ионов самопроизволен. Сорбционная способность определяется типом и количеством активных центров на поверхности. На рис. 4 приведены диаграммы распределения кислотно-основных центров на поверхности синтезированных образцов. На поверхности обоих образцов присутствуют кислотно-основные центры Бренстеда [19]. Метод синтеза, как и добавки стабилизаторов, качественно не меняет картину, но влияет на количественные соотношения активных центров (табл. 3). Вероятно, это связано с присутствием фаз металлического железа и FeO в составе образца, полученного плазменным методом. Для всех образцов на поверхности преобладают функциональные группы Fe–ОН. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в водных растворах являются кислотами Льюиса, поэтому взаимодействие адсорбента и исследуемых ионов кислотно-основное [21]. Высокую селективность магнетита, полученного химическим методом, по отношению к ионам цинка можно объяснить более низким значением кислотности в растворе (pH 5.8) по сравнению с  $\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{п})$  (pH 6.3), так как для начала комплексообразования  $\text{Zn}(\text{ОН})^+$  требуется более высокая кислотность (pH 5.3), чем для  $\text{Cu}(\text{ОН})^+$  (pH 6.7).

Проведенные магнитные измерения показали, что образец, полученный химическим методом, обладает такими же магнитными свойствами, как и образец после плазменного синтеза [10]. Это облегчает процедуру извлечения синтезированных сорбентов после процесса адсорбции.

Таким образом, установлено, что метод синтеза влияет на свойства поверхности оксидов железа. Показано, что полученные магнитные сорбенты эффективно удаляют ионы меди и цинка из их смеси, при этом, вследствие свойств поверхностей проявляется селективность по отношению к ионам цинка или меди.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лесин В.И., Писаренко Л.М., Касакина О.Т. // Коллоидн. журн. 2012. Т. 74. № 1. С. 90.
2. Ильин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 5. С. 62.
3. Колида Ю.Я., Антонова А.С., Кропачева Т.Н. и др. // Вестн. Удмуртск. ун-та. Сер. Физика и химия. 2014. № 4. С. 52.
4. Рубанов Ю.К., Токач Ю.Е. // Вестн. Казанск. технологич. ун-та. 2015. Т. 18. № 7. С. 268.
5. Шевцов М.А., Яковлева Л.Ю., Николаев Б.П. // Лучевая диагностика и терапия. 2013. № 3. С. 29.
6. Осипов В.В., Платонов В.В., Уймин М.А. и др. // Журн. техн. физики. 2012. Т. 82. № 4. С. 123.
7. Шабалина А.В., Шарко Д.О., Корсакова Д.Р. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 271.
8. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 6. С. 45.

9. Карнов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю. и др. // Физика тв. тела. 2019. Т. 61. № 7. С. 1240.
10. Хлюстова А.В., Шинко М.Н., Сироткин Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 614.
11. Warner C.L., Chouyуok W., Mackie K.E. et al. // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 8. P. 3931.
12. Пастухов А.В., Даванков А.В., Лубенцова К.И. и др. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1721.
13. Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Колида Ю.Я. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 6. С. 784.
14. Ильясова Р.Р., Гайнетдинова Ю.М., Массалимов И.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 90.
15. Elmore W.C. // *Phys. Rev.* 1938. V. 54. № 4. P. 309.
16. Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 3. С. 271.
17. Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019. V. 94. № 12. P. 3987.
18. Шарло Г. Методы в аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976 с.
19. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г. и др. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 276 с.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
21. Бенсон С. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1964. 602 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ДЕГРАДАЦИИ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ  
СЛОИСТОГО ОКСИДА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ © 2022 г. Т. Л. Кулова<sup>а</sup>, А. М. Скундин<sup>а,\*</sup>, Е. В. Чиркова<sup>а,б</sup><sup>а</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия<sup>б</sup> Национальный исследовательский университет “МЭИ”, 111250 Москва, Россия

\*e-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 08.04.2022 г.

Принята к публикации 18.04.2022 г.

Методами гальваностатического циклирования и спектроскопии электрохимического импеданса исследованы причины снижения емкости при циклировании электродов на основе  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ . С привлечением анализа зарядно-разрядных кривых в относительных координатах сделан вывод об образовании микротрещин при циклировании и заполнении их пассивной пленкой, как важном механизме деградации электродов.

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, слоистый оксид переходных металлов, поляризация, деградация, циклирование

DOI: 10.31857/S0044453722110139

Как известно, основным недостатком литированного оксида кобальта  $\text{LiCoO}_2$  (активного вещества положительных электродов в большинстве коммерческих литий-ионных аккумуляторов) состоит в структурной нестабильности, не позволяющей извлекать при заряде более половины лития, что ограничивает практическую удельную емкость значениями около 150 мАч/г, несмотря на то что теоретическая удельная емкость  $\text{LiCoO}_2$  составляет 273 мАч/г. Для преодоления этого недостатка предлагалось заменить  $\text{LiCoO}_2$  слоистыми оксидами переходных металлов, в частности соединениями общей формулы  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ , из которых наибольшую популярность приобрело соединение  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) [1–3]. NCA структурно стабильно, что позволяет получать удельную емкость более 200 мАч/г, кроме того, характерный потенциал разряда электродов на основе NCA положительнее чем потенциал разряда электродов на основе  $\text{LiCoO}_2$ , что способствует повышению удельной энергии аккумулятора в целом. Основным недостатком NCA как активного материала сводится к заметной деградации электродов (т.е. снижению разрядной емкости) при циклировании. Литературные данные по количественной оценке темпа деградации чрезвычайно противоречивы, что связано, вероятно, с сильным влиянием как технологии изготовления электродов, так и методики проведения циклирования на характер дегра-

дации электродов. Предпринимались многочисленные попытки уменьшить деградацию электродов на основе NCA за счет нанесения различных нанопокровов [4–10]. В то же время исследования механизма деградации электродов на основе NCA довольно редки [11, 12]. Известно, что деградация при циклировании может иметь разнообразные причины и механизмы [13, 14], важнейшими из которых являются рост пассивных пленок (SEI), трещины и иные разрушения в активном материале, а также потеря активного материала (loss of active material, LAM) за счет отслаивания, резкого роста омических сопротивлений между частицами и т.п. Следует подчеркнуть, что пассивные пленки на положительных электродах как правило, оказывают меньшее влияние на характеристики этих электродов по сравнению с пассивными пленками на отрицательных электродах.

Настоящая работа преследовала цель установить возможные причины деградации электродов на основе  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  при циклировании.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемым материалом был коммерческий NCA (Gelion LIB Co., Ltd., КНР). По данным производителя порошок NCA состоит из сферических агломератов с характерным размером 11 мкм. Агломераты в свою очередь состоят из субмикронных частиц. Площадь истинной удель-

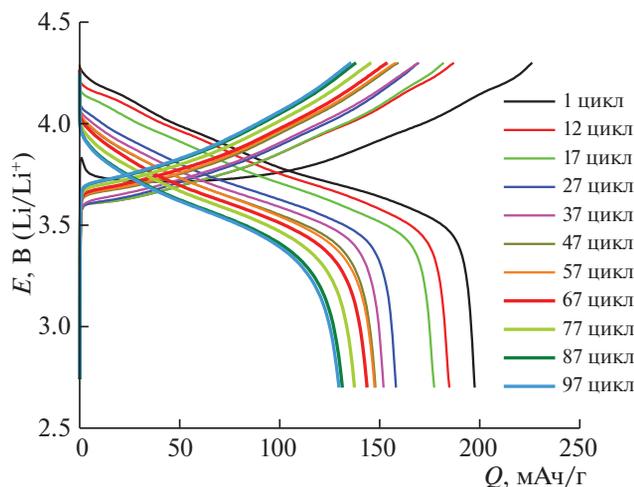


Рис. 1. Гальваностатические зарядные и разрядные кривые для 1, 12, 17, 27, 37, 47, 57, 67, 77, 87 и 97-го циклов, полученные при плотности тока 20 мА/г.

ной поверхности порошка составляет  $2.2 \text{ м}^2/\text{г}$ , насыпная плотность около  $2.5 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Исследуемые электроды представляли из себя подложку-токоотвод из сетки из нержавеющей стали размером  $1.5 \times 1.5 \text{ см}$ , на которую наносили активную массу. Активная масса состояла из 85% NCA, 10% сажи (Timcal, Бельгия) в качестве электропроводящей добавки и 5% поливинилиденфторида (Aldrich), растворенного в N-метилпирролидоне, в качестве связующего. Количество NCA на электродах составляло  $5\text{--}6 \text{ мг}/\text{см}^2$ . После нанесения активной массы электроды прессовали усилием  $1 \text{ т}/\text{см}^2$  и сушили под вакуумом при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 8 ч.

Электрохимические измерения сводились к гальваностатическому циклированию и измерениям спектров электрохимического импеданса. Для измерений использовались герметичные трехэлектродные ячейки плоскопараллельной конструкции с литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения. Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе (производства ОАО “Спектроскопические системы”, Россия) с атмосферой аргона. Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 1 ppm.

В качестве электролита был использован 1 M  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат–диметоксизетан (7 : 3) (все компоненты электролита имели квалификацию “extra dry” и были приобретены в Aldrich). Содержание воды в электролите, измеренное методом титрования по К. Фишеру (Ti-Touch (Metrohm, Switzerland), не превышало 15 ppm. В качестве сепаратора использовали пленку из нетканого полипропилена толщиной 15 мкм (НПО “Уфим”, Россия).

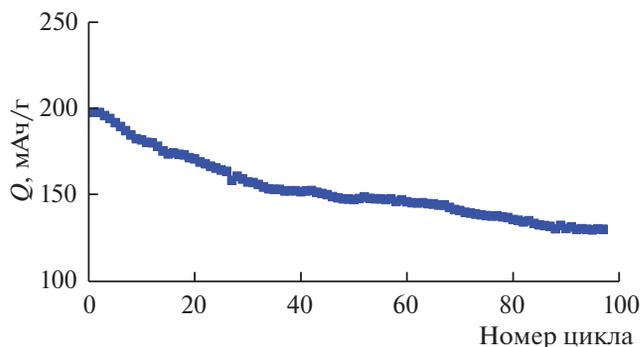


Рис. 2. Изменение разрядной емкости электрода на основе NCA по мере циклирования.

Для гальваностатического циклирования использовали автоматизированный зарядно-разрядный измерительно-вычислительный комплекс АЗРИВК-50 (ЗАО “Бустер”, Россия). Заряд и разряд проводили с одной и той же плотностью тока 20 мА/г, что приблизительно соответствовало режиму C/10. Спектры электрохимического импеданса регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия). Регистрацию спектров проводили после определенного числа гальваностатических циклов при потенциале около 3.2 В.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны гальваностатические зарядные (анодные) и разрядные (катодные) кривые для 1, 12, 17, 27, 37, 47, 57, 67, 77, 87 и 97-го циклов. Качественно эти кривые соответствуют доложенным в литературе (см., напр., [1, 4, 15, 16]). Анодная кривая первого цикла выбивается из общей картины, что в общем характерно для электродов литий-ионных аккумуляторов. На рис. 1 хорошо проявляется деградация, т.е. уменьшение емкости по мере циклирования, при этом и катодная и анодная емкости снижаются практически одинаково, так что кулоновская эффективность циклирования на протяжении, по крайней мере 100 циклов остается неизменной на уровне около 95%. Изменение емкости по мере циклирования показано на рис. 2. Как видно, зависимость емкости от номера цикла распадается на два практически линейных участка. Для первых 27 циклов темп деградации составил около  $1.5 \text{ мАч}/\text{г.цикл}$ , для циклов с № 27 по № 97 — около  $0.4 \text{ мАч}/\text{г.цикл}$ , т.е. почти вчетверо меньше.

Наиболее характерная особенность рис. 1 состоит в том, что деградация при циклировании выражается не только в уменьшении емкости, но и в увеличении поляризации по мере циклирования, причем рост поляризации катодного процесса (литирования NCA) заметно превышает

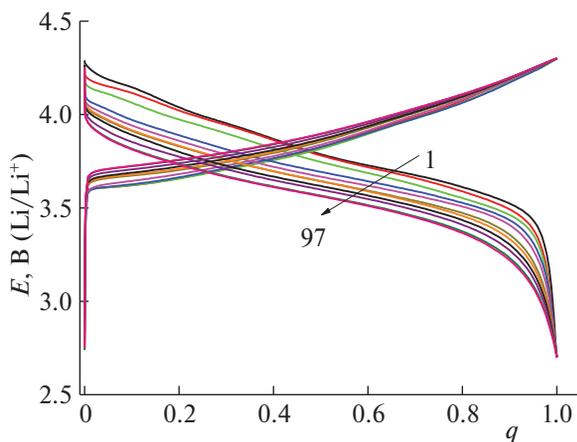


Рис. 3. Гальваностатические кривые рис. 1 в относительных координатах.

рост поляризации анодного процесса (делитирования). Этот факт не отмечался в литературе.

Более наглядно изменение формы гальваностатических кривых при циклировании проявляется при представлении этих кривых в относительных (нормализованных) координатах, когда по оси абсцисс откладывается не абсолютное значение емкости, а доля емкости от максимальной для каждого цикла. Такой прием был применен, в частности в работе [17]. Зарядные и разрядные кривые в относительных координатах приведены на рис. 3. (Анодная кривая для первого цикла здесь не показана).

Видно, что по мере циклирования катодная кривая смещается в сторону отрицательных потенциалов практически параллельно самой себе, без изменения формы. Этот факт может свидетельствовать в пользу предположения о том, что важной причиной деградации является потеря активного материала. В то же время, анодная кривая при этом несколько меняет свою форму: поляризация в самом начале делитирования нарастает по мере циклирования заметно быстрее, чем в конце заряда. Это свидетельствует о более сложной картине деградации, чем простая потеря активного материала.

Часто в качестве количественного критерия поляризации используют значение поляризации при заряде (или разряде) электрода на 50%. На рис. 4 показано, как изменяются катодный и анодный потенциалы в средней точке зарядных (разрядных) кривых по мере циклирования.

Сложный характер изменения анодных кривых при циклировании вынуждает, однако, характеризовать анодную поляризацию не по одной точке гальваностатических кривых. На рис. 5 показано изменение анодного потенциала для электродов, заряженных на 10% (то есть почти полностью литированных), на 50% и на 90% (почти

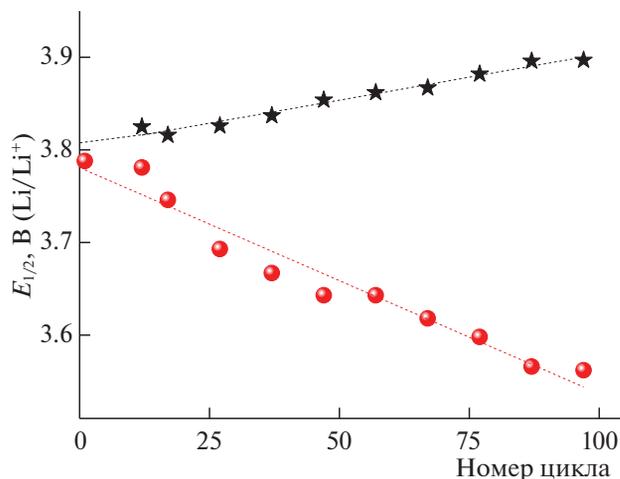


Рис. 4. Изменение потенциалов в средней точке зарядных и разрядных кривых при циклировании.

полностью делитированные электроды). Видно, что скорость нарастания поляризации литированных электродов впятеро превышает скорость нарастания поляризации почти делитированных электродов.

Анализируя разные механизмы деградации при циклировании, можно сделать вывод, что рост омических сопротивлений между частицами активного материала не может в данном случае играть заметной роли, поскольку омическое падение по абсолютной величине не зависит от направления тока, а поляризация в анодном и катодном процессах различаются заметно. Более реалистичным кажется предположение, что при циклировании во вторичных частицах NCA возникают микротрещины, доступные для электроли-

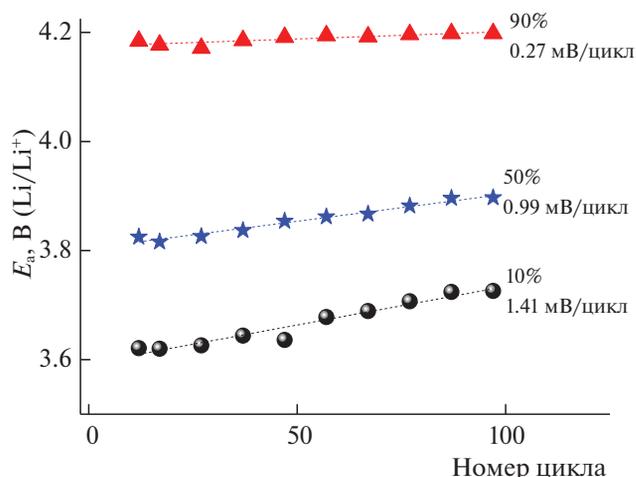


Рис. 5. Изменение при циклировании анодных потенциалов при заряде на 10, 50 и 90%. (Прямые проведены по методу наименьших квадратов).

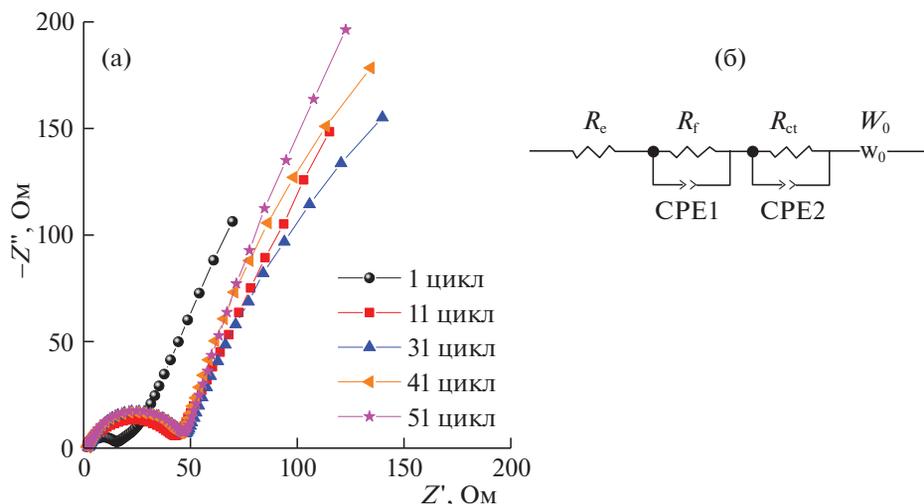


Рис. 6. Спектры импеданса электродов на основе NCA после 1, 11, 31, 41 и 51-го циклов (а), эквивалентная схема для моделирования спектров импеданса (б).

та. (Вероятность этого упоминается, в частности, в работе [11]). В конце заряда, т.е. при потенциалах положительнее 4.2 В возможно образование пассивных пленок, заполняющих эти трещины, и представляющих определенное сопротивление для последующего процесса разряда.

Спектры импеданса электродов на основе NCA и эквивалентная схема для моделирования спектров импеданса представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6а, спектры импеданса представляют собой полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс, переходящую в прямую линию в области низких частот. Спектры импеданса моделируются эквивалентной схемой, представленной на рис. 6б.

Эквивалентная схема включает сопротивление электролита ( $R_e$ ), сопротивление пассивной пленки ( $R_f$ ), элемент с постоянным сдвигом фаз (CPE2), относящийся к пассивной пленке на NCA, сопротивление переноса заряда ( $R_{ct}$ ), эле-

мент с постоянным сдвигом фаз (CPE1), характеризующий емкость двойного электрического слоя, и элемент Варбурга ( $W_0$ ), характеризующий твердофазную диффузию натрия.

Как видно из табл. 1, при циклировании происходит постепенное увеличение параметра  $R_e$ , характеризующего сопротивление электролита и сопротивления всех токоподводов. Сопротивление пассивной пленки ( $R_f$ ) заметно уменьшается при переходе от 11-го к 31-му циклу и далее остается практически неизменным, что хорошо согласуется с данными рис. 2. Увеличение сопротивления переноса заряда наблюдается только в самом начале циклирования, а при дальнейшем циклировании этот параметр практически не меняется, что свидетельствует о малом вкладе этого фактора в механизм деградации. Элемент Варбурга ( $W_0$ ) уменьшается в течение первых 50 циклов, что соответствует некоторому росту затруднения диффузии лития в твердой фазе.

Таблица 1. Параметры эквивалентной схемы, рассчитанные на геометрическую площадь поверхности электрода

Номер цикла	$R_e$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_f$ , Ом см <sup>2</sup>	$C_f$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$R_{ct}$ , Ом см <sup>2</sup>	$C_{dl}$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$W_0$ , Ом/см <sup>0.5</sup>
0 циклов	0.25	14.0	2.62	12	28.4	4.93
11 цикл	0.30	10.24	4.1	73.91	3.9	3.72
31 цикл	0.32	1.66	3.39	87.68	6.8	3.43
41 цикл	0.43	1.42	4.68	85.80	7.7	1.84
51 цикл	0.52	1.76	3.35	87.76	7.6	1.53
57 цикл	0.67	1.52	3.29	87.98	6.1	1.23
67 цикл	0.55	1.92	2.60	76.38	6.4	1.34
77 цикл	0.54	1.82	3.00	82.30	6.5	1.39
87 цикл	0.63	1.64	3.01	90.42	6.6	1.37

Таким образом, исследованы причины деградации положительных электродов (катодов) на основе слоистого оксида переходных металлов  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ . Установлено, что скорость снижения емкости при циклировании резко падает после первых тридцати циклов. С использованием методов хронопотенциометрии, спектроскопии электрохимического импеданса и метода построения зарядно-разрядных кривых в относительных координатах установлено, что сопротивление пассивной пленки, сформированной на электроде, постепенно уменьшается при циклировании, при практически неизменной емкости пассивной пленки, что коррелирует со снижением темпа деградации. Это может свидетельствовать об увеличении истинной площади поверхности катодного материала из-за образования в нем микротрещин при циклировании. Сопротивление переноса заряда в течение 30–40 циклов возрастает в 7 раз и затем остается практически неизменным. Такой характер увеличения сопротивления переноса заряда свидетельствует об общем увеличении сопротивления электрода из-за его дополнительной пассивации и малом вкладе этого фактора в общий механизм деградации. Импеданс Варбурга имеет тенденцию к некоторому уменьшению при циклировании, но с учетом увеличения площади истинной поверхности при циклировании эффективный коэффициент диффузии лития в твердой фазе на различных циклах останется неизменным.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-79-10312.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Majumder S.B., Nieto S., Katiyar R.S.* // *J. Power Sources*, 2006. V. 154. P. 262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.186>
2. *Zhu X.J., Liu H.X., Gan X.Y. et al.* // *J. Electroceram.* 2006. V. 17. P. 645. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-6705-6>
3. *Purwanto A., Yudha C.S., Ubaidillah U. et al.* // *Mater. Res. Express*. 2018. V. 5. Article # 122001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae167>
4. *Xia S., Li F., Chen F., Guo H.* // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 731. P. 428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.047>
5. *Li Y., Yu H., Hu Y. et al.* // *J. Energy Chem.* 2018. V. 27. P. 559. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.004>
6. *Tian L., Liang K., Wen X. et al.* // *Ibid.* 2018. V. 812. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.045>
7. *Song C., Wang W., Peng H. et al.* // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. P. 378. <https://doi.org/10.3390/app8030378>
8. *Liu B.-S., Sui X.-L., Zhang S.-H. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 739. P. 961. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.340>
9. *Yoon S.* // *Bull. Mater. Sci.* 2018. V. 41. P. 143. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1671-6>
10. *Kim H.-B., Park B.-C., Myung S.-T. et al.* // *J. Power Sources*. 2008. V. 179. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.109>
11. *Li J., Harlow J., Stakheiko N. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. P. A2682. <https://doi.org/10.1149/2.049181jes>
12. *Xia Y., Zheng J., Wang C., Gua M.* // *Nano Energy*. 2018. V. 49. P. 434. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.062>
13. *Reniers J.M., Mulder G., Howey D.A.* // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. P. A3189–A3200. <https://doi.org/10.1149/2.0281914jes>
14. *Sulzer V., Mohtat P., Pannala S. et al.* // *Ibid.* 2021. V. 168. Article # 120531. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac3e48>
15. *Lyu H., Li Y., Jafta C.J. et al.* // *J. Power Sources*. 2019. V. 412. P. 527. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.083>
16. *Liang M., Sun Y., Song D. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 300. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.125>
17. *Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Тусеева Е.К., Чиркова Е.В.* // *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 994.

**ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ**

УДК 541.14:547.567

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕАКЦИИ МЕТИЛБЕНЗИЛТИОНА  
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР**© 2022 г. В. И. Порхун<sup>а</sup>, Н. А. Кузнецова<sup>а,\*</sup>, А. Г. Подопригора<sup>а</sup>, И. Л. Гоник<sup>а</sup><sup>а</sup> Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

\*e-mail: bona2803@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.02.2022 г.

После доработки 05.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

Приведены результаты исследования механизмов фотореакций метилбензилтиона PhCH<sub>2</sub>CSCN<sub>3</sub> (I) методом спектроскопии ЯМР с эффектом химической поляризации ядер (ХПЯ). По знаку ХПЯ <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H установлено, что поляризация возникает при распаде возбужденных тиокетонов в триплетном состоянии. Доказаны элементарные акты реакции и промежуточные соединения. Установлено, что фотолиз тиона (I) протекает по типу Норриш-I с преобладанием рекомбинации в радикальной паре и с регенерацией исходного тиокетона.

*Ключевые слова:* спектроскопия ЯМР, химическая поляризация ядер, радикальные реакции, фотореакции тионов

DOI: 10.31857/S0044453722110243

В данной работе исследованы фотохимические реакции тионов методом спектроскопии ЯМР с эффектом ХПЯ [1]. Тионы присутствуют в терпенах, стероидных гормонах, антибиотиках, участвуют в метаболизме веществ в организмах, применяются в фармакологии. Фотолиз тиокетонов исследуется с целью создания эффективных фотоинициаторов цепных реакций, имеющих прикладное значение. Механизмы темновых реакций меркаптанов, тиокетонов хорошо изучены. Радикальные реакции тионов достаточно подробно освещены в работах [2, 3]. Электронной и колебательной спектроскопии органических соединений серы посвящено много работ [4–9]. В работах [10–14] изучалась фосфоресценция в серосодержащих соединениях, фотозамещение в тиокарбонильных соединениях и фотохимия возбужденных электронных состояний тиосоединений. В обстоятельном обзоре [15] приведены фотофизические свойства тиокарбонильных соединений и примеры реакций фотозамещения, циклоприсоединений, фотоприсоединений. Изучение фотореакций тиокарбонильных соединений с помощью поляризации ядер не проводилось.

Цель данной работы — исследование фотохимических реакций тионов методом спектроскопии ЯМР с эффектом ХПЯ, позволяющим установить механизмы гомолитических реакций [16–23]. Если импульсный и лазерный фотолиз позво-

ляет изучать кинетику гибели и накопления промежуточных продуктов, вышедших из клетки растворителя, то применение ХПЯ позволяет детально исследовать клеточные процессы. Ранее с использованием эффекта ХПЯ нам удалось детально установить элементарные акты фотореакции в меркаптанах, причем установленный механизм реакции отличался от общепринятого [24].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Опыты по фотолизу проводили в модифицированном датчике ЯМР-спектрометра Tesla-587A (100 МГц) на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, облучая раствор с одновременной регистрацией спектра. Свет от лампы ДРШ-1000 или ДКсШ-1000 через оптическую систему с набором БС- и ИК-фильтров подавали непосредственно к ампуле с реакционной смесью. Для подавления тушения триплетных состояний кислородом воздуха ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра барботировали продувкой аргона и запаивали.

Спектры ХПЯ регистрировали при импульсном фотовозбуждении реакции с использованием импульсного режима работы спектрометра. Нами была сконструирована оригинальная установка для синхронизации поджига лампы и подачи импульса спектрометра [25]. При этом генератор парных импульсов Г5-26 запускался от ЭВМ спектрометра через блок импульсного модулято-

**Таблица 1.** Отнесение линий в спектрах ЯМР и знаки ХПЯ при фотолизе тиона (I)

Продукт	Ядро	$\delta$ , м.д.	Знак ХПЯ
CH <sub>3</sub> CSCCH <sub>2</sub> Ph	*CH <sub>3</sub>	2.05	E
	*CH <sub>2</sub>	3.66	E
	Ph(H)	~7	A
	*CH <sub>3</sub>	29.30	E
	*CH <sub>2</sub>	50.50	A
	PhC <sup>1</sup>	135.80	E
	C <sup>2,6</sup>	130.27	A
	C <sup>3,5</sup>	129.04	E
	C <sup>4</sup>	127.30	A
	*CS	246.52	E
CH <sub>3</sub> CHS	*CHS	9.62	A
	*CHS	207.94	A
CH <sub>3</sub> SCSCH <sub>3</sub>	*CH <sub>3</sub>	2.30	A
PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph	*CH <sub>2</sub>	2.86	A
PhCH <sub>2</sub> CSCCH <sub>2</sub> CSCCH <sub>3</sub>	CSCCH <sub>2</sub> *CS	3.12	E
PhCH <sub>2</sub> C(SH)=CH <sub>2</sub>	PhCH <sub>2</sub> *	3.40	A
	*CH <sub>2</sub>	4.86	E
	*C(SH)	142.56	A
PhCH <sub>3</sub>	*CH <sub>3</sub>	2.20	A

A – положительный знак поляризации ядра (абсорбция).

E – отрицательный знак поляризации ядра (эмиссия).

ра. Выходные сигналы генератора подавались на схему поджига лампы и, кроме того, использовались для блокировки спектрометра от воздействия помех при вспышке лампы. Напряжение поджига ~20 кВ, длительность импульса 1 мкс, ток разряда через лампу 800А. Меняя время задержки радиочастотного импульса спектрометра относительно вспышки лампы с регистрацией спектра ЯМР, можно получить зависимость амплитуды сигналов отдельных линий спектра от времени задержки. При этом длительность светового импульса (~10<sup>-3</sup> с) значительно короче времени тепловой ядерной релаксации в продукте T<sub>1</sub> > 1с. Этот прием позволяет исключить влияние

релаксации на интенсивность сигнала ХПЯ при стационарном методе регистрации эффекта.

При использовании обычного 90° ВЧ-импульса в спектрах исчезает гомоядерный мультиплетный эффект, и происходит уширение сигналов ХПЯ, поэтому в исследованиях мы задавали 20° ВЧ-импульсы с интервалом 10 с. Для изучения кинетики ХПЯ использовали регистрацию спектров в непрерывном режиме. В импульсном режиме работы спектрометра применяли внутреннюю стабилизацию резонансных условий по сигналу дейтерия.

В работе использовали химический актинометр – раствор феррооксалата калия по известной методике [26] и фотоэлектронный метод с использованием ФЭУ-17 и ФЭУ-97. Число фотонов при вспышке составило 10<sup>16</sup>.

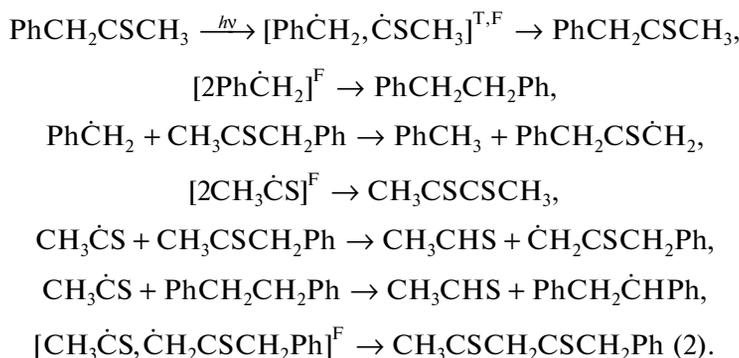
При фотолизе тионов были подобраны фильтры БС с полосой пропускания 460–480 нм, т.е. в полосе n–π\*-возбуждения тиокетона. Температуры при получении спектров с эффектом ХПЯ поддерживали в пределах 26–28°С. Растворители и концентрации реагентов указаны в подписях к рисункам.

Реактивы фирмы “Merck” сертифицированы и проверены мультиядерным ЯМР. Реакции проводили в дейтерированных растворителях C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (“х.ч.”) и гексафторбензоле. Дейтерированные растворители отвечали эталонным требованиям, и не подвергали дополнительной очистке. Продукты фотореакции идентифицировали по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Концентрация тиокетона в эксперименте составила 5 × 10<sup>-3</sup> моль/л.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При фотолизе тиокетона (1) обнаружены сигналы ХПЯ на молекулах исходного тиона и продуктах его фотопревращения (рис. 1). Отнесение линий в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C и <sup>1</sup>H и знаки ХПЯ приведены в табл. 1. ХПЯ на тионе (I) свидетельствует о существовании процесса распада α-связи наряду с протеканием внутримолекулярного фотовосстановления, характерного для карбонилсодержащих соединений с атомами Н в α-положении. Первичный акт фотолиза (I) – α-распад с образованием радикальной пары (РП), сохраняющей спиновую мультиплетность триплетно-возбужденной молекулы-предшественника (схема 1). В этой РП значения g-факторов: g<sub>PhCH<sub>2</sub></sub> = 2.0025, g<sub>CH<sub>3</sub>C</sub> = 2.0007, знаки констант СТВ метильных и метиленовых протонов противоположны [1, 27].

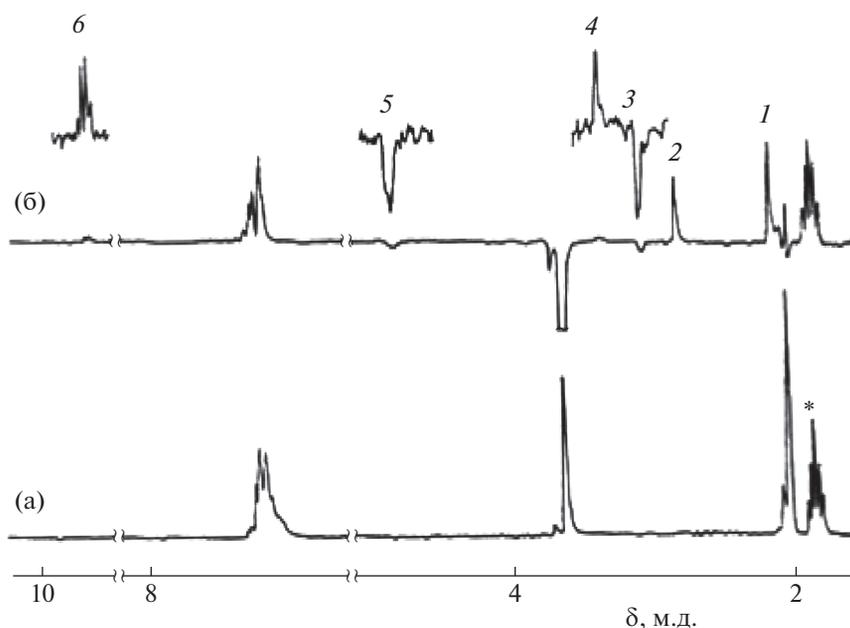
## Схема 1



Рекомбинация радикалов с такими магнитными параметрами должна приводить к появлению отрицательного сигнала ХПЯ на протонах обеих групп регенерированного кетона, что и наблюдалось экспериментально. Продукты превращения радикалов, покинувших РП (дибензил и биацетил), имеют противоположный знак поляризации.

Радикалы, избежавшие рекомбинации в первичной РП, выходят в объем и участвуют в диффузионных встречах, образуя так называемые F-пары, и дают те же продукты, что и в первичных парах, причем с тем же знаком поляризации. В этих продуктах наблюдалась интегральная или мультиплетная поляризация, знаками отвечающая рекомбинации из триплетных пар,  $A$  – поглощение,  $E$  – эмиссия [1]. В таком случае при ре-

комбинации диффузионных РП (с некоррелируемыми спинами) появляется поляризация, причем ее знак совпадает со знаком поляризации для случая геминальной рекомбинации из начального триплетного состояния. Объяснить это можно следующим образом. При первом контакте в ансамбле диффузионных (F-пар) синглетные пары рекомбинируют независимо от ядерного состояния в паре, и в молекулах, образовавшихся в первом контакте, никакой поляризации ядер, естественно, не появляется. Однако, после первого контакта в ансамбле F-пар относительная доля триплетных РП увеличивается и происходит своеобразное обогащение триплетными РП. Далее в промежутках времени между повторными контактами из триплетного состояния РП переходят в синглетное, и в продуктах рекомбинации появляется поляризация ядер точно таким же об-



**Рис. 1.** Спектры ПМР тиокетона (I): а – исходный, б – при фотолизе. Сигналы ядер продуктов: 1 –  $\text{CH}_3\text{CSCSCH}_3$ , 2 –  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ , 3 –  $\text{PhCH}_2\text{CSCH}_2\text{CSCH}_3$ , 4 –  $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{SH})=\text{CH}_2$ , 5 –  $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{SH})=\text{CH}_2$ , 6 –  $\text{CH}_3\text{CHS}^* - \text{CD}_3\text{CN}$ .

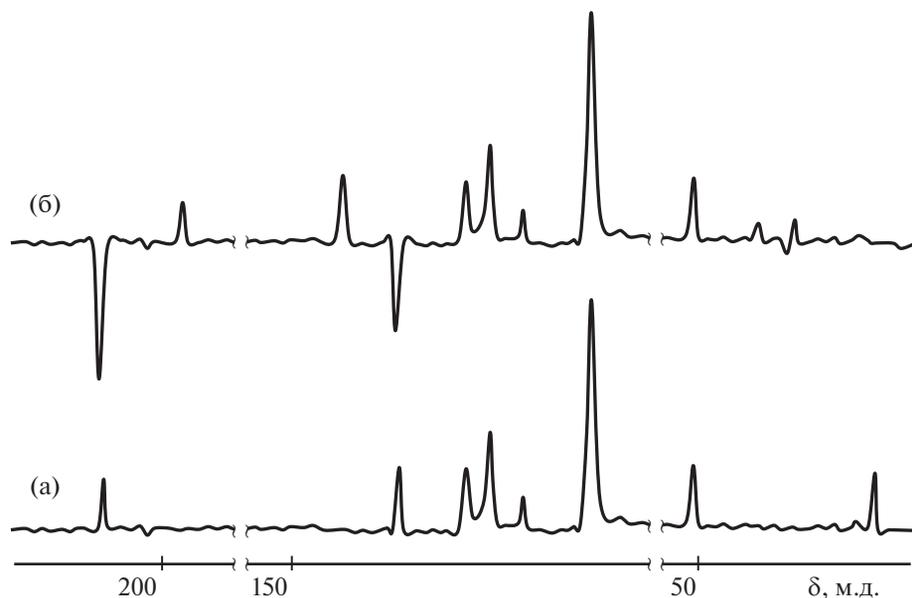


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  тиокетона (I): а – исходный; б – при фотолизе. Растворитель –  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

разом, как и в случае геминальной рекомбинации из начального триплетного состояния.

Среди продуктов реакций идентифицирован  $\beta$ -дитиокетон (2), в котором метиленовые протоны ( $\text{CSCH}_2\text{CS}$ ) поляризованы отрицательно. Из знака ХПЯ следует, что этот продукт образуется в диффузионных парах радикалов  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{S}$  и  $\text{PhCH}_2\text{CS}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . Поляризация ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  тиоальдегидного фрагмента свидетельствует о том, что тиоацетальдегид — продукт превращения радикалов, избежавших рекомбинации или диспропорционирования в клетке, причем в последнем случае углерод тионовой группы должен быть поляризован отрицательно, однако, экспериментально обнаруженная ХПЯ  $^{13}\text{C}$  и группы  $\text{CHS}$  положительна. Это — результат переноса атома  $\text{H}$  при встрече ацетила с какой-либо молекулой, несущей тот же знак поляризации (вероятнее всего, с молекулой дибензила).

При фотолизе в спектрах ПМР (рис. 1) были также обнаружены сигналы усиленного поглощения (А) — 3.40 м.д. и эмиссии (Е) — 4.86 м.д., а в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 2) усиленного поглощения (А) — 142.56 м.д. Появление этих сигналов можно объяснить существованием поляризованных молекул енола тиофенилацетона. Знаки ХПЯ указывают на то, что эти молекулы образуются при рекомбинации триплетной РП, в которой знаки констант СТВ протонов  $\text{CH}_2$  и  $=\text{CH}_2$  отрицательны. Такая РП рождается при  $\alpha$ -распаде триплетно-возбужденной молекулы енола тиофенилацетона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
2. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1988. С. 329.
3. Кондроп И.И. Новые радикальные реакции серосодержащих соединений: Дис ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС, АН СССР. 1985. 303 с.
4. Degl'Innocenti A., Capperucci A., Mordini A., Reginata G., Ricci F. // *Tetrahedron Lett.* 1993. № 34. P. 873.
5. Ishii A., Hoshimo M., Nakayama K. // *Pure Appl. Chem.* 1996. № 68. P. 869.
6. Block E., Bayer T., Naganathan S., Zhao S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. № 118. P. 2799.
7. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 9. С. 1992.
8. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В. и др. // *Там же.* 1986. № 9. С. 1992.
9. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Гусарова Н.К. и др. // *Там же.* 1985. № 8. С. 1780.
10. Zong-Ying Liu, Jiun-Wei Hu, Chun-Hao Huang et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 25. P. 9885.
11. Lévesque Simon, Gendron David, Bérubé Nicolas et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 8. P. 3953.
12. Nithyanandhan Jayaraj, Murthy V.S.N. Maddipatla, Rajeev Prabhakar et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 45. P. 14320.
13. Marian Szymanski // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. № 4. P. 677.
14. Abraham K. Newman, Ava M. Henry, Jose P. Madriaga, et al. // *Photochemical & Photobiological Sciences.* 2022. V. 21 № 3. P. 303.

15. *Coyle J.D.* // *Tetrahedron. The Photochemistry of Thiocarbonyl Compounds.* 1985. № 41. P. 5393.
16. *Порхун В.И., Аристова Ю.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 3. С. 565.
17. *Leshina T.V., Polyakov N.E.* // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
18. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 6. С. 1001.
19. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л.* // *Там же.* 2018. Т. 92. № 10. С. 1663.
20. *Porkhun V.I., Rakhimov A.I.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
21. *Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.M., Ivanov K.L.* // *J. Phys. Chem.* 2015. jpcb. 5b03032. <https://doi.org/10.1021/acs>
22. *Wang Yun, Yan Bao, Wang Ting* // *Chin. Chem. Lett.* 2003. № 14. P. 270.
23. *Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2009. № 131. P. 1336.
24. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 8. С. 1364.
25. *Порхун В.И.* // *Изв. вузов. Приборостроение.* 2010. Т. 53. № 10. С. 65.
26. *Калверт Дж., Питтс Дж.* *Фотохимия.* М.: Мир, 1968. 672 с.
27. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* *Стабильные радикалы.* М.: Химия, 1973. 408 с.

**ВЛИЯНИЕ ПЛЮРОНИКА F-127 НА СКОРОСТЬ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ  
2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-4,5-ДИФЕНИЛ-1Н-ИМИДАЗОЛА ИЗ МАТРИЦ  
АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ,  
ИМПРЕГНИРОВАННЫХ В СРЕДЕ СК-CO<sub>2</sub>**

© 2022 г. А. В. Черкасова<sup>a,\*</sup>, А. С. Копылов<sup>a,b</sup>, Н. А. Аксенова<sup>a,c</sup>, Т. С. Зархина<sup>a</sup>,  
И. В. Шершнева<sup>a</sup>, Н. Н. Глаголев<sup>a</sup>, П. С. Тимашев<sup>a,c,d</sup>, А. Б. Соловьева<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>c</sup> Институт регенеративной медицины,  
Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

<sup>d</sup> Московский государственный университет, Москва, Россия

\*e-mail: anastasiya-cherk@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

В среде сверхкритического диоксида углерода (ск-CO<sub>2</sub>) получены аэрогели (АГ) на основе хитозана (Хт) и альгината натрия (Ал), а также их интерполиэлектrolитных комплексов Хт + Ал, с вводимым в такие системы гидроксифином — модельным соединением класса замещенных биологически активных триарилимидазолов (ТАИ), обладающих противоопухолевой и нейропротекторной активностью, с целью получения пролонгированных лекарственных форм. Методом ИК-спектроскопии установлено, что аэрогели на основе комплекса Хт + Ал, образуются в слабокислых водных растворах при исходном молярном соотношении хитозана и альгината натрия  $\geq 1.5$ . Показано, что в матрицы на основе АГ в среде ск-CO<sub>2</sub> удается вводить гидроксифина в 2–3 раза больше, чем в соответствующие по массе полимерные пленки, что, очевидно, связано с большей площадью поверхности АГ. Показано также, что предварительная сольбилизация ТАИ плюронином F-127 способствует дополнительному замедлению выхода биологически активных ТАИ из матриц в модельную биологическую среду.

*Ключевые слова:* аэрогели, хитозан, альгинат натрия, интерполиэлектrolитные комплексы, триарилимидазол, сверхкритический диоксид углерода, пролонгированные матричные системы, импрегнация

DOI: 10.31857/S004445372211005X

Применение при лечении длительно протекающих заболеваний (сердечно-сосудистые, онкологические) препаратов пролонгированного действия открывает новые возможности для эффективной терапии и снижения токсичности используемых лекарственных средств (ЛС). Известно, что широкое применение разнообразных химических фармакологических препаратов в сочетании с общим ухудшением экологической обстановки приводит к резкому увеличению чувствительности человека к лекарствам (аллергические заболевания становятся настоящим бичом современности), а также к “привыканию” к ним организмов, что снижает эффективность химиотерапии. Это приводит к необходимости созда-

ния более совершенных — пролонгированных форм известных биологически активных веществ, обеспечивающих регулирование скорости действия препаратов и времени пребывания в организме.

Наиболее распространенными формами указанных препаратов являются матричные композиции (таблетки типа Ретард), представляющие собой полимерную матрицу-носитель с равномерно распределенным в объеме лекарственным веществом (ЛВ).

В качестве носителей в лекарственных формах типа Ретард используют как синтетические, так и природные полимеры [1–12]. Наиболее изучен-

ными и широко используемыми в качестве носителей лекарственных препаратов являются полимолочная и полигликолевая кислоты [13–17], полиэтиленгликоль (ПЭГ), поликапролактон и различные их сополимеры [18–20], полипептиды [21–24], кремнийорганические полимеры [25–27], а также полисахариды [28–33].

Особым классом полимерных носителей являются интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), образующиеся, в том числе, при смешении растворов противоположно заряженных полисахаридов, например, хитозана и альгината натрия [34–36]. Кооперативный характер связей между полиионами придает ИПЭК высокую стабильность в широком интервале pH среды. Кроме того, использование ИПЭК обеспечивает регулирование кинетики выделения ЛВ. Пролонгированное высвобождение лекарственной основы из ИПЭК (в отсутствие ковалентной связи между ЛВ и ИПЭК) происходит за счет диффузии низкомолекулярного ЛВ в окружающую среду из набухшей полимерной системы и определяется природой используемых полимеров, их молекулярной массой, эффективностью взаимодействия полимеров друг с другом и ЛВ, а также характеристиками среды [37].

Ранее [38] мы показали, что в среде сверхкритического диоксида углерода (ск- $\text{CO}_2$ ) возможно получение полимерных матричных систем на основе полисахаридов (хитозана и его сополимеров), содержащих модельное соединение класса биологически активных триарилимидазолов (ТАИ), обладающих противоопухолевой и нейропротекторной активностью, – 2-(2-гидроксибензил)-4,5-дифенил-1H-имидазол (гидроксифин, ГДИ). При этом максимальное содержание ГДИ в матрицах на основе хитозана достигало 0.5 мас. %. Следует отметить, что использование среды ск- $\text{CO}_2$  для импрегнации полимерных матриц молекулами ЛВ позволяет получать функциональные полимерные системы с достаточно высокой степенью чистоты, благодаря отсутствию примесей токсичных органических соединений и растворителей, что немаловажно для пролонгированных форм ЛВ. Также было установлено [38], что полученные полимерные матричные системы обладают способностью замедленного высвобождения активного вещества (ГДИ) в физиологический буферный раствор, используемый в качестве модели среды желудочного сока.

Кроме того, при обработке в среде ск- $\text{CO}_2$  полисахаридных твердых гелей (ксерогели) возможно получение аэрогелей (АГ) – высокопористых биоразлагаемых материалов, характеризующихся большой площадью внутренней поверхности (250–500 м<sup>2</sup>/г), позволяющей их использовать для получения пролонгированных лекарственных препаратов матричного типа [39, 40].

В данной работе была исследована возможность использования ИПЭК хитозана с альгинатом натрия и аэрогелей на их основе в качестве биоразлагаемых носителей для иммобилизации ГДИ. Аэрогели на основе полисахаридов и ИПЭК обладают большей гидрофобностью по сравнению с индивидуальными ионными полисахаридами, развитой поверхностью (~250–320 м<sup>2</sup>/г) и, соответственно, достаточно большим свободным внутренним объемом, в котором может локализоваться необходимое количество ЛВ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения полиэлектролитных комплексов и аэрогелей на их основе использовали хитозан фирмы “Sigma-Aldrich” (США) с  $M_w = 310–375$  кДа и степенью деацетилирования более 75% и альгинат натрия фирмы “Русхим” (Россия).

Образцы аэрогелей на основе ИПЭК полисахаридов получали из соответствующих гидрогелей комплексов альгината натрия и хитозана с разным соотношением компонентов. Для получения гидрогелей готовили растворы полисахаридов объемом 100 мл с концентрациями в диапазоне 0.1–1.0 мас. % (Ал в воде, Хт в 1% уксусной кислоте), далее раствор альгината натрия приливали к раствору хитозана в течение 20 мин при интенсивном перемешивании. В результате происходило образование гидрогелей ИПЭК Хт + Ал при массовых соотношениях исходных полисахаридов 1 : 10 (образец Хт(1) + Ал(10)), 1 : 1 (образец Хт(1) + Ал(1)) и 10 : 1 (образец Хт(10) + Ал(1)), соответственно. Сформировавшиеся гидрогели выдерживали в течение суток, промывали раствором разбавленной соляной кислоты (pH ~ 5), а затем водой. Далее проводили постепенную замену воды в порах гидрогелей Ал + Хт на изопропиловый спирт, затем образцы сушили в среде сверхкритического диоксида углерода при температуре 40°C и давлении 12 МПа в течение 6 ч в проточном сосуде объемом 40 см<sup>3</sup> с получением аэрогелей Хт + Ал.

Для сравнительной оценки эффективности использования АГ в качестве носителей для триарилимидазолов были также получены полимерные пленки (ПЛ) и аэрогели из индивидуальных полисахаридов: хитозана (Хт(АГ)) и альгината натрия (Ал(АГ)). Аэрогели на основе хитозана Хт(АГ) получали из гидрогелей, сформированных при добавлении по каплям уксуснокислого раствора хитозана в раствор КОН, согласно [41]. Аэрогели на основе альгината натрия получали из гидрогелей Ал, сформированных при добавлении по каплям 1.5 мас. % водного раствора альгината натрия к 1М водному раствору соляной кислоты. Образовавшиеся сферические частицы гидрогелей выдерживали в кислоте сутки и промывали

водой до нейтральной реакции среды. Содержание натрия в полученных гелях определяли термобариметрически сжиганием образцов при температуре 1000°C. При этом молярное содержание натрия в гелях уменьшилось до 48 мол. % по сравнению с исходным альгинатом натрия. Таким образом, в полученных гидрогелях на основе альгината натрия свыше 50% звеньев содержат остатки водонерастворимой альгиновой кислоты, способной при pH 2–3 в водных растворах образовывать структурированные системы [42].

Далее формирование аэрогелей на основе альгиновой кислоты происходило при замене воды в полученных гидрогелях на изопропиловый спирт и их сверхкритической сушке аналогично вышеописанному методу получения аэрогелей на основе хитозана.

Полимерные пленки Хт получали из 2% раствора хитозана в 2% уксусной кислоте, а Ал – из 1% раствора альгината натрия в воде поливом на целлофановую подложку и высушиванием на воздухе при температуре 50°C. Толщина полимерных пленок составляла 80–100 мкм.

Как уже говорилось, в качестве модельного активного соединения, вводимого в полимерные матрицы, использовали относящийся к классу замещенных арилимидазолов (АИ), 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дифенил-1Н-имидазол (гидроксифин, ГДИ, рис. 1), обладающий выраженной люминесценцией. ГДИ был синтезирован в ФИЦ ХФ РАН Шиенком А.И., Зайченко Н.Л. по методике [43].

Импрегнацию полимерных матриц ГДИ проводили в среде сверхкритического диоксида углерода (ск-СО<sub>2</sub>) в стальном реакторе высокого давления объемом 60 см<sup>3</sup>. Полимерный носитель помещали в реактор в стеклянном стаканчике с отверстиями, а ГДИ помещали на дно реактора. Таким образом, в процессе импрегнирования отсутствовало прямое контактирование молекул ГДИ с полимерной матрицей. Масса загружаемой в реактор навески ГДИ составляла 10 мг. Для введения ГДИ использовали одинаковые по массе образцы АГ и полимерных пленок, их масса составляла 50 мг.

В процессе ск-импрегнации в реакторе поддерживали температуру 90°C и давление 12–14 МПа. Время ск-процесса составляло 3 ч.

Содержание введенного в полимеры ГДИ (в гр.), отнесенное к 50 мг матрицы, определяли методом спектрофотометрии после полного вымывания ГДИ из импрегнированной полимерной матрицы в солянокислом буферном растворе KCl–HCl (pH 1.6) по полосе поглощения ГДИ ( $\lambda = 320$  нм). Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра “Cary 50” фирмы “Varian” (США).

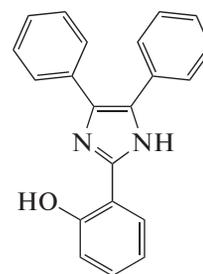


Рис. 1. Структурная формула 2-(2-гидроксифенил)-4,5-дифенил-1Н-имидазола – ГДИ,  $M = 312$ .

Изучение процесса диффузии ГДИ из импрегнированных матриц проводили в солянокислом буферном растворе KCl–HCl (pH 1.6), близком по кислотности к желудочному соку, при температуре 37°C с использованием термостатируемой ячейки. Через каждые 2–5 мин после помещения импрегнированных ГДИ полимерных образцов в буферный раствор проводили измерение интенсивности люминесценции буфера, содержащего вышедший из полимерной матрицы ГДИ ( $\lambda_{\text{люм}} = 405$  нм,  $\lambda_{\text{возб}} = 325$  нм). Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции образцов регистрировали с помощью спектрофлуориметра “CaryEclipse” фирмы “Varian” (США). Погрешность измерений содержания ГДИ в буферном растворе составляла до 10%.

С целью варьирования скорости высвобождения ГДИ из импрегнированных образцов полимеров в ходе работы помимо исходного ГДИ в образцы АГ в среде ск-СО<sub>2</sub> был введен предварительно солюбилизованный ГДИ. Для солюбилизации ГДИ использовали плуроник F-127 с молекулярной массой 12600 Да фирмы “Aldrich” (США). Отношение этиленоксидных и пропиленоксидных звеньев для F-127 составляло 3:1:1, соответственно. Солюбилизацию ГДИ плуроником проводили по методике, описанной в [44]. Использовали растворы F-127 и ГДИ в хлороформе с концентрациями от  $1.0 \times 10^{-5}$  до  $1.0 \times 10^{-4}$  моль/л и от  $2.0 \times 10^{-5}$  до  $4.0 \times 10^{-5}$  моль/л, соответственно. Совместный раствор ГДИ и плуроника F-127 в хлороформе упаривали в роторном испарителе при 50°C и досушивали на воздухе при комнатной температуре. Для оценки полноты протекания солюбилизации ГДИ плуроником использовали соотношение  $q$ , равное  $c(\text{ГДИ})/c(\text{F-127})$ , где  $c(\text{ГДИ})$  – концентрация раствора ГДИ в хлороформе, моль/л, а  $c(\text{F-127})$  – концентрация раствора плуроника F-127 в хлороформе, моль/л.

Методом ИК-спектроскопии было рассчитано содержание Хт и Ал в АГ. Спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра Spectrum Two FT-IR (PerkinElmer, США). Для расчета исполь-

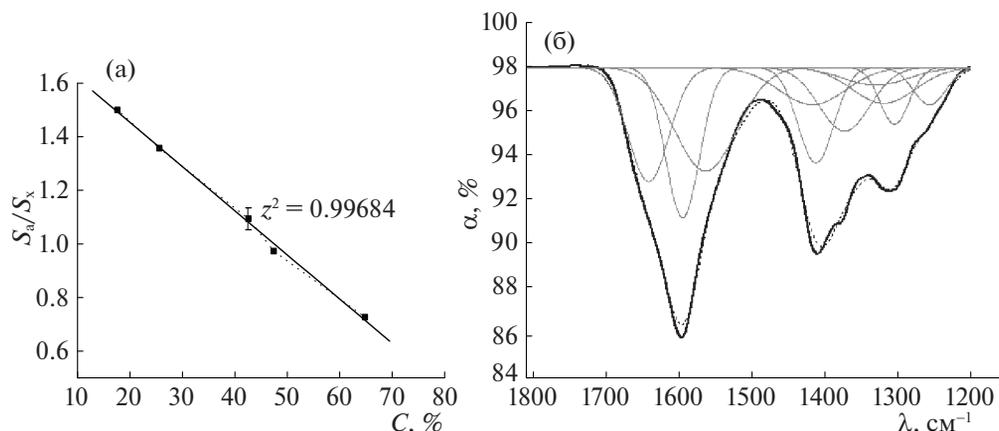


Рис. 2. Калибровочная зависимость соотношения  $S_a/S_x$  от содержания хитозана ( $C$ ) в смесях Хт/Ал (а); пример анализа фрагмента спектра смеси Хт + Ал при соотношении компонентов 1:1 (б).

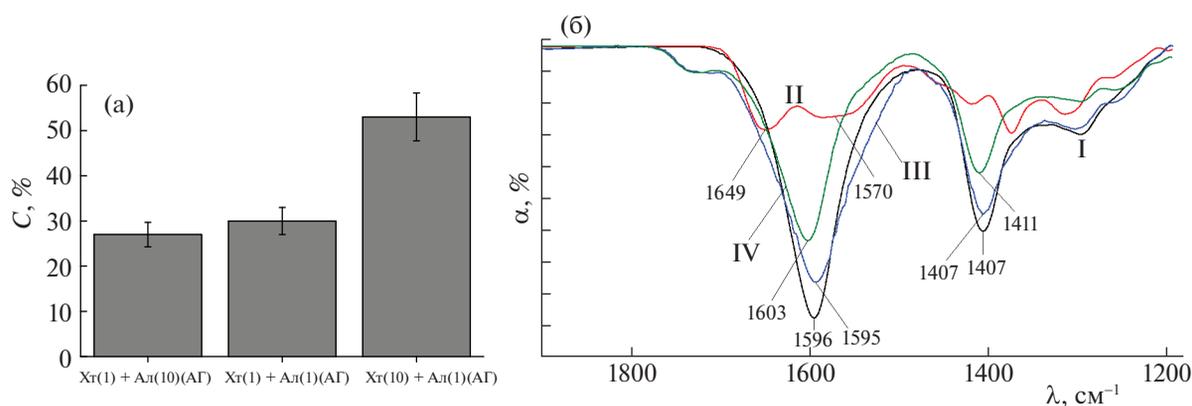


Рис. 3. Гистограмма содержания хитозана в АГ (а); фрагменты ИК-спектров (б) альгината (I – черная кривая), хитозана (II – красная кривая), ксерогеля<sup>1</sup> Хт(10) + Ал(1) (III – синяя кривая) и аэрогеля Хт(10) + Ал(1)(АГ) (IV – зеленая кривая).

зовали соотношение площади под кривой,  $S_a$ , альгината натрия ( $1600\text{ см}^{-1}$ ) и площади под кривой,  $S_x$ , хитозана ( $1650\text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах аэрогелей. Для построения калибровочной зависимости соотношения  $S_a/S_x$  от содержания компонентов были приготовлены смеси с известным содержанием хитозана (20–60%) и альгината (80–40%). Для определения площади под кривой была использована многопиковая обработка спектров по модели “Гаусс” (обработка является встроенным методом анализа в стандартную программу для построения графиков Origin). На рис. 2а приведена калибровочная зависимость, использованная в работе, на рис. 2б – пример анализа фрагмента ИК-спектра смеси Хт(1) + Ал(1).

<sup>1</sup> Получен при сушке гидрогеля на воздухе при комнатной температуре.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 1. Анализ содержания компонентов в получаемых аэрогелях на основе ИПЭК

На рис. 3а приведена гистограмма, отражающая содержание одного из полисахаридов (хитозана) в ИПЭК-аэрогелях. Содержание хитозана было определено с помощью метода ИКС (см. выше). Из рис. 3а видно, что соотношение компонентов в аэрогеле, полученном при взаимодействии растворов хитозана и альгината натрия в массовом соотношении 10 : 1, составило  $\sim 1 : 1$ .

Из литературы известно, что в общих растворах поликатионный хитозан и полианионный альгинат при исходном молярном соотношении хитозан-альгинат  $\geq 1.5$  образуют стехиометрический интерполиэлектролитный комплекс, нерастворимый в воде [45].

Можно полагать, что в данном случае также формируется стехиометрический ИПЭК хитозан/альгинат, структура и состав которого при дальнейших манипуляциях (замене растворителя и сушке в ск-СО<sub>2</sub>) сохраняется и который, собственно, формирует аэрогель. Можно также полагать, что в результате сушки в сверхкритических условиях надмолекулярная организация в ИПЭК упрочняется, при этом, очевидно, формируются новые связи, о чем свидетельствует сдвиг полос поглощения в ИК-спектре ИПЭК АГ по сравнению с исходными полимерами и ксерогелем. Следует отметить, что для образца ксерогеля Хт(10) + Ал(1) характерно такое же содержание компонентов (~50% хитозана). На рис. 3б приведены фрагменты ИК-спектров хитозана (красная кривая), альгината натрия (черная кривая), ксерогеля Хт(10) + Ал(1) и аэрогеля Хт(10) + Ал(1)(АГ). В табл. 1 представлено соотношение полос в ИК-спектрах исходных полисахаридов. Видно, что полосы в спектрах полисахаридов, относящихся к колебаниям СОО<sup>-</sup> групп альгината (1596, 1407 см<sup>-1</sup>), смещаются до 1603 и 1411 см<sup>-1</sup>, соответственно (рис. 3б). Это может свидетельствовать об упрочнении ионных и формировании новых водородных и гидрофобных связей кислородсодержащих фрагментов альгината с окружающими фрагментами полисахаридов.

## 2. Влияние состава аэрогелей на основе хитозана и альгината натрия на содержание в них ГДИ

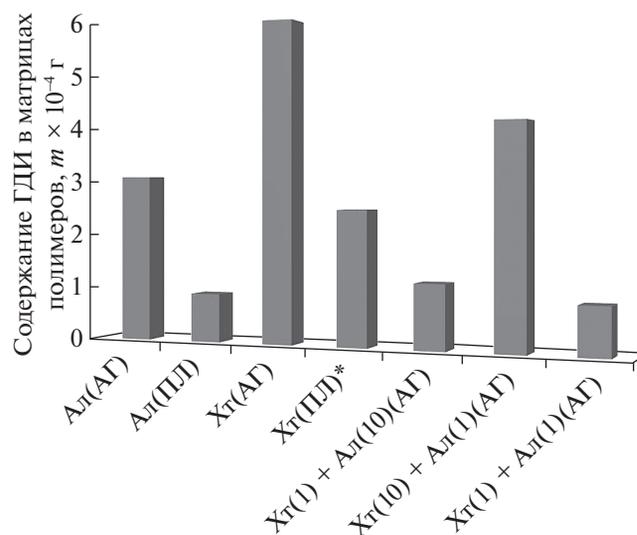
На рис. 4 представлена диаграмма, отражающая содержание ГДИ в полимерных пленках и аэрогелях на основе Хт и Ал, а также их смесей, импрегнированных гидроксифином в среде ск-СО<sub>2</sub>. Показано, что в матрицы аэрогелей удастся ввести в несколько раз больше ГДИ, чем в полимерные пленки. Наибольшее количество ГДИ локализуется в матрице аэрогеля на основе хитозана — до  $6.0 \times 10^{-4}$  гр. По-видимому, большее количество активного вещества, которое удастся ввести в среде ск-СО<sub>2</sub> в матрицы аэрогелей, связано с высокой пористостью, хорошо развитой поверхностью (площадь поверхности используемых в работе АГ, определенная методом БЭТ, составляла 250–320 м<sup>2</sup>/г) и, соответственно, большим внутренним свободным объемом аэрогелей по сравнению с пленками полимеров.

Из данных рис. 4 следует, что в ИПЭК-аэрогелях на основе хитозана и альгината натрия количество введенного ГДИ зависит от содержания исходных компонентов (Хт и Ал) в полимерном АГ. Так, наибольшее количество ГДИ (до  $4.1 \times 10^{-4}$  гр.) наблюдается в АГ Хт(10) + Ал(1), полученном при смешении растворов хитозана и альгината натрия в соотношении 10:1, соответственно, с последующим высушиванием в среде

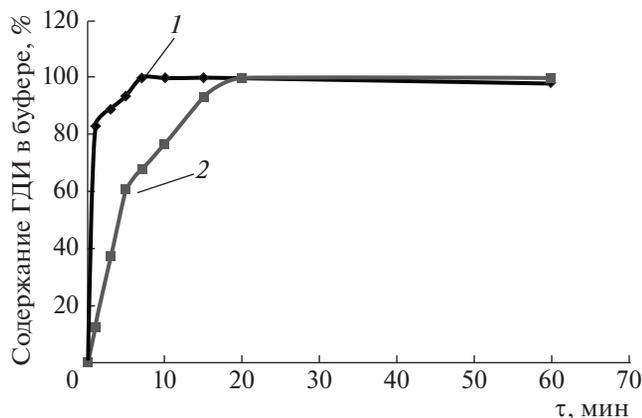
**Таблица 1.** Соотнесение полос в ИК-спектрах альгината и хитозана [46–49]

Альгинат	Хитозан	Отнесение
1596	1649	Амид I СОО <sup>-</sup>
1407	1600–1550	Амид II СОО <sup>-</sup>
1300	1420–1300	СО, ОН, СН

ск-СО<sub>2</sub>. Как было указано в разделе 1, при формировании ксерогелей, а затем и аэрогелей на основе хитозана и альгината натрия (за счет ионных взаимодействий) образуются полиэлектролитные пространственные структуры, так называемые интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК), очевидно, характеризующиеся различной величиной внутреннего свободного объема, в котором могут локализоваться молекулы ГДИ. Кроме того, судя по вышеприведенным данным, ГДИ обладает большим сродством к хитозану, чем к альгинату натрия, и способен, возможно, даже образовывать с Хт межмолекулярные связи (за счет взаимодействия протонированных в кислой среде аминокрупп хитозана и гидроксильных группировок ГДИ). Очевидно, с этим обстоятельством связана обнаруженная зависимость содержания ГДИ в аэрогелях на основе ИПЭК от содержания Хт. Закономерно при этом, что наибольшее содержание ГДИ наблюдается для аэрогеля на основе хитозана.



**Рис. 4.** Содержание ГДИ ( $m \times 10^{-4}$ , г) в 50 мг матрицы индивидуальных и ИПЭК-аэрогелей и полимерных пленок на основе хитозана и альгината натрия, импрегнированных в среде ск-СО<sub>2</sub> (90°C, 12–14 МПа, 3 ч). Данные взяты из [38] для образца Хт(ПЛ).



**Рис. 5.** Кинетические кривые выхода в солянокислый буферный раствор (рН 1.6) исходного ГДИ, введенного в матрицы аэрогелей в среде ск-СО<sub>2</sub> (90°C, 12–14 МПа, 3 ч): 1 – матрица аэрогеля альгината натрия Ал(АГ), 2 – матрица аэрогеля хитозана Хт(АГ).

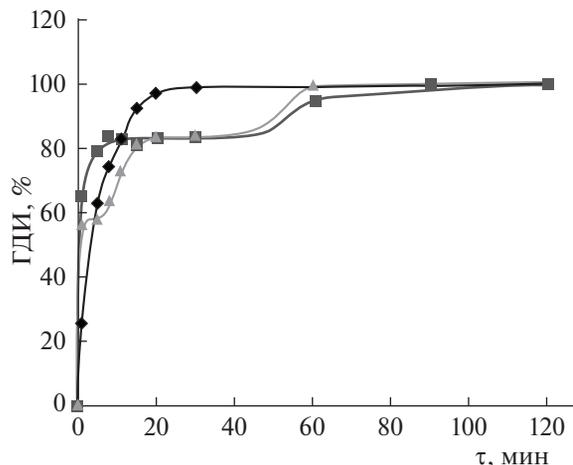
### 3. Кинетика выхода ГДИ в модельную водную среду из матриц АГ, импрегнированных в среде ск-СО<sub>2</sub>

На рис. 5 приведены зависимости содержания исходного (несолюбилизованного) ГДИ, вышедшего в солянокислый буферный раствор из импрегнированных в среде ск-СО<sub>2</sub> матриц индивидуальных аэрогелей на основе хитозана и альгината натрия, от времени.

Из данных рис. 5 видно, что скорость выхода ГДИ в модельную водную среду из аэрогеля альгината натрия выше, чем из аэрогеля хитозана. Так, в случае АГ хитозана 50% выход ГДИ наблюдался в течение 4 мин, а 100% выход ГДИ – в течение 20 мин (рис. 5 кривая 2), в то время как из альгината натрия в течение 4 мин достигался уже 100% выход ГДИ в солянокислый буферный раствор (рис. 5 кривая 1).

Наблюдаемые зависимости подтверждают вышеприведенные заключения, о возникновении взаимодействий между фрагментами макромолекул аэрогеля хитозана и функциональными группировками ГДИ. Очевидно, именно за счет таких взаимодействий молекулы ГДИ удерживаются в полимерной матрице, что способствует замедлению скорости выхода ГДИ из импрегнированного аэрогеля хитозана в модельную водную среду (по сравнению со скоростью выхода ГДИ из аэрогеля альгината натрия). Кроме того, из-за межмолекулярных взаимодействий хитозана и ГДИ, также реализуется возможность введения большего количества ГДИ в матрицу аэрогеля на основе хитозана по сравнению с АГ альгината натрия (рис. 4).

Для матриц ИПЭК аэрогелей на основе хитозана и альгината натрия – Хт(1) + Ал(10) (АГ) и Хт(10) + Ал(1) (АГ) показано, что в обоих случаях



**Рис. 6.** Зависимости содержания ГДИ, вышедшего из матриц ск-импрегнированного аэрогеля Хт(10) + Ал(1) (АГ) в солянокислый буферный раствор, от времени (при различных значениях соотношения  $q$ ):  $\blacklozenge$  – несолюбилизованный ГДИ ( $q = 0$ ),  $\blacksquare$  – ГДИ, солюбилизованный F-127 (при  $q = 0.3$ ),  $\blacktriangle$  – ГДИ, солюбилизованный F-127 (при  $q = 0.6$ ).

50% ГДИ выходит из АГ в буферный раствор в течение 5 мин, а полный выход ГДИ в водную фазу длится около 30 мин.

### 4. Влияние предварительной солюбилизации ГДИ на скорость его выхода из импрегнированных в ск-СО<sub>2</sub> матриц АГ в модельную водную среду

С целью регулирования скорости выхода ГДИ из импрегнированных аэрогелевых матриц, нами были проведены эксперименты по введению в среде ск-СО<sub>2</sub> в матрицы АГ предварительно солюбилизованного плуроником F-127 ГДИ (т.е. солюбилизацию ГДИ проводили перед его введением в полимерную матрицу). Далее была исследована кинетика выхода солюбилизованного ГДИ из аэрогелей в водную фазу.

На рис. 6 приведены кинетические кривые выхода ГДИ в солянокислый буферный раствор (рН 1.6) из импрегнированных в ск-СО<sub>2</sub> образцов ИПЭК-аэрогеля Хт(10) + Ал(1) (АГ) при различных значениях соотношения  $q = c(\text{ГДИ})/c(\text{F-127})$ , характеризующего полноту солюбилизации ГДИ плуроником F-127. Напомним, что полная солюбилизация активного вещества (ГДИ) плуроником F-127 достигается уже при  $q = 0.6$ .

Из кинетических зависимостей, приведенных на рис. 6, видно, что скорость выхода предварительно солюбилизованного ГДИ (при  $q = 0.3$  и  $q = 0.6$ ) из матрицы аэрогеля Хт(10) + Ал(1) (АГ) в буферный раствор ниже по сравнению со скоростью выделения из указанной полимерной матрицы несолюбилизованного ГДИ (рис. 6). Так,

полный выход предварительно солюбилизованного ГДИ (при  $q = 0.6$ ) из матрицы аэрогеля в данном случае длится до 1.5 ч, а несолюбилизованного ГДИ – 30 мин. Следует отметить, что добавление большего количества плуроника F-127 (при  $q = 0.3$ , рис. 6) в процессе солюбилизации ГДИ практически не оказывало влияния на скорость и длительность выхода солюбилизованного ГДИ из импрегнированного аэрогеля в модельную водную среду.

Ступенчатый характер кинетических кривых, приведенных на рис. 6, очевидно, связан с тем, что на начальном этапе происходит высвобождение в водную фазу активного вещества (ГДИ) из приповерхностных слоев аэрогеля, данный этап характеризуется достаточно высокой скоростью выхода. Затем по мере растворения полимерной матрицы в буфере происходит более медленное (из-за стерических факторов и физических взаимодействий активного вещества с матрицей) высвобождение ГДИ, локализовавшегося в объеме полимерного аэрогеля. Когда процесс растворения полимерной матрицы завершается, происходит высвобождение оставшегося в ней количества ГДИ. То есть кинетические кривые, приведенные на рис. 6, являются кривыми с насыщением.

Следует отметить, что аналогичные зависимости (рис. 6), демонстрирующие уменьшение скорости выхода солюбилизованного плуроником F-127 ГДИ из матриц в модельную среду были получены для всех исследуемых в работе типов аэрогелей.

Можно полагать, что при ск-введении солюбилизованного плуроником ГДИ в матрицу ИПЭК аэрогеля Хт + Ал (АГ) происходит взаимодействие между молекулами плуроника F-127 и фрагментами макромолекул альгината натрия, приводящее к нарушению надмолекулярной структуры плуроника [50] и, соответственно, затруднению выхода солюбилизованного плуроником ГДИ из матрицы полимера.

На существование такого межмолекулярного взаимодействия макромолекул плуроника F-127 и альгината натрия указывают также данные дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что при ск-введении несолюбилизованного ГДИ в аэрогель Хт(10) + Ал(1) (АГ) параметры деструкции исходной и импрегнированной несолюбилизованным ГДИ матрицы аэрогеля практически не изменяются. Однако, введение в среде ск-СО<sub>2</sub> предварительно солюбилизованного ГДИ в матрицу аэрогеля Хт(10) + Ал(1) меняло параметры процесса термоокислительной деструкции полимера.

Таким образом, показано, что, используя предварительную солюбилизацию гидрофобных биологически активных соединений перед их

введением в полимерные матрицы в среде ск-СО<sub>2</sub>, можно замедлять скорость выхода таких веществ в модельные биологические среды, что является дополнительным способом пролонгирования действия лекарственных веществ.

Таким образом, использование хитозана и альгината натрия в форме аэрогелей в качестве носителя при получении в среде ск-СО<sub>2</sub> полимерных композиций медицинского назначения позволяет увеличивать в 2–3 раза содержание активного вещества (в данном случае – ГДИ) в матрицах аэрогелей хитозана и альгината натрия (до  $6.0 \times 10^{-4}$  гр.) по сравнению с полимерными пленками на их основе. Можно полагать, что локализация большего количества ГДИ в матрице аэрогеля по сравнению с полимерной пленкой связана с более развитой поверхностью аэрогеля.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено образование интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) в слабокислых совместных водных растворах хитозана и альгината натрия, а также установлен состав ИПЭК аэрогелей указанных полисахаридов. При этом предполагается, что взаимодействие молекул ГДИ после введения в полимерные матрицы происходит в основном с фрагментами макромолекул хитозана. Об этом говорит возможность получения в условиях проводимого эксперимента систем с наибольшим содержанием ГДИ для АГ на основе хитозана.

Показано, что скорость выхода гидроксифина из матриц АГ на основе Ал выше, чем для ГДИ, введенного в АГ на основе Хт. При этом в случае ИПЭК-аэрогелей, скорость выхода ГДИ из матриц практически не зависит от соотношения компонентов (хитозана и альгината натрия) в аэрогеле.

Оказалось также, что для варьирования скорости выхода гидрофобного биологически активного соединения (ГДИ) из ск-импрегнированных аэрогелей, его (ГДИ) необходимо вводить в полимерную матрицу в среде ск-СО<sub>2</sub> в предварительно солюбилизованном полимерном ПАВ (в данном случае – плуроником F-127) виде.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН, тема № FFZE-2022-0010 (1.8 Создание новых полимерных, гибридных и композиционных материалов и их модифицирование с целью широкого практического применения).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sung Y.K., Kim S.W.* // *Biomater. Res.* 2020. V. 24. Article number: 12. <https://doi.org/10.1186/s40824-020-00190-7>
2. *Applications of nanocomposite materials in drug delivery* / Ed. by Dr Inamuddin, A.M. Asiri, A. Moham-mad. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018. P. 203–216.

3. *Simone E.A., Dziubla T.D., Muzykantov V.R.* // Expert Opin. Drug Deliv. 2008. V. 5. № 12. P. 1283. <https://doi.org/10.1517/17425240802567846>
4. *Srivastava A., Yadav T., Sharma S. et al.* // J Biosci. Med. 2016. V. 4. № 1. P. 69. <https://doi.org/10.4236/jbm.2016.41009>
5. *Ulbrich K., Hola K., Subr V. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 9. P. 5338. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00589>.
6. *Chauhan A.S.* // Molecules. 2018. V. 23. № 4. P. 938. <https://doi.org/10.3390/molecules23040938>
7. *Chaudhari H.S., Popat R.R., Adhao V.S. et al.* // J. App. Pharm. Res. 2016. V. 4. № 1. P. 1. <https://www.jap-tronline.com/index.php/joapr/article/view/59>.
8. *Oh J.K.* // Mol. Pharmaceutics. 2017. V. 14. № 8. P. 2459. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.molpharmaceut.7b00567>.
9. *Binauld S., Stenzel M.H.* // Chem. Comm. 2013. V. 49. P. 2082. <https://doi.org/10.1039/C2CC36589H>
10. *Huang D., Deng M., Kuang Sh.* // Trends in Endocrinology and Metabolism. 2019. V. 30. № 12. P. 974. <https://doi.org/10.1016/j.tem.2019.09.004>
11. *Mittal P., Saharan A., Verma R. et al.* // Biomed. Res. Int. 2021. Article number: 8844030. <https://doi.org/10.1155/2021/8844030>
12. *Park J.H., Ye M., Park K.* // Molecules. 2005. V. 10. № 1. P. 146. <https://doi.org/10.3390/10010146>
13. *Macha I.J., Ben-Nissan B., Vilchevskaya E.N. et al.* // Front. Bioeng. Biotechnol. 2019. V. 7. P. 37. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00037>
14. *Son G.H., Lee B.J., Cho C.W.* // J. Pharm. Invest. 2017. V. 47. P. 287. <https://doi.org/10.1007/s40005-017-0320-1>.
15. *Tyler B., Gullotti D., Mangraviti A. et al.* // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 107. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.018>
16. *Fatahi F., Khoddami A., Avinc O.* // Nanomed. Res. J. 2019. V. 4. № 3. P. 130. <https://doi.org/10.22034/NMRJ.2019.03.002>.
17. *Bala I., Hariharan S., Kumar M.* // Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst. 2004. V. 21. № 5. P. 387. <https://doi.org/10.1615/critrevtherdrugcarriersyst.v21.i5.20>
18. *Chang S.H., Lee H.J., Park S. et al.* // Biomacromolecules. 2018. V. 19. № 6. P. 2302. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00266>
19. *Abudula T., Gauthaman K., Mostafavi A. et al.* // Scientific Reports. 2020. V. 10. Article number: 20428. <https://www.nature.com/articles/s41598-020-76971-w>.
20. *Bunker A.* // Physics Procedia. 2012. V. 34. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.05.004>
21. *Hu W., Ying M., Zhang S. et al.* // Biomed. Nanotechnol. 2018. V. 14. № 8. P. 1359. <https://doi.org/10.1166/jbn.2018.2590>
22. *Liu N., Li B., Gong C. et al.* // Colloids Surf. B Biointerfaces. 2015. V. 136. P. 562. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.09.057>
23. *Gonzalez-Aramundiz J.V., Lozano M.V., Fernandez-Megia E. et al.* // Expert Opin. Drug Deliv. 2012. V. 9. № 2. P. 183. <https://doi.org/10.1517/17425247.2012.647906>
24. *Thompson M., Scholz C.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. Article Number 1119. <https://doi.org/10.3390/nano11051119>
25. *Kierys A., Zaleski R., Grochowicz M. et al.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. V. 294. Article number: 109881. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109881>
26. *Ilhan-Ayisigi E., Yesil-Celiktas O.* // Eng. Life Sci. 2018. V. 18. № 12. P. 882. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800038>
27. *Iturrioz-Rodriguez N., Correa-Duarte M.A., Fanarraga M.L.* // Int. J. Nanomed. 2019. V. 14. P. 3389. <https://doi.org/10.2147/IJN.S198848>
28. *Sun Y., Jing X., Ma X. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. Article number: 9159. <https://doi.org/10.3390/ijms21239159>
29. *Gopinath V., Saravanan S., Al-Maleki A.R. et al.* // Biomed. Pharmacother. 2018. V. 107. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.07.136>
30. *Prasher P., Sharma M., Mehta M. et al.* // Colloid Interface Sci. Commun. 2021. V. 42. Article number: 100418. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100418>
31. *Miao T., Wang J., Zeng Y. et al.* // Adv. Sci. 2018. V. 5. Article number: 1700513. <https://doi.org/10.1002/advs.201700513>
32. *Bernkop-Schnurch A., Dunnhaupt S.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2012. V. 81. No 3. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.04.007>
33. *Garg U., Chauhan S., Nagaich U. et al.* // Adv. Pharm. Bull. 2019. V. 9. № 2. P. 195. <https://doi.org/10.15171/apb.2019.023>
34. *Izumrudov V.A., Mussabayeva B.Kh., Kassymova Zh.S. et al.* // Rus. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 10. P. 1046. <https://doi.org/10.1070/RCR4877>
35. *Бровко О.С., Паламарчук И.А., Вальчук Н.А. и др.* // Изв. Уфимского научного центра РАН. 2018. Т. 2. № 3. С. 45. <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2018-2-3-45-49>
36. *Панов Д.А.* // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия. 2018. Т. 4 (70). № 4. С. 311. [http://sn-biolchem.cfuv.ru/wp-content/uploads/2018/12/ilovepdf\\_com-311-319.pdf](http://sn-biolchem.cfuv.ru/wp-content/uploads/2018/12/ilovepdf_com-311-319.pdf).
37. *Кильдеева Н.Р., Бабак В.Г., Вихорева Г.А. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 6. С. 423. <http://www.chem.msu.ru/rus/vmgu/006/423.pdf>.
38. *Cherkasova A.V., Glagolev N.N., Shienok A.I. et al.* // J. Mater. Sci: Mater. Med. 2016. V. 27. Article number: 141. <https://doi.org/10.1007/s10856-016-5753-y>
39. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 4243. <https://doi.org/10.1021/CR0101306>
40. *Solovieva A.B., Kopylov A.S., Savko M.A. et al.* // Scientific Reports. 2017. V. 7. P. 12640. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12945-9>

41. *Kopylov A.S., Aksenova N.A., Savko M.A. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 444.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024422020133>
42. *Штильман М.И.* Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения. М.: Издательство “Лаборатория знаний”, 2016. 331 с.
43. *Ernest Frank Silversmith M.* FrancePatent No 1395112. 1965.
44. *Savko M.A., Aksenova N.A., Akishina A.K. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 2260.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024417110218>
45. *Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A. et al.* // Macromol. Res. 2015. V. 23. № 11. P. 1059.  
<https://doi.org/10.1007/s13233-015-3140-z>
46. *Дудун А.А., Акулина Е.А., Воинова В.В. и др.* // Прикладная биохимия и микробиология. 2019. Т. 55. № 6. С. 559.  
<https://doi.org/10.1134/S0555109919060072>
47. *Hoogmoed C.G., Busscher H.J., de Vos P.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2003. V. 67. № 1. P. 172–8.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.10086>
48. *Knidri H.El., Belaabed R., Khalfaouy R.El. et al.* // JMES. 2017. V. 8. № 10. P. 3648.  
<http://www.jmaterenvironsci.com>.
49. *Dimzon I.K.D., Knepper T.P.* // Int. J. Biol. Macromol. 2015. V. 72. P. 939.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.050>
50. *Kardumyan V.V., Aksenova N.A., Glagolev N.N. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152 (19). Article number: 194901.  
<https://doi.org/10.1063/5.0007362>