

СОДЕРЖАНИЕ

Том 95, номер 5, 2021

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИИ

- Термодинамические аспекты обратимой абсорбции водорода сплавом $Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{1,4}V_{0,5}$
Е. Ю. Аникина, В. Н. Вербецкий 663
- Растворимость, диффузия компонентов и равновесие
в системах CO_2 -этан-тяжелая нефть и CO_2 -пропан-тяжелая нефть
М. М. Асадов, Э. Э. Рамазанова, Э. Н. Алиев 670
- Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии
для изучения устойчивости композиционных материалов
на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена к облучению электронным пучком
*Т. Ю. Киселева, С. А. Ковалева, Т. Ф. Григорьева, А. Б. Цепелев, С. И. Жолудев,
С. В. Восмериков, Е. Т. Девяткина, И. П. Иваненко, О. В. Костенко,
Е. В. Якута, А. С. Илюшин, Н. З. Ляхов* 678
- Термический анализ процессов при твердофазном синтезе литий-титанового феррита
Е. В. Николаев, Е. Н. Лысенко, А. П. Суржиков 686
- Комплексообразование β -циклодекстрина с бензойной кислотой и рутином
в водно-этанольных растворителях: термические и термодинамические характеристики
Фам Тхи Лан, Ву Сюань Минь, Ле Хай Кхоа, Д. Н. Кабилов, Нгуен Тхи Нгоан, Т. Р. Усачева 692

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Контроль, коррекция и восстановление значений физико-химических свойств
органических соединений с использованием рекуррентных зависимостей
И. Г. Зенкевич 700
- Вязкость расплавов Al-In
О. А. Чикова, Н. И. Сеницин, В. В. Вьюхин 709
- Учет не прямых корреляций с помощью модифицированного фрагментного метода
в модели решеточного газа
Ю. К. Товбин 718
- Термодинамические свойства селенидов висмута
Г. С. Гасанова, А. И. Агазаде, Д. М. Бабанлы, Д. Б. Тагиев, Ю. А. Юсиров, М. Б. Бабанлы 729
- Твердофазные равновесия и термодинамические свойства фаз в системе Tm-Ge
С. З. Имамалиева, И. Ф. Мехдиева, В. А. Гасымов, Д. М. Бабанлы, Д. Б. Тагиев, М. Б. Бабанлы 736

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Моделирование спилловера водорода на оксидных каталитических центрах
А. К. Дадаян, Ю. А. Борисов, Ю. А. Золотарев, Н. Ф. Мясоедов 743
- Исследование состояния платины в нанесенных гетерополисоединениях
методом ИК-спектроскопии диффузного отражения
О. П. Ткаченко, Р. А. Газаров, Л. М. Кустов 748
- Жидкофазный синтез 1,2-дигидропиридазин-3,6-диона
в присутствии ионитных катализаторов
С. А. Джумадуллаева, А. Б. Баешов 754

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Состав и устойчивость комплексов меди(II) с криптаном [2.2.2] в водных и водно-этанольных растворах

В. А. Исаева, К. А. Кипятков, Г. А. Гамов, В. А. Шарнин 758

Термодинамика реакций комплексообразования ионов Er^{3+} и Yb^{3+} с L-гистидином в водном растворе

А. И. Лыткин, О. Н. Крутова, В. В. Черников, Н. В. Чернявская, Е. Д. Крутова 765

О структуре жидкой системы моноэтаноламин–вода. Описание смешанных сеток водородных связей

М. Н. Родникова, Г. М. Агаян, Н. К. Балабаев, И. А. Солонина, Е. В. Широкова 770

Физико-химические свойства растворов перхлората натрия в сульфолане

Л. В. Шеина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын 780

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние гетеровалентного допирования катионной подрешетки на гидратацию и состояние кислородо-водородных групп в сложном оксиде $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_{3,95}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$) со структурой Раддлеса–Поппера

Н. А. Тарасова, А. О. Галишева, И. Е. Анимица 787

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Синтез, свойства и антимикробная активность наноструктур AlOOH-Zn-ZnO-LDH

С. С. Тимофеев, А. С. Ложкомоев, С. О. Казанцев, И. Н. Тихонова, М. И. Лернер 792

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод расчета ректификационной колонны для разделения смеси легкой и тяжелой воды

Т. Г. Короткова, Г. И. Касьянов 800

Изучение продуктов взаимодействия гидразинов с изотиоцианатами методами хроматографии и масс-спектрометрии

А. В. Ульянов, К. Е. Полунин, И. А. Полунина, А. К. Бурак 810

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Антиоксидантная активность гидрохинона при окислении 1,4-замещенных бутадиена

А. Д. Чепелева, А. М. Гробов, А. В. Сирик, Е. М. Плисс 818

ХРОНИКА

О создании нового электронного архива научных публикаций по тематике “Химия, Биология и Физиология”

822

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ
АНАЛИЗУ И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИИ

УДК 536.541.183

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАТИМОЙ АБСОРБЦИИ
ВОДОРОДА СПЛАВОМ $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$

© 2021 г. Е. Ю. Аникина^{а,*}, В. Н. Вербецкий^а

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

*e-mail: helena-anikina@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Изучена термодинамика процессов гидрирования и дегидрирования интерметаллического соединения (ИМС) $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ со структурой фазы Лавеса С14 калориметрическим методом в области температур от 323 до 373 К и при давлении водорода до 50 атм. Получены функциональные зависимости $P = f(C)$, $\Delta H_{\text{абс}}(\Delta H_{\text{дес}}) = f(C)$ (P – равновесное давление водорода, $\Delta H_{\text{абс}}(\Delta H_{\text{дес}})$ – парциальная молярная энтальпия абсорбции (десорбции), $C = N/\text{ИМС}$) с использованием калориметра типа Тиана–Кальве, соединенного с волюметрической установкой Сиверта. Установлено, что значения энтальпии для процессов абсорбции и десорбции не постоянны, а изменяются в зависимости от температуры эксперимента. Также установлено, что $C_{\text{макс}} = 2.9$ при 298 К и давлении водорода 50 атм.

Ключевые слова: $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$, гидрид, калориметрия, абсорбция, десорбция, энтальпия, энтропия

DOI: 10.31857/S0044453721050022

В настоящее время человечество столкнулось с серьезной проблемой, а именно – с промышленным (антропогенным) загрязнением окружающей среды. Вот почему интерметаллические соединения, обратимо реагирующие с водородом и образующие гидриды при температуре окружающей среды и невысоком давлении водорода, приобретают особое значение при решении различных технологических проблем. Многокомпонентные сплавы на основе Zr–Ti–Mn с гексагональной структурой фазы Лавеса С14 принадлежат к группе таких ИМС [1–10]. Низкая стоимость этих сплавов по сравнению с ИМС, содержащими редкоземельные металлы, большая водородоемкость, высокая скорость гидрирования, устойчивость к деградации при циклировании являются преимуществами при использовании их для решения различных технологических задач. Сплавы со структурой фазы Лавеса на основе Zr–Ti–Mn–V имеют большую область гомогенности. Равновесное давление водорода и температура, при которой происходит реакция водорода с ИМС, могут быть трансформированы незначительным изменением концентрации металла (или металлов) в сплаве [11–22], что часто необходимо для их использования на практике.

Для производства стационарных и мобильных аккумуляторов, водородных компрессоров и т.д. необходимо проводить технологические расчеты

на основе доступных термодинамических характеристик гидридов ИМС.

Обычно теплоту реакции водорода с ИМС рассчитывают, используя уравнение Вант-Гоффа [1–3, 11, 12, 16, 17, 19–21]. Но часто этот метод не дает точного значения энтальпии реакции водорода с ИМС, так как энтальпия реакции может изменяться с температурой процесса и концентрацией водорода в ИМС. В данной работе мы представляем результаты исследования реакции водорода с соединением $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$, имеющим нестехиометрический состав, двумя методами. Первый метод калориметрический, второй – метод измерения P – C – T -изотерм (P – равновесное давление водорода, C – концентрация водорода в ИМС, $C = N/\text{ИМС}$, T – температура эксперимента). Ранее на основе анализа дифракции нейтронов установлено [23–25], что в суб-стехиометрических соединениях типа AB_2 со структурой фазы Лавеса С14 атомы А-компонента частично занимают кристаллографические позиции В-компонента. Поэтому фактически соединение $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ правильно записать как AB_2 ($Ti_{0.89}Zr_{0.11}$) ($Mn_{1.43}V_{0.52}Ti_{0.05}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИМС $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ синтезировали методом электродуговой плавки стехиометрической смеси чистых исходных металлов: Ti (99.99%), Zr

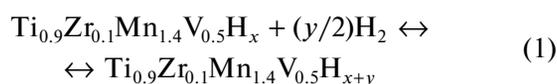
(99.99%), Mn (99.9%) и V (99.9%) в атмосфере аргона под давлением 2 атм. Металлический марганец брали с избытком 4 мас. %, чтобы скорректировать возможные потери металла в процессе плавки. Состав полученного сплава контролировали взвешиванием шихты перед процессом плавки и взвешиванием полученного образца после плавки, а также методом рентгено-флуоресцентного анализа на спектрометре Rigaku Primus II. Для того, чтобы достичь равномерного распределения компонентов, слиток переворачивали и переплавляли 4 раза. Полученный образец отжигали в запаянной кварцевой ампуле при остаточном давлении аргона 0.01 атм и температуре 1073 К в течение 240 ч.

Рентгенофазовые анализы исходного образца $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ и его гидрида $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}H_{2.9}$ выполняли на дифрактометре Huber G 670 Image Plate Guinier camera (CuK_{α} -излучение). Данные рентгенофазового анализа показали, что исходный образец был однофазным ИМС с гексагональной кристаллической структурой фазы Лавеса C14 (пространственная группа $P6_3/mmc$). Структурные данные уточняли по методу Ритвельда [26]. Параметры ячейки исходного образца и его гидрида: $a = 4.917$ (3) Å, $c = 8.049$ (3) Å, $V = 168.5\text{Å}^3$, $c/a = 1.637$ для $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ и $a = 5.267$ (6) Å, $c = 8.596$ (3) Å, $V = 206.9\text{Å}^3$, $c/a = 1.632$, $\Delta V = (V_{\text{hyd}} - V_{\text{ИМС}})/V_{\text{ИМС}} = 22.5\%$ для $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}H_{2.9}$. Как можно видеть из данных рентгенофазового анализа, гидрирование исходного образца не привело к изменению его кристаллической структуры. Полученный гидрид был однофазным соединением с гексагональной структурой фазы Лавеса C14, но его объем увеличился на 22.5%.

Изотермические отношения давление–состав и теплоты абсорбции (десорбции) в системе $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$ были изучены в интервале температур 323–373 К и давлении водорода до 50 атм. Для этого исследования мы использовали теплопроводящий дифференциальный калориметр типа Тиана–Кальве ДАК-12, соединенный с волюметрической установкой Сивертса для измерения волюметрическим методом количества поглощенного или выделившегося водорода. Схема аппарата, методика эксперимента и анализ собранных данных описаны в работах [27, 28]. Дозирующий и реакционный объемы определяли в сериях измерений расширения газа из калиброванных колб в объем (используя уравнения состояния идеального газа $0 < P < 1$ атм). Точность измеряемого объема составляла 0.05% от измеряемой величины. Такая конструкция калориметра позволяла исключить поправки на тепловой эффект ввода газа в систему и изменения в окружающей среде при длительном течении эксперимента.

Так как $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ обратимо реагирует с водородом, один и тот же образец (2.4456 г) использовали во всех экспериментах. Перед началом каждого эксперимента по абсорбции водорода остаточный водород десорбировали при 650–680 К при высоком вакууме вне калориметра. Ошибку эксперимента рассчитывали согласно рекомендациям IUPAC [29] как стандартное отклонение от среднего значения $\delta = \sqrt{\sum \Delta^2 / (n(n-1))}^{-1}$, где Δ – отклонение от среднего значения и n – количество данных точек. Чистота водорода была 99.9999%.

Относительную молярную энтальпию абсорбции (десорбции) $\Delta H_{\text{абс}}$ ($\Delta H_{\text{дес}}$) определяли из теплового эффекта реакции



по уравнению $Q = SA/\Delta n$, где S – площадь под кривой тепловыделения, A – чувствительность прибора, определяемая по электрической калибровке для каждого эксперимента (мДж/мм²), и Δn – количество молей водорода, выделяющегося (поглощающегося). В работе [30] было показано, что измеряемые теплоты соответствуют энтальпиям реакции, когда выражаются на моль H_2 или $1/2H_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

P–C–T-измерения

Реакция взаимодействия водорода с $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ была изучена при температурах 323, 333, 353 and 373 К и давлении водорода до 50 атм. Были получены *P–C*-изотермы для процессов абсорбции и десорбции. Зависимости $P = f(C)$ показаны на рис. 1 и 2.

На полученных зависимостях *P–C* (см. рис. 1 и 2) мы можем выделить три области: $0 < C < 1.0$, $1.0 < C < 2.3$ и $C > 2.3$. Первая область соответствует образованию α -твердого раствора водорода в ИМС. Система $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$ имеет широкую α -область в интервале температур от 323 до 373 К. Такая широкая α -область является характерным свойством интерметаллических соединений со структурой фазы Лавеса C14, содержащих ванадий [4, 14, 15, 20]. Вторая область – это область сосуществования двух фаз $\alpha + \beta$. Третья область ($C > 2.3$) – это область раствора водорода в фазе β -гидрида. Следует также отметить существование точек перегиба при $C \sim 1$ на зависимостях абсорбции и десорбции, полученных для каждой температуры. Более того, увеличение температуры эксперимента не приводит к изменению этой позиции, только увеличивает наклон плато и сокращает его протяженность.

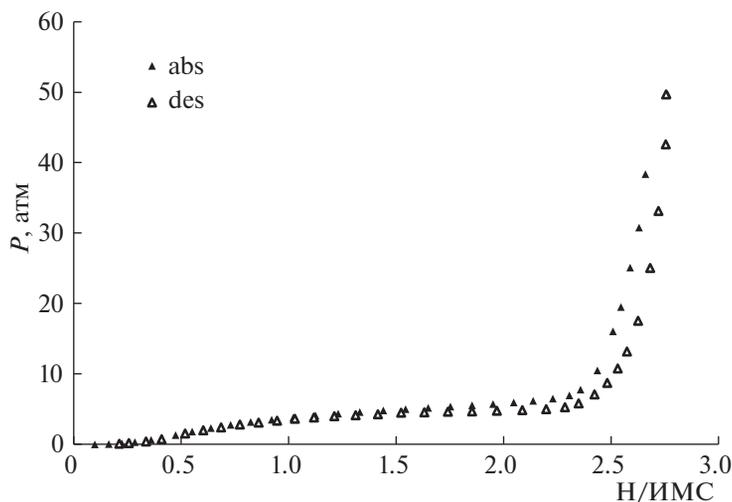


Рис. 1. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 323 К для системы $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}-\text{H}_2$.

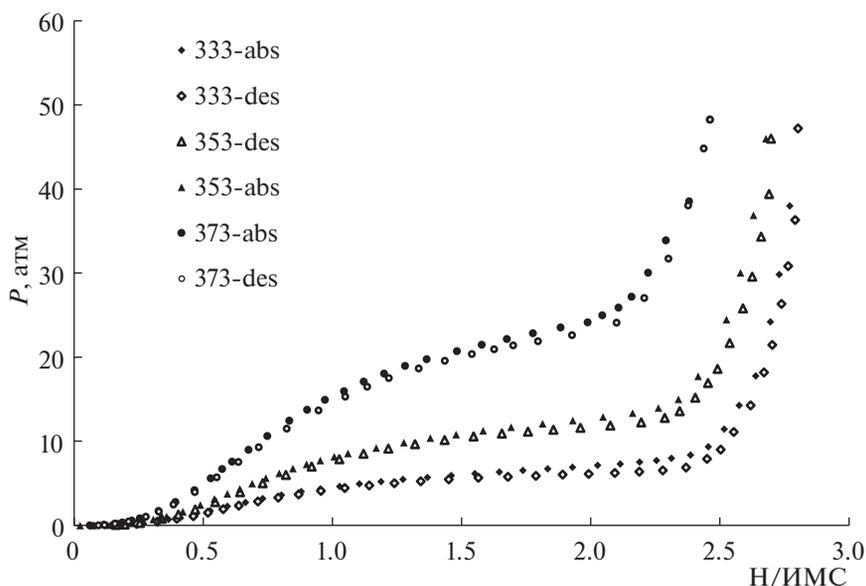


Рис. 2. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 333, 353 и 373 К для системы $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}-\text{H}_2$.

Также необходимо отметить другое характерное свойство системы $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}-\text{H}_2$. Как можно видеть на рис. 1 и 2, гистерезис давления водорода для процессов абсорбции и десорбции очень мал. Кроме этого, величина гистерезиса отличается в разных областях концентрации водорода в $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}$, как это показано в табл. 1. Мы рассчитали величину гистерезиса как $\ln(P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}})$ и как потери тепла в окружающую среду при циклировании (на $1/2\text{H}_2$), используя уравнение [31]:

$$w = 1/2RT \ln(P_{\text{а}}/P_{\text{д}}) = -q. \quad (2)$$

Калориметрические результаты

Зависимости парциальных мольных энтальпий абсорбции и десорбции от концентрации водорода C в исследуемом соединении, полученные при 323, 333, 353 и 373 К, представлены на рис. 3–5.

Можно видеть, что при $0 < C < 0.1$ значения энтальпии абсорбции по абсолютной величине очень высоки (-68 кДж/(моль H_2)). Мы предполагаем, что в этой области концентраций водорода в $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}$ имеем дело с процессом хемосорбции водорода на поверхности ИМС. Затем значения энтальпии уменьшаются по абсолютной величине. Зависимость $|\Delta H_{\text{абс}}|$ от C проходит

Таблица 1. Значения гистерезиса при различных температурах и концентрациях водорода в системе $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}-\text{H}_2$

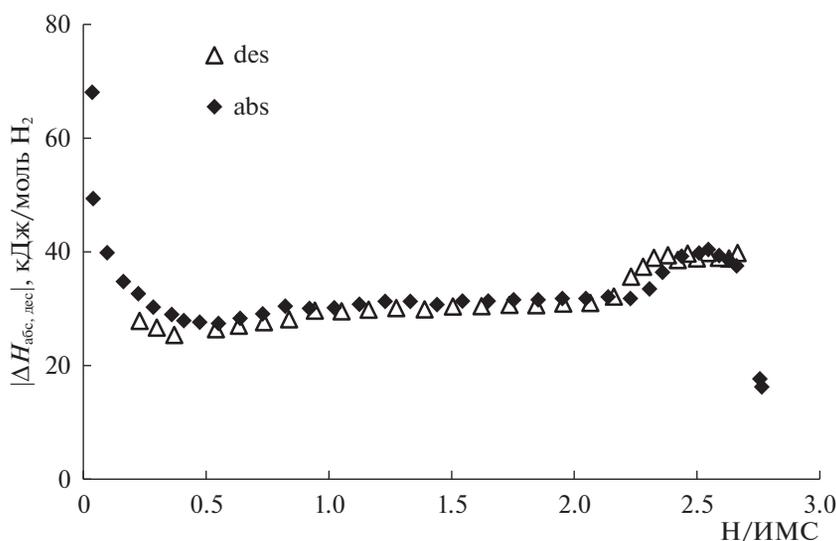
Соединение	T, K	$\text{H}/\text{ИМС}$	$\ln(P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}})$	$1/2RT\ln(P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}})$, Дж/(моль $1/2\text{H}_2$)
$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}$	323	1.5	0.166	223.9
		2.5	0.321	432.3
	333	1.5	0.079	110.0
		2.5	0.236	326.9
	353	1.5	0.061	90.1
		2.4	0.156	229.2
$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.3}\text{V}_{0.7}$ [32]	345	2.5	0.29	415.9
$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{V}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}$ [31]	298	1.5	—	≈ 300

через минимум при $0.4 < C < 0.7$ ($|\Delta H_{\text{абс}}| \sim 25\text{--}26$ кДж/(моль H_2)) и после этого значения энтальпии начинают расти. Высокие значения $|\Delta H_{\text{абс}}|$ в начальной области можно объяснить наличием водородных ловушек в ИМС, образованных элементами (Ti и V), имеющими высокое сродство к водороду. Известно [23–25], что водород располагается в тетраэдрических междоузлиях $[\text{A}_2\text{B}_2]$ и $[\text{AB}_3]$ в ИМС с гексагональной структурой фазы Лавеса C14. Если мы рассматриваем ZrMn_2 , где ловушечные междоузлия образованы двумя атомами циркония и двумя атомами марганца, то ловушки — это дефекты в интерметаллическом соединении, где раствор водорода особенно энергичен, и в общем ловушки — это не совсем тетраэдры A_2B_2 .

В нашем случае атомы ванадия и некоторая часть атомов титана занимают В-позиции (28 ат. %). Это приводит к образованию междоузлий с силь-

ным сродством к водороду, действующих как ловушки. Мы можем предположить, что некоторые междоузлия $[\text{A}_2\text{B}_2]$ трансформировались в $[\text{A}_4]$ и $[\text{A}_3\text{B}]$, которые реагируют с водородом с выделением большего количества энергии. Вот почему мы предполагаем, что в этом случае ловушки, заполняемые водородом на начальной стадии гидрирования, не являются тетраэдрами, имеющими дефекты, как об этом указывалось в работе [33], но они образованы элементами, которые имеют высокое сродство к водороду.

Увеличение концентрации водорода в ИМС приводит к появлению сил отталкивания атомов $\text{H}-\text{H}$ в системе $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{V}_{0.5}-\text{H}_2$. Дальнейшее увеличение концентрации водорода в ИМС ведет к росту значений $|\Delta H_{\text{абс}}|$ и при $C \sim 0.9$ (323 К) начинает образовываться β -фаза. На изотермах $P-C$ в этой области концентраций существуют точки перегиба. Значения энтальпии по абсолютной вели-

**Рис. 3.** Зависимости энтальпии абсорбции и десорбции водорода от состава при 323 К.

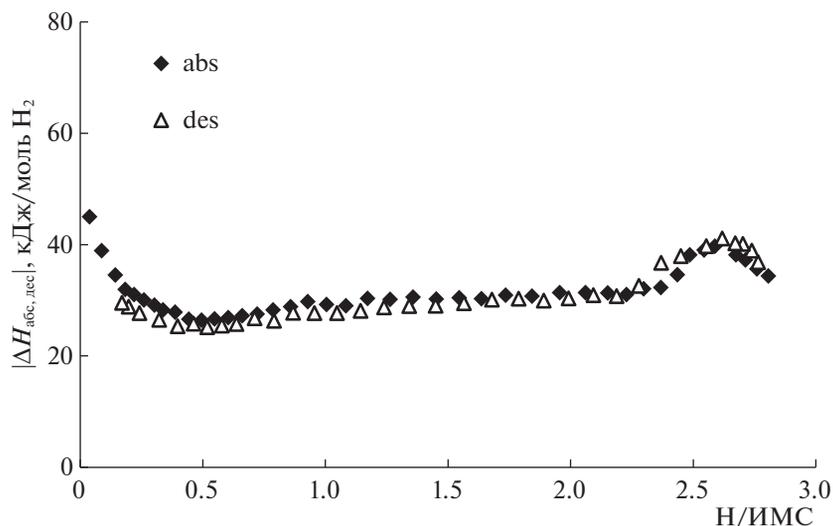


Рис. 4. Зависимости энтальпии абсорбции и десорбции водорода от состава при 333 К.

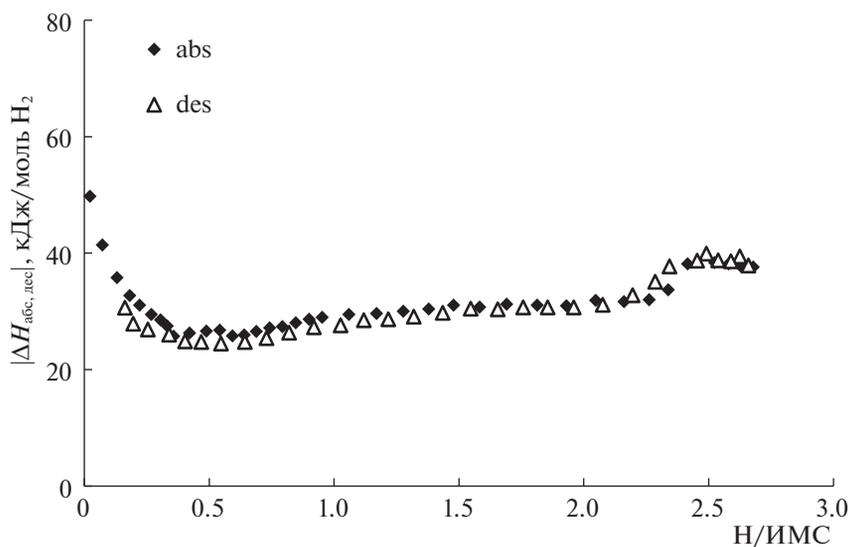


Рис. 5. Зависимости энтальпии абсорбции и десорбции водорода от состава при 353 К.

чине немного возрастают вдоль плато ($0.9 < C < 2.1$) от -30.3 до -32.0 кДж/(моль H_2) при 323 К (~ 1.5 кДж/(моль H_2)). Среднее значение $\Delta H_{абс} = -31.0 \pm 0.2$ кДж/(моль H_2) при 323 К в области плато ($0.9 < C < 2.0$). На границе фазы $\alpha + \beta/\beta$ на изотермах $|\Delta H_{абс}| - C$ существует максимум в $|\Delta H_{плато}|$ ($2.3 < C < 2.7$) $|\Delta H_{абс}| = 38.9 \pm 1.5$ кДж/(моль H_2). Такое явление наблюдалось авторами в системах AB_2-H_2 в работах [11, 33–38]. Фланаган в работе [33] объяснил это явление следующим образом. Так как порции водорода добавляются или отбираются из гидрида ИМС вблизи фазовой границы ($\alpha + \beta/\beta$), это приводит к некоторому частичному перекрытию в значениях энтальпии, т.е. когда

порция водорода добавляется в конце плато, измеряемая энтальпия может содержать вклад и от двухфазной, и от однофазной области.

Полученные calorиметрические данные представлены в табл. 2 для 323, 333, 353 и 373 К. Следует отметить, что значения энтальпии для процессов гидрирования и дегидрирования в области концентраций водорода 2.3–2.7 совпадают по абсолютной величине в пределах ошибки. Затем мы проанализировали область концентраций водорода 1.0–2.0 и увидели энтальпийный гистерезис. Значения энтальпии для процессов гидрирования и дегидрирования совпадают по абсолютной величине на участке 1.5–2.0. Но в области

Таблица 2. Температурная зависимость энтальпии реакции для системы $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$ (I и II – области абсорбции и десорбции соответственно)

T, K	I	$\Delta H_{абс},$ кДж/(моль H_2)	II	$\Delta H_{дес},$ кДж/(моль H_2)
323	0.9–2.1	-31.0 ± 0.2	1.2–2.1	30.3 ± 0.2
	2.3–2.7	-38.9 ± 1.5	2.3–2.7	39.3 ± 0.3
333	1.1–2.1	-30.7 ± 0.2	1.5–2.1	30.1 ± 0.4
	2.4–2.7	-37.6 ± 1.7	2.3–2.7	38.7 ± 0.7
353	1.5–2.1	-31.2 ± 0.4	1.4–2.1	31.1 ± 0.4
	2.3–2.7	-37.7 ± 1.2	2.3–2.7	38.3 ± 0.8
373	1.1–1.9	-29.0 ± 0.3	1.1–1.9	30.3 ± 0.3

$0.9 < C < 1.5$ мы можем наблюдать небольшой гистерезис энтальпий.

Ранее в работе [25] мы исследовали систему $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}-H_2$ рентгенофазовым и нейтронографическим анализом, а также калориметрическим методом. $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$ – это интерметаллическое соединение со структурой фазы Лавеса C14 субстехиометрического состава (в пересчете на $AB_2 Ti_{0.89}Zr_{0.11}Mn_{1.39}V_{0.54}Ti_{0.07}$). Результаты калориметрических исследований показали зависимость энтальпии реакции гидрирования (дегидрирования) от температуры эксперимента и концентрации водорода в ИМС. Было обнаружено существование одной или двух областей с постоянными значениями энтальпии, причем значения энтальпии в области с более высоким содержанием водорода в ИМС больше полученных в области с меньшей концентрацией водорода. Соединение, исследованное в данной работе, незначительно отличается по составу от соединения $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$. Это отличие приводит к изменению в огранке тетраэдрических междоузлий $24l, 12k_1, 6h_1$ и $6h_2$.

Мы определили, что энтальпии незначительно увеличиваются по абсолютной величине с ростом концентрации водорода в системе $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$. Увеличение составляет ~ 1.5 кДж/(моль H_2).

Сравнивая данные [25, 38] с результатами настоящей работы, мы можем видеть следующее. Незначительные изменения в соотношении металлических атомов в ИМС и, следовательно, в огранке междоузлий, занимаемых атомами водорода, приводит к заметным различиям в термодинамических характеристиках реакций. Увеличение $|\Delta H_{абс}|$ вдоль плато может быть связано с некоторым искажением в кристаллической решетке и появлением нового типа междоузлий, занимаемых водородом, которые сопровождаются выделением большего количества тепла.

После завершения калориметрического исследования системы $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$ образец $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ был прогидрирован до состава $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}H_{0.3}$. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура образца осталась структурой фазы Лавеса C14 исходного образца с немного расширенными параметрами решетки ($a = 4.936 \text{ \AA}(3), c = 8.109 \text{ \AA}(3), V = 171.1 \text{ \AA}^3, (V_{hyd} - V_{ИМС})/V_{ИМС} = 1.5\%$) по сравнению с параметрами исходного соединения, что соответствует образованию твердого α -раствора водорода в исследуемом ИМС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция водорода с интерметаллическим соединением $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ изучена в области температур от 323 до 373 К при давлении водорода до 50 атм. Получены зависимости $P = f(C), \Delta H_{абс}(\Delta H_{дес}) = f(C)$. Показано, что значения парциальной мольной энтальпии реакции водорода с $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ изменяются при переходе от одной температуры к другой. Также следует отметить, что значения энтальпии немного увеличиваются с ростом концентрации водорода в $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}$ (по абсолютной величине). Кроме того, характерной особенностью системы $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.5}-H_2$ является наличие гистерезиса давления и энтальпии. Более того, значения гистерезиса давлений изменяются с концентрацией абсорбированного (десорбированного) водорода. Сравнивая результаты, полученные в данной работе и в [36], можно видеть, что даже минимальное изменение в составе исходного интерметаллического соединения может привести к значительным изменениям в термодинамических свойствах системы ИМС– H_2 .

Авторы выражают благодарность С.А. Лушникову за техническую помощь в приготовлении образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oesterreicher H., Bittner H.* // J. Matter Res. Bull. 1978. V. 13. С. 83.
2. *Gamo T., Moriwaki Y., Yanagihara N. et al.* // Proc. 3 WHES, 1981. P. 2127.
3. *Sinha V.K., Pourarian F., Wallace W.E.* // J. Less-Common Met. 1982. V. 87. P. 283.
4. *Liu Bin-Hong, Kim Dong-Myung, Lee Ki-Young et al.* // J Alloys Compd. 1996. V. 240. P. 214. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02245-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02245-1)
5. *Mitrokhin S.V.* // J Alloys Compd. 2005. V. 404–406. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.078>
6. *Verbetsky V.N., Mitrokhin S.V.* // Russ. Materialovedenie. 2009. V. 1. P. 48.

7. *Kazemipour M., Salimijazi H., Saidi A. et al.* // Int J Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 12784.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.085>
8. *Ivanchenko V.G., Dekhtyarenko V.A., Pryadko T.V.* // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2015. V. 37. № 4. P. 521.
9. *Galvis E., Leardini F., Bodega J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 23. P. 9780.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.125>
10. *Fang Fang, Li Yongtao, Zhang Qingan et al.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 8215.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.059>
11. *Mitrokhin S.V., Bezuglaya T.N., Verbetsky V.N.* // J. Alloys Compd. 2002. V. 330–332. P. 146. doi.org/
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01469-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01469-4)
12. *Shaltiel D., Jacobs I., Davidov D.* // J. Less-Common Met. 1977. V. 53. P. 117.
13. *Pourarian F., Wallace W.E.* // J. Solid State Commun. 1983. V. 45. P. 223.
14. *Bobet J.-L., Chevalier B., Damet B.* // J. Intermetallics. 2000. V. 8. № 4. P. 359.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00092-8)
15. *Bobet J.-L., Darriet B.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2000. V. 25. P. 767.
16. *Kandavel M., Ramaprabhu S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. № 44. P. 7501.
17. *Kandavel M., Ramaprabhu S.* // J. Alloys Compd. 2004. T. 381. C. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.081>
18. *Xu Shen-Dong, Fang Liang, Ding Xiao-Li* // Alloys. Acta Phys.-Chim. Sin.
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201512154>
19. *Kandavel M., Bhat V.V., Rougier A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 3754.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.042>
20. *Li G., Nishimiya N., Satoh H. et al.* // J. Alloys Compd. 2005. V. 393. P. 231.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.097>
21. *Guo Xiumei, Wu Erdong* // J. Alloys Compd. 2008. V.455. P. 191.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.066>
22. *Khan A., Broz P., Premovic M. et al.* // J. Phys Chem. 2016. V. 18. P. 23326.
<https://doi.org/10.1039/c6cp04542a>
23. *Fruchart D., Soubeyroux J.L., Hempelmann R.* // J. Less-Common Met. 1984. V. 99. P. 307.
24. *Mitrokhin S.V., Smirnova T.N., Somenkov V.A. et al.* // J. Alloys Compd 2003. V. 356–357. P. 80.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00257-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00257-3).
25. *Anikina E.Yu., Lushnikov S.A., Agafonov S.S. et al.* // The Proceedings of the HYPOTHESIS 2015 Conference. Toledo, Spain, 2015. P. 1.
26. *Izumi F.* // J. Rigaku. 2000. V. 17. № 1. P. 34.
27. *Anikina E.Yu., Verbetsky V.N.* // J. Alloys Compd 2002. V. 330–332. P. 45.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01509-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01509-2)
28. *Anikina E.Yu., Verbetskiy V.N., Savchenko A.G. et al.* // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. V. 7. № 4. P. 497.
<https://doi.org/10.1134/S2075113316040031>
29. *Currie L.A., Svehla G.* // J. Pure Appl Chem. 1994. V. 66. P. 595.
30. *Boureau G., Kleppa O.* // J. Chem. Thermodynamics. 1977. P. 543.
31. *Flanagan T.B., Clewely J., Kuji T. et al.* // J Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. V. 82. № 1. P. 2589.
<https://doi.org/10.1039/F19868202589>
32. *Anikina E.Yu., Verbetsky V.N.* // Int J Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 27. P. 11520.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.126>
33. *Flanagan T.B., Luo W., Clewley J.D.* // Z. Phys. Chemie. 1993. V. 179. P. 35.
34. *Luo W., Clewley J.D., Flanagan T.B. et al.* // J Alloys Compd. 1992. V. 185. P. 321.
35. *Grant D.M., Murray J.J., Post M.L.* // J. Solid State Chem. 1990. V. 87. № 2. C. 415.
36. *Ivanova T.V., Verbetsky V.N.* // J. Alloys Compd. 1999. V. 293–295. C. 34.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00394-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00394-1)
37. *Anikina E.Yu., Verbetsky V.N.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. C. 443.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.146>
38. *Anikina E.Yu., Verbetsky V.N.* NATO Science Series A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Ed. by T.N. Veziroglu, 2006. P. 427.

**XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ
АНАЛИЗУ И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИИ**

УДК 541.8

**РАСТВОРИМОСТЬ, ДИФФУЗИЯ КОМПОНЕНТОВ И РАВНОВЕСИЕ
В СИСТЕМАХ CO₂–ЭТАН–ТЯЖЕЛАЯ НЕФТЬ
И CO₂–ПРОПАН–ТЯЖЕЛАЯ НЕФТЬ**

© 2021 г. М. М. Асадов^{a,b,*}, Э. Э. Рамазанова^a, Э. Н. Алиев^a^a НИИ “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии”, Баку, Азербайджан^b Национальная академия наук Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

*e-mail: mirasadov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Приведены результаты исследования ($T = 320\text{--}355\text{ К}$ и $P = 2\text{--}15\text{ МПа}$) растворимости, диффузии компонентов смесей и фазового поведения в системах CO₂–этан–тяжелая нефть (I) и CO₂–пропан–асфальтен (II). В качестве тяжелой нефти использованы высокомолекулярные углеводороды (0.9952 мас. доли атомов углерода C7+, содержащиеся в тяжелой Бакинской (Апшеронское месторождение, Азербайджан) нефти ($\rho_{\text{oil}} = 952.15\text{ кг/м}^3$ и $\mu_{\text{oil}} = 724.15\text{ МПа}$ с при атмосферном давлении и температуре пласта 300 К). Изучена растворимость смесей CO₂–этана и CO₂–пропана в тяжелой нефти при 288–303 К и 100–600 кПа. Показано, что растворимость смесей CO₂–этан и CO₂–пропан в тяжелой нефти увеличивалась с ростом давления при постоянной температуре и уменьшается с ростом температуры. Установлено, что коэффициент диффузии CO₂–этан и CO₂–пропан в системах I и II при 287–303 К и давлении 2 МПа соответственно увеличивается с давлением и уменьшается по мере увеличения плотности нефти. Построены P – T -проекция фазовых диаграмм P – T – x для систем сверхкритических флюидов (СКФ) CO₂–этан–тяжелая нефть и СКФ CO₂–пропан–тяжелая нефть.

Ключевые слова: смеси CO₂–этан и CO₂–пропан, тяжелая нефть, растворимость смесей, бинарная диффузия, сверхкритические флюиды, P – T -проекция флюидных систем

DOI: 10.31857/S0044453721050046

Технологическая обработка нефтегазоконденсатных смесей с применением сверхкритических флюидов (СКФ), например, диоксида углерода (CO₂), требует знаний о диффузии и растворимости компонентов [1–4]. Однако диффузия компонентов СКФ CO₂ и их фазовые взаимодействия в системах с участием тяжелых фракций нефти слабо изучены [5, 6], особенно растворимость [7–10] и диффузия [11–14] компонентов во флюидных смесях с участием тяжелых фракций нефти (асфальтенов) [9–12]. Мало работ по коэффициентам диффузии углеводородов в областях, близких к критической точке сверхкритического флюида CO₂ (>305 К, >10 МПа). Кроме того, такие растворители, как этан [15–17] и пропан [17–19] также используются в качестве СКФ, в которых бинарные коэффициенты диффузии были измерены для различных органических соединений [20] с маленькой молекулярной массой.

Для расчета коэффициента бинарной диффузии флюидов при высоких давлениях предложены различные модели, которые используются для по-

лучения корреляций между важными факторами. Типичная погрешность в этих корреляциях оценивается в пределах 10–30% [16, 21–27]. Для определения коэффициентов молекулярной диффузии, например, в бесконечно разбавленных сверхкритических жидкостях в [16] предложено уравнение:

$$D_{12} = \beta\sqrt{T} \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^\gamma \left[\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\right]^{1/2} \frac{V_0}{\sigma_{12}^2} \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^\alpha - b_2\right],$$

$$\alpha = f\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} - \frac{1}{3},$$

$$b_2 = \frac{b}{a} = \left[-0.2440\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2 + 0.8491\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) + 0.6001\right] \left[\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{-0.03587}\right],$$
(1)

где $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2/2)$ для диаметра сферы σ , m_1/m_2 – молекулярные массы для флюидных смесей, содержащих органические компоненты.

Для получения уравнения (1) использована модель грубой сферы, предложенная в работе [17]. Эмпирические константы σ и γ уравнения (1) подобраны из многочисленных экспериментальных данных по диффузии ограниченных смесей в широком диапазоне температур и давлений. Проведены сравнения модели с литературными данными для систем углеводород–СКФ CO_2 с известными критическими константами (T_c и V_c). Анализ критических констант 101 органических систем, доступных из литературы, показывает, что вычисленная средняя погрешность бинарной диффузии по уравнению (1) составляет ~15%.

Известны современные методы измерения диффузии растворителя в тяжелой нефти в практических условиях нефтяного пласта [28–31]. В этих работах изучены диффузия растворителя в динамической висячей капле [28], диффузия газообразных растворителей в тяжелой нефти с использованием магнитно-резонансной томографии [29], диффузия пропана (C_3H_8) в тяжелой нефти при 80–130°C и ≤ 1900 кПа [30] и диффузия в системе нефть– CO_2 в пластовых условиях с использованием акустически контролируемого сепаратора [31]. В частности, в [28] исследована диффузия растворителя в динамической висячей капле нефти. Диффузия растворителя (диоксид углерода) при этом вызывает физическое изменение формы и объема капли нефти до достижения равновесного состояния. Этот экспериментальный метод проверен для измерения диффузии CO_2 в образце тяжелой нефти (общее количество растворенного твердого вещества составляло 4310 мг/л). Показано, что способ позволяет измерять коэффициент диффузии растворителя в пробе нефти при постоянном заданном давлении 0.1–7.2 МПа и температуре. Одно измерение коэффициента диффузии может быть выполнено в течение 1 ч, при этом требуется только небольшое количество пробы нефти.

Изучена также зависимость коэффициента диффузии СКФ CO_2 от состава и свойств нефти в условиях плотного нефтяного пласта [32]. С использованием математической модели, объединяющей уравнение диффузии Фика и уравнение состояния Пенга–Робинсона [21], описаны процесс массопереноса и изменение экспериментальных данных о коэффициенте диффузии СКФ CO_2 .

Однако процесс диффузии сверхкритических бинарных систем в тяжелой нефти мало изучен. Изучение закономерностей поведения углеводородной системы под высоким давлением имеет научное и практическое значение. Это связано, в частности, с тем, что она позволяет предсказать фазовые превращения флюидов в суперкритических условиях [33]. Бинарные и многокомпонентные нефтяные флюидные системы имеют

свои особенности в области, лежащей вблизи критических давлений и температур [34]. Критическое давление смеси обычно выше, чем критическое давление чистых компонентов. Величина критической температуры различных смесей находится между критическими температурами компонентов [35].

Природные углеводородные смеси отличаются большим разнообразием состава. Поэтому фазовые диаграммы нефтегазовых смесей зависят также от состава нефти и газа [36]. Размеры двухфазных областей обычно возрастают по мере того, как в составе углеводородной смеси распределение между компонентами становится равномерным.

Анализ литературы показывает, что низкие коэффициенты диффузии CO_2 в нефтяных системах можно объяснить составом и свойствами нефти [37, 38]. В частности, увеличение вязкости, т.е. доли тяжелых компонентов нефти, замедляет скорость процесса массопереноса [39], т.е. при этом увеличивается сопротивление к массопереносу CO_2 .

Результаты расчетов фазовых P – T – x -диаграмм для некоторых углеводородсодержащих систем приведены в работах [40, 41].

Цель данной работы – изучение растворимости, бинарной диффузии и фазового равновесия в системах CO_2 –этан–тяжелая нефть и СКФ CO_2 –пропан–тяжелая нефть.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дистиляционный и абсорбционно-хроматографический анализ состава сырой тяжелой нефти месторождения Апшерона (2014 год, Баку, Азербайджан) показал, что в ее составе мольная доля углеводородов с числом атомов углерода ≥ 7 составляет 0.9877 [6, 12]. Абсорбционно-хроматографическим методом (ASTM D 2007) разделили тяжелую нефть на следующие фракции: насыщенные и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (табл. 1). Относительная молекулярная масса и плотность углеводородов составляет 391 г/моль и 957 кг/м³. Чистота CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , использованных для этого исследования, составляла 99.995, 99.99 и 99.99% соответственно.

Для измерения растворимости в системах СКФ CO_2 –этан–тяжелая нефть (I) и СКФ CO_2 –пропан–тяжелая нефть (II) использовали гравиметрический способ с динамическим газосорбционным анализатором (IGA 003, Hiden Isochema Ltd., Warrington, UK). Смесь растворителей готовили до требуемого состава из газов CO_2 –этан (пропан) с использованием объемного метода в стальных баллонах высокого давления. Мольные соотношения [растворитель] : [растворенное ве-

щество] брали таким образом, чтобы CO_2 был в избытке по отношению к углеводородному компоненту. Смеси CO_2 –этан (пропан) переносили из баллонов в водяную баню, поддерживаемую при 273 К. Газы проходили через теплообменники, которые доводили их до температуры водяной бани. Сжиженные смеси CO_2 –этан (пропан) хранили в стальных гидроцилиндрах. Здесь сжиженная смесь находилась под давлением с помощью гидравлического поршня, работу которого контролировали с помощью насоса. В качестве гидравлической жидкости использовали толуол. Для создания СКФ смеси CO_2 –этан (пропан) пропускали через теплообменник в масляную баню, температуру которой контролировали с точностью до ± 1 К.

Измерения коэффициента диффузии проводили на лабораторной установке, собранной по методике, описанной в работах [42–45]. В указанных работах приведены также схема измерительной установки, методика проведения экспериментов и процедура определения коэффициента диффузии в сверхкритических флюидах CO_2 . Оборудование включает в себя жидкостной хроматограф (SUPREX 200A) с клапаном, двумя пустыми колонками из нержавеющей стали, детектор на выходе из колонок и предохранитель, расположенный между колонкой и детектором. После того, как температура и давление в изучаемой системе достигли желаемых значений, системе давали возможность уравновеситься в течение 1–2 ч. После установления теплового и гидродинамического равновесия начали измерения. Диоксид углерода подавали шприцевым насосом при скорости потока 0.15 мл/мин. Линейную скорость CO_2 определяли с помощью расходомера. Раствор вводили в поток диоксида углерода с помощью инъекционного клапана.

Эксперименты проводили при 288–303 К и давлении 2 МПа. Тестирование экспериментальной установки проводили, измеряя бинарные коэффициенты диффузии (D_{12}) ацетона и толуола в СКФ– CO_2 . Погрешность измерения D_{12} составляла $\leq 2\%$. Полученные значения D_{12} хорошо совпадали с данными [42–45]. Критические состояния и фазовое поведение компонентов систем I и II изучали ($T = 287$ – 355 К and $P = 2$ – 15 МПа) на углеводородно-конденсатной установке марки УГК-4, включающей двойной реактор типа OL-105/02.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость. Растворимости смесей CO_2 –этан и CO_2 –пропан в тяжелой нефти и фракций нефти были измерены при 288–303 К и 100–600 кПа. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанного с этаном (пропаном), до растворения в нефти в системах I и II составляла

Таблица 1. Анализ тяжелой нефти и молярной массы каждой фракции (M – молярная масса)

Образец	S , мас. %	M , г/моль
Сырая нефть всего	100	391
Насыщенные углеводороды	25	362
Ароматические углеводороды	24	389
Смолы	23	952
Асфальтены	11	1897
Летучие органические соединения (<313 К)	17	

0.85–0.87. В качестве примера на рис. 1 приведены термобарические зависимости растворимости CO_2 –пропан (0.15 мол. доли C_3H_8) в тяжелой нефти при температурах 288, 297 и 303 К и 2 МПа. Из рис. 1 видно, что растворимость смеси CO_2 –пропан в тяжелой нефти увеличивалась с ростом давления при постоянной температуре и уменьшалась с ростом температуры. Установлено, что наиболее высокую растворимость смесей CO_2 –этан и CO_2 –пропан в тяжелой нефти имеет фракция насыщенных углеводородов. Далее следуют мальтеновые фракции, ароматические соединения и смолы. Концентрация асфальтена в системе сильно влияет на растворимость смесей CO_2 –этан и CO_2 –пропан в тяжелой нефти при том же равновесном давлении.

Коэффициент диффузии. Классическая кинетическая теория диффузии в газовых системах применяется при атмосферном и низком давлении. Уравнения этой теории не подходят для определения коэффициентов диффузии (D_{12}) бинарных компонентов и описания сверхкритиче-

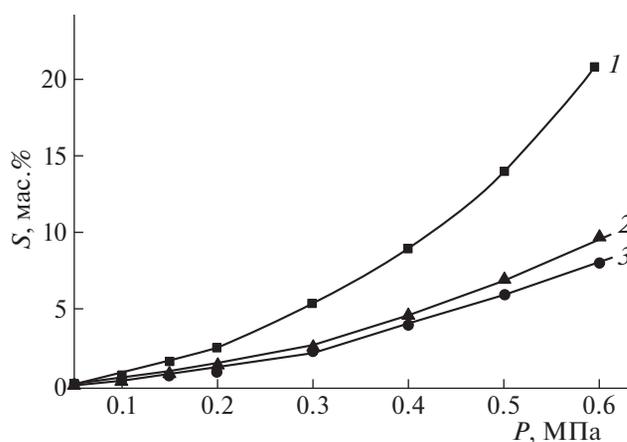


Рис. 1. Термобарические зависимости растворимости смеси CO_2 –пропан в тяжелой нефти; 1 – 288, 2 – 297, 3 – 303 К. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанной с пропаном, до растворения в тяжелой нефти составляла 0.85.

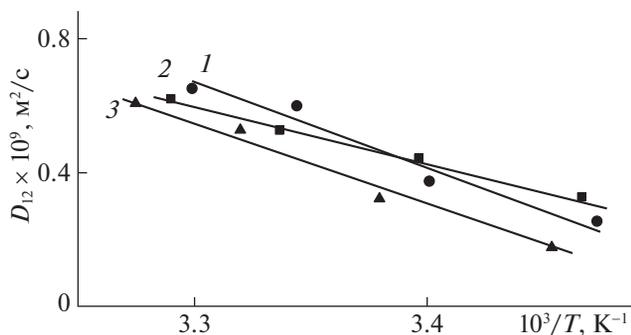


Рис. 2. Сравнение коэффициентов диффузии CO_2 (1), смесей СКФ CO_2 –этан (2) и СКФ CO_2 –пропан (3) в тяжелой нефти при 2 МПа. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанной с этаном и пропаном, до растворения в тяжелой нефти составляла 0.85.

ских жидкостей и плотных газов. Расчет коэффициентов диффузии бинарных систем с высокой точностью требует особый подход [46, 47]. Когда растворенное бинарное вещество 1 диффундирует в растворитель 2 в направлении z, коэффициенты диффузии можно оценить из соотношения для диффузионного потока массы. В этом случае подобно передаче импульса и тепла, диффузионной поток массы J можно задать следующим образом:

$$J = -D_{12} \frac{dC_{12}}{dz}, \quad (2)$$

где C_{12} – концентрация растворенного бинарного вещества, D_{12} – бинарный коэффициент диффузии. Бинарный коэффициент диффузии зависит от состава вещества. Если $C_2 \ll C_1$ то значение D_{12} не зависит от концентрации C_2 . Однако, если $C_2 \approx C_1$, то выражение (2) является неточным для вычисления D_{12} . Погрешность использования уравнения (2) в литературе еще не вполне выяснена. Не вполне ясны также те пределы, в которых уравнением (2) можно пользоваться. Уравнение (2) подходит для оценки D_{12} в очень разбавленных бинарных смесях [47]. В системах I и II условие $C_2 \ll C_1$ не соблюдалось. Кроме того, околокритическое поведение бинарных смесей сильно зависит от производных критических параметров $(P_c, T_c): T_c/dx, P_c/dx, (dP_c/dT)_{V_c, T_c}^C$, т.е. от знака и величины параметра Кривежского [48, 49]. Здесь $(dP_c/dT)_{V_c, T_c}^C$ относится к чистому растворителю. С учетом изложенного выше оценка D_{12} по уравнению (2) не соответствовала истинному значению в изученных системах I и II.

В изученных системах I и II при 287–303 К измеренное давление 2 МПа было ниже, чем критические давления используемых смесей CO_2 –этан

и CO_2 –пропан (рис. 2). Экспериментальные бинарные коэффициенты диффузии в этих системах увеличиваются с повышением давления >2 МПа. Бинарные коэффициенты диффузии в системах CO_2 –этан–тяжелая нефть (система I) и CO_2 –пропан–тяжелая нефть (система II) увеличиваются с ростом давления, а с увеличением плотности исследуемых образцов нефти коэффициенты диффузии смесей уменьшаются. Температурные зависимости коэффициента диффузии CO_2 и систем I и II в тяжелой нефти при заданном давлении согласуются между собой. Как видно из рис. 2, с ростом температуры от 287 до 303 К значение D_{12} увеличивается.

P–T-проекции. На рис. 3 и 4 приведены P–T-проекции фазовых P–T–x-диаграмм флюидных систем I и II соответственно. Каждая из этих систем характеризуется тремя критическими точками компонентов CO_2 , этана (пропана) и тяжелой нефти. На P–T-проекциях систем I и II моновариантные линии начинаются от критических координат (P_c, T_c) соответствующих компонентов (C_1 – критическая точка CO_2 ; C_2 – критическая точка C_2H_6 (C_3H_8); C_3 – критическая точка тяжелой нефти) и образуют моновариантные критические кривые смесей. В табл. 2 приведены критические характеристики компонентов этих систем. Моновариантные критические кривые на участке C_1 – C_2 (рис. 3 и 4), характеризующие равновесия фаз на основе тяжелой нефти систем I и II, аппроксимировали уравнением состояния Пенга–Робинсона [21]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \left(\frac{f_i}{x_i p} \right) = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(2 \sum_i \frac{x_i a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right],$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_i x_i b_i, \quad (3)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j},$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad Z = \frac{PV_m}{RT},$$

где $\hat{\phi}_i$ – коэффициент летучести компонента i в смеси, Z – фактор сжимаемости, константы a и b заданы правилами смешивания.

При температурах, отличных от критической, принимается, что

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r \omega),$$

$$b(T) = b(T_c),$$

α – ацентрический коэффициент Питцера, T_r – приведенная температура, ω – ацентрический фактор вещества. Зависимости коэффициента α от температуры и ацентрического фактора ве-

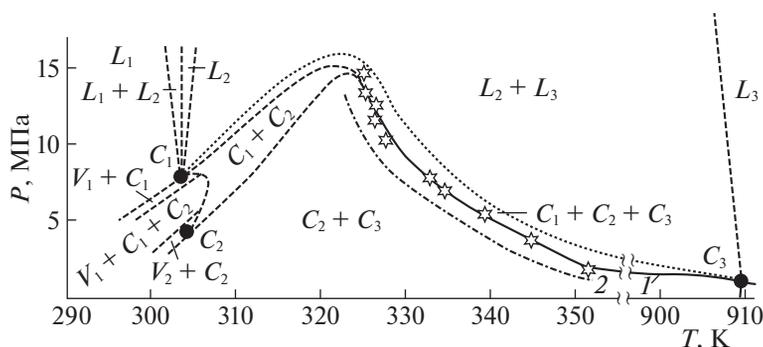


Рис. 3. P – T -проекция фазовой диаграммы системы СКФ CO_2 –этан–тяжелая нефть. При соответствующих критических координатах (P_c, T_c) $C_1 = (\text{CP } \text{CO}_2)$, $C_2 = (\text{CP } \text{C}_2\text{H}_6)$, $C_3 = (\text{CP} - \text{тяжелая нефть})$, составы паровой фазы (V) и жидкой фазы компонентов (L) совпадают. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанной с этаном, до растворения в тяжелой нефти составляла 0.85. Сплошные кривые 1 – участки P – T -диаграммы, построенные по экспериментальным данным. Кривая 2 – аппроксимация критической кривой по уравнению состояния (3). Пунктирные линии – ориентировочный ход участков диаграммы, не определенных экспериментально.

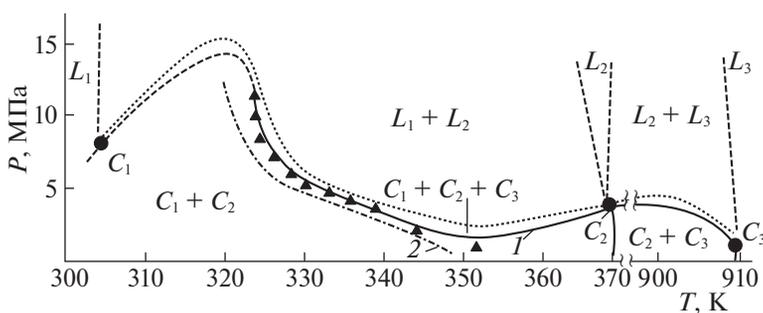


Рис. 4. P – T -проекция фазовой диаграммы системы СКФ CO_2 –пропан–тяжелая нефть. При соответствующих критических координатах (P_c, T_c) $C_1 = (\text{CP } \text{CO}_2)$, $C_2 = (\text{CP } \text{C}_3\text{H}_8)$, $C_3 = (\text{CP} - \text{тяжелая нефть})$; составы паровой фазы (V) и жидкой фазы компонентов (L) совпадают. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанной с этаном, до растворения в тяжелой нефти составляла 0.85. Сплошные кривые 1 – участки P – T -диаграммы, построенные по экспериментальным данным. Кривая 2 – аппроксимация критической кривой по уравнению состояния (3). Пунктирные линии – ориентировочный ход участков диаграммы, не определенных экспериментально.

шеств определяются по экспериментальным данным для давления насыщенного пара веществ. Безразмерный Z -фактор характеризует отклонение уравнения состояния (3) от уравнения состояния идеального газа.

Моделирование фазовых P – T -диаграмм с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона требует знания критических параметров (P_c, T_c) и ацентрических коэффициентов Питцера (α) для каждого компонента флюидных систем I и II. Для тяжелой нефти, которая имеет сложный состав, эти требования экспериментально трудно удовлетворить. Поэтому в P – T -экспериментах использовали одни и те же образцы тяжелой нефти. Рассчитанные критические кривые (рис. 3 и 4; кривые 2) качественно аппроксимируют экспериментальные данные для систем I и II.

Отклонение оцененных кривых для систем I и II от экспериментальных данных можно объяснить следующим образом. Альфа-функция

($\alpha(T, \omega)$) должна соответствовать трем критериям [50]: 1) альфа должна быть конечной и положительной при всех температурах; 2) альфа должна быть равна единице при критической температуре; 3) альфа должна быть конечной величиной, когда температура приближается к бесконечности. Для систем, содержащих тяжелые углеводороды, все три критерия для альфа-функции не соблюдаются. Кроме того, при разработке уравнения состояния (3) были использованы данные и критические параметры (P_c, T_c) легких углеводородов.

Таблица 2. Критические свойства компонентов

Компонент	P_c , МПа	T_c , К
Диоксид углерода (CO_2)	7.38	304.14
Этан (C_2H_6)	4.87	305.33
Пропан (C_3H_8)	4.25	369.84
Тяжелая нефть	1.16	910.13

родов. Требуется дальнейшее модифицирование уравнения состояния (3) с учетом данных для тяжелых углеводородов.

Критические свойства ($Z = [PV/nRT]$ – коэффициент сжимаемости) углеводородных компонентов оценивали корреляцией Ли–Кеслера [51]:

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots, \quad (4)$$

где $P_r = P/P_c$ приведенное давление, $V_r = P_c V_m / P T_c$; V_m – мольный объем для эталонной жидкости (n -октан); R – газовая постоянная, $T_r = T/T_c$; T_c – псевдокритическая температура; T – температура. Вириальные коэффициенты B и C являются функциями температуры: B учитывает взаимодействие между парами молекул, C – взаимодействие между тремя молекулами и т.д. Значения этих констант для конкретных углеводородов приведены в справочниках [52, 53].

Применение уравнения состояния Ли–Кеслера позволяет оценить коэффициент сжимаемости (Z -фактор) изученных компонентов в газообразном виде при высоком давлении [54]. Таким образом, корреляция Ли–Кеслера позволяет вычислять Z -фактор флюида как функцию T_r и P_r . Значения T_r и P_r используются для нахождения соответствующего значения Z на диаграмме Ли–Кеслера и в таблицах [51].

Найденные критические параметры (табл. 2) и оцененные ацентрические коэффициенты для каждого компонента систем I и II контролировали известными данными [53, 55–58]: для CO_2 ($P_c = 7.378$ МПа, $T_c = 304.14$ К), для C_2H_6 ($P_c = 4.87$ МПа, $T_c = 305.33$ К), для C_3H_8 ($P_c = 4.25$ МПа, $T_c = 369.82$ К, $Z = 0.152$). Справочные значения коэффициента сжимаемости Z углеводородов заметно отличаются друг от друга в зависимости от состава, давления и температуры. Тяжелая нефть, которая является смесью углеводородов, характеризуется значительными межмолекулярными силами. С учетом указанного оценили величину $Z = 1.04$ (при 373 К) для используемого образца тяжелой нефти.

Таким образом, использование уравнения (3) с учетом корреляции (4) оказалось не очень эффективным для описания P – T -диаграмм систем I и II (кривые 2; рис. 3, 4). Это связано с тем, что для обработки опытных данных и использования уравнений (3) и (4) необходимо определить точные значения нескольких эмпирических коэффициентов, вводимых в расчет. Для сверхкритических трехкомпонентных систем I и II указанное сделать трудно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термобарические зависимости растворимости смесей диоксид углерода–легкий углеводород в системах CO_2 –этан–тяжелая нефть (I) и CO_2 –пропан–тяжелая нефть (II) показывают, что массоперенос компонентов в этих системах заметно зависит от доли тяжелых углеводородов нефти. Из барической зависимости растворимости смеси CO_2 –пропан в тяжелой нефти следует, что с повышением температуры от 288 до 303 К растворимость смеси значительно уменьшается. Данные по растворимости смесей диоксид углерода–легкий углеводород в системах I и II могут быть использованы в физико-химических моделях, описывающих процессы переноса компонентов в аналогичных системах. Они важны также при оценке физического воздействия растворителей на нефтяные системы. Коэффициенты бинарной диффузии D_{12} компонентов диоксид углерода–легкий углеводород в системах I и II с участием тяжелых нефтей увеличиваются с повышением давления, а с увеличением плотности нефти коэффициенты D_{12} уменьшаются. Построенные P – T -проекции фазовых P – T - x -диаграмм сверхкритических флюидных систем (СКФ) CO_2 –этан–тяжелая нефть и СКФ CO_2 –пропан–тяжелая нефть характеризуются двух- и трехфазными критическими кривыми смесей. P – T -диаграммы могут быть использованы для управления процессами разбавления и переноса компонентов веществами, снижающими концентрации тяжелых углеводородов в нефтяной среде.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данная работа частично поддержана Фондом развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13) и Фондом SOCAR Science (проект № 12LR-AMEA).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C.J.* Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications. Nato Science Series E: (V. 366). Springer Science & Business Media, 2012. 596 p.
2. *Cabral V.F., Santos W.L.F., Muniz E.C. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 40. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.05.004>
3. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Ryzhov V.N. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. № 8. P. 1087. <https://doi.org/10.1134/s199079311408003x>

4. *Chapoy A., Mohammadi A.H., Richon D., Tohidi B.* // Fluid Phase Equilibria. 2004. V. 220. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.010>
5. *Merdrignac I., Espinat D.* // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 2007. V. 62. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.2516/ogst:2007002>
6. *Asadov M.M., Ramazanova E.E., Aliev E.N.* // Azerbaijan Oil Industry. 2019. № 4. P. 63.
7. *Schneider G.M., Kautz C.B., Tuma, D.* Physico-Chemical Principles of Supercritical Fluid Science. In Supercritical Fluids, Fundamentals and Applications, Ed. by E. Kiran, P. G. Debenedetti, and J. Peters, NATO Science Series, Ser. E: Applied Sciences, V. 366. Kluwer Academic Publishers, 2000. P. 31–68. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3929-8_2
8. *Brunner G.H.* Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media. Elsevier, 2004. 650 p. ISBN: 9780080542102
9. *Kavousi A., Torabi F., Chan C.W., Shirif E.* // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 371. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.007>
10. *Опарин Р.Д., Воробьев Е.А., Киселев М.Г.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2015. Т. 10. № 3. С. 4.
11. *Magalhães A.L., Lito P.F., Da Silva F.A., Silva C.M.* // J. Supercrit. Fluids. 2013. V. 76. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.02.002>
12. *Рамазанова Э.Э., Асадов М.М., Алиев Э.Н.* // Технологии добычи и использования углеводородов. 2014. № 3. С. 1.
13. *Liong K.K., Wells P.A., Foster N.R.* // J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 2. P. 91. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(91\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0896-8446(91)90037-7)
14. *Funazukuri T., Kong C.Y., Kagei S.* // Int. J. Thermophysics. 2000. V. 21. № 3. P. 651. <https://doi.org/10.1023/A:1006637401868>
15. *Funazukuri T., Kong C.Y. & Kagei S.* // Int. J. Thermophysics. 2000. V. 21. № 6. P. 1279. <https://doi.org/10.1023/A:1006749309979>
16. *Eaton A.P., Akgerman A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 3. P. 923. <https://doi.org/10.1021/ie9605802>
17. *Dymond J.H.* // Chem. Soc. Rev. 1985. V. 14. № 3. P. 317. <https://doi.org/10.1039/cs9851400317>
18. *Sun C.K.J., Chen S.H.* // AIChE Journal. 1986. V. 32. № 8. P. 1367. <https://doi.org/10.1002/aic.690320814>
19. *Sun C.K.J., Chen S.H.* // Chem. Eng. Sci. 1985. V. 40. № 12. P. 2217. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85123-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)85123-X)
20. *Funazukuri T., Kong C.Y., Murooka N., Kagei S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 4462. <https://doi.org/10.1021/ie000201b>
21. *Peng D.-Y., Robinson D.B.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
22. *Cheng H., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 128. № 1–2. P. 67. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(96\)03169-x](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(96)03169-x)
23. *Arai Y., Sako T., Takebayashi Y.* (Eds.) Supercritical Fluids. Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002. 462 p. ISBN: 978-3-642-62515-2
24. *Durand V., Drobek M., Hertz A.* // The Journal of Supercritical Fluids. 2013. V. 77. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.02.016>
25. *Kong C.Y.* // J. Chromatograph Separat Techniq. 2014. V. 5. № 6. 1000e127. <https://doi.org/10.4172/2157-7064.1000e127>
26. *Khalifi M., Zirrahi M., Hassanzadeh H., Abedi J.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00763>
27. *Guevara-Carrion G., Ancherbak S., Mialdun A. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. P. 8466. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44687-1>
28. *Yang C., Gu Y.* // SPE Journal. 2006. V. 11. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.2118/84202-pa>
29. *Fayazi A., Kantzas A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 23. P. 10031. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01510>
30. *Athar K., Doranehgard M.H., Eghbali S., Dehghanpour H.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. V. 139. № 1–2. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08768-7>
31. *Janiga D., Czarnota R., Kuk E. et al.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2019. V. 185. P. 106636. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106636>
32. *Zhang C., Qiao C., Li S., Li Z.* // Energies. 2018. V. 11. P. 1495. <https://doi.org/10.3390/en11061495>
33. *Dixon D.J., Johnston K.P.* Supercritical Fluids. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc. 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921160504092415>
34. *Papon P., Leblond J., Meijer P.H.* Phase Transitions in Fluids. In: Papon P., Leblond J., Meijer P.H. (eds) The Physics of Phase Transitions. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. P. 125–164. https://doi.org/10.1007/3-540-33390-8_4
35. *Kiselev S.B., Rainwater J.C., Huber M.L.* // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 150–151. P. 469. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(98\)00294-5](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(98)00294-5)
36. *Pedersen K.S., Christensen P.L.* Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids, CRC Press. Taylor & Francis. Boca Raton, 2007. 423 p. ISBN: 9780824706944, 0824706943
37. *Vitu S., Privat R., Jaubert J.-N., Mutelet F.* // The Journal of Supercritical Fluids. 2008. V. 45. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.11.015>
38. *Nikolai P., Rabiyyat B., Aslan A. et al.* // Journal of Thermal Science. 2019. V. 28. P. 394. <https://doi.org/10.1007/s11630-019-1118-4>
39. *Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G.* Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Springer. New York, NY, 2006. ISBN:978-0-387-31734-2
40. *Schneider G.M.* Fluid Phase Equilibria of Mixtures at High Pressure. In: Timmerhaus K.D., Barber M.S. (Eds.) High-Pressure Science and Technology. Springer, Boston, MA 1979. P. 506. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7470-1_65

41. *Altgelt K.H., Boduszynski M.M.* Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. Ed. M. Dekker, New York, 1994. 495 p. ISBN 9780585374215
42. *Sassiat P.R., Mourier P., Caude M.H., Rosset R.H.* // *Anal.Chem.* 1987. V. 59. № 8. P. 1164.
<https://doi.org/10.1021/ac00135a020>
43. *Suárez J.J., Bueno J.L., Medina I.* // *Chemical Engineering Science.* 1993. V. 48. № 13. P. 2419.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)81063-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)81063-2)
44. *Lai C.C., Tan C.S.* // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 1995. V. 34. № 2. P. 674.
<https://doi.org/10.1021/ie00041a029>
45. *Funazukuri T., Kong C.Y., Kagei S.* // *Intern. J. Thermophys.* 2000. V. 21. P. 651.
<https://doi.org/10.1023/a:1006637401868>
46. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion; Oxford University Press: Oxford, UK, 1979.
47. *Medina I.* // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1250. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.052>
48. *Krichevskii I.R.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1967. V. 41. P. 1332.
49. *Levelt Sengers J.M.H.* Critical Behavior of Fluids: Concepts and Applications. In: *Supercritical Fluids: Fundamentals for Applications.* E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers, (Eds.). Springer Netherlands. Springer Science+Business Media Dordrecht. 1994. P. 3–38. ISBN 978-94-015-8295-7.
<https://doi.org/10.1007/978-94-015-8295-7>
50. *Twu C.H., Bluck D., Cunningham J.R., Coon J.E.* // *Fluid Phase Equilib.* 1991. V. 69. P. 33.
51. *Lee B.L., Kesler M.G.* // *AIChE Journal.* 1975. V. 21. P. 510.
<https://doi.org/10.1002/aic.690210313>
52. API Technical Data Book 11. American Petroleum Institute. 11th Edition. Houston: EPCON International and API. <http://www.epcon.com/api-data-book>
53. *Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G.* Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3rd Edition. Prentice Hall, PTR. Upper Saddle River, New Jersey, 1998. 886 p. ISBN:9780139777455
54. *Li C., Jia W., Wu X.* // *Energy Procedia.* 2012. V. 14. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.12.904>
55. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E.* The Properties of Liquids and Gases. 4th ed, McGraw-Hill. New York, 1987. 742 p. ISBN: 0-07-051799-1
56. *Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.* The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., McGraw-Hill. New York, 2001. 768 p. ISBN: 0-07-011682-2
57. *Sadus R.J.* High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures. Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1992. 392 p. ISBN: 0-444-88627-3
58. *Gupta R.B., Shim J.-J.* Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. CRC Press. Taylor & Francis Group. NW, 2007. 960 p. ISBN: 13:9781420005998

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ
АНАЛИЗУ И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИИ

УДК 538.9: 54.0:543.07

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ
КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
К ОБЛУЧЕНИЮ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

© 2021 г. Т. Ю. Киселева^{a,*}, С. А. Ковалева^b, Т. Ф. Григорьева^c, А. Б. Цепелев^d, С. И. Жолудев^e,
С. В. Восмериков^c, Е. Т. Девяткина^c, И. П. Иваненко^a, О. В. Костенко^a, Е. В. Якута^{a,**},
А. С. Илюшин^a, Н. З. Ляхов^c

^a Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991, Москва, Россия

^b Национальная академия наук Беларуси, Объединенный институт машиностроения, 220072, Минск, Беларусь

^c Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химии твердого тела и механохимии,
630128, Новосибирск, Россия

^d Российская академия наук, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, 119334, Москва, Россия

^e Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 108840, Троицк, Москва, Россия

*e-mail: Kiseleva.tyu@gmail.com

** e-mail: kivr@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние электронного облучения на структурное состояние композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и частиц карбида бора В₄С, являющегося прекурсором функциональных материалов радиационной защиты, синтезированного методом механической активации (МА) в условиях интенсивных ударно-сдвиговых деформаций. Проанализировано изменение степени кристалличности и кооперативных явлений в надмолекулярных структурах полимера в результате облучения. Структурные и морфологические характеристики композитных образцов, а также составляющих их компонентов исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и ИК-Фурье-спектроскопии. Установлено, что исследованный композиционный материал СВМПЭ/В₄С является радиационно-стойким в условиях электронного облучения дозами до $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Ключевые слова: дифференциальная сканирующая калориметрия, механическая активация, композиты, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, электронное облучение

DOI: 10.31857/S0044453721050174

Использование полимеров в средствах защиты человека, электронной аппаратуры и приборов, применяемых в радиационной медицине, космической технике и др. делает актуальной проблему поиска материалов, устойчивых к агрессивным внешним воздействиям электромагнитных полей и излучений [1, 2]. Под воздействием ионизирующего излучения в полимерах могут протекать обратимые и необратимые радиационно-стимулированные процессы, изменяющие их морфологию и приводящие к деградации физико-механических свойств материала [3]. Существующие методы повышения радиационной стойкости полимерных материалов включают синтез

композитов путем модифицирования полимерных матриц радиационно-стойкими или поглощающими излучение неорганическими наполнителями [3]. Взаимодействие ионизирующего излучения с полимерными композитами инициирует различные конкурирующие реакции. К первичным процессам взаимодействия ионизирующего излучения с полимерами относятся ионизация, возбуждение и образование свободных радикалов. Вторичные процессы, индуцированные образованием свободных радикалов, приводят к выделению водорода, добавлению двойной связи, рекомбинации (сшиванию или разветвлению), расщеплению цепи, окислению и

прививке. С практической точки зрения, наиболее важная и полезная реакция—радиационное сшивание (образование поперечных, т.е. межмолекулярных связей). Сшивание — это химический процесс, который приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры. Радиационное сшивание — результат рекомбинации свободных полимерных радикалов, мигрирующих преимущественно в аморфных областях. Как правило, сшивание и расщепление основной цепи — это два конкурирующих процесса, которые в условиях облучения всегда происходят одновременно [4]. Если отношение количества образующихся поперечных связей к разрывам цепей больше двух, происходит сшивание. Эти структурные изменения приводят к значительному увеличению молекулярной массы, снижению растворимости в органических растворителях и улучшению механических, термических и химических свойств, что позволяет использовать более дешевые сырьевые или технические полимеры вместо более дорогих высокоэффективных материалов.

В материаловедческих экспериментах обычно используются ускорители электронов со средней (0.3–5 МэВ) или высокой (5–10 МэВ) энергией, и проникающая способность электронов, в основном, зависит от их энергии и плотности облучаемого материала. Один из ключевых параметров облучения — поглощенная доза, т.е. энергия ионизирующего излучения, поглощенная единицей массы обрабатываемого материала, и, таким образом, влияние дозы облучения на полимерный композиционный материал будет существенно зависеть от выбора полимерной матрицы и частиц наполнителя.

В данной работе в качестве связующего агента использовался промышленный сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), а в качестве неорганического наполнителя — частицы карбида бора B_4C . СВМПЭ $[-CH_2-CH_2-]_m$ представляет собой полимер с высокой степенью полимеризации и высокой молекулярной массой (от 3×10^6 г/моль до 8×10^6 г/моль), степень кристалличности которого достигает 80% [5, 6]. СВМПЭ обладает высокой стойкостью к истиранию, высокой ударной вязкостью, незначительным водопоглощением, хорошей химической и коррозионной стойкостью, биосовместимостью и, кроме того, служит перспективным материалом для радиационной защиты благодаря склонности к образованию перекрестных сшивок между макромолекулами при облучении, высокому содержанию водорода и высокой молекулярной массе. Однако общая проблема радиационно-защитных материалов заключается в воздействии атомарного кислорода, вызывающего разложение полимерного материала.

Карбид бора B_4C обладает достаточно низкой плотностью, является одним из самых твердых материалов с высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах и имеет высокое сечение захвата нейтронов [7, 8].

Композиционные соединения получались методом механической активации (МА) гетерогенных смесей порошкообразного СВМПЭ с B_4C . МА — это хорошо известный способ обработки порошков, позволяющий синтезировать одномерный композиционный материал в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице [9]. Сочетание сдвига, растяжения, разрыва и сшивки молекул полимера может вызвать расщепление цепи или выделение водорода и, следовательно, образование свободных радикалов [10].

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) — мощный метод измерения тепловых свойств материалов, таких как температура плавления, энтальпия и кинетические параметры фазовых переходов [11]. Тепловое поведение СВМПЭ, состоящего из аморфных и кристаллических частей, определяется его структурой. Данные, полученные с помощью ДСК, позволяют оценить степень кристалличности полимера как после механической активации и прессования композиционного порошка, так и после облучения. Проводя с помощью этого метода анализ тепловых эффектов, связанных с размерами ламеллярных структур в полимере, можно получить оценку важного параметра надмолекулярной структуры полимеров — параметра внутрицепной кооперативности плавления [12].

Цель данной работы — изучение влияния облучения электронами с энергией 2 МэВ на структурное состояние композитов $(100 - x)СВМПЭ/xB_4C$ ($x = 70, 50$ мас. %), синтезированных в качестве прекурсоров для радиационно-защитных функциональных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Композиционные образцы СВМПЭ/ B_4C (50:50 и 30:70 мас.%) синтезировали механохимически в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона с использованием промышленных порошков B_4C и СВМПЭ (фирмы Ticona GmbH, Германия). Объем стального барабана составлял — 250 см^3 , масса стальных шаров — 200 г, диаметр 5 мм; навеска обрабатываемого материала — 10 г, скорость вращения барабана вокруг общей оси — 1000 об/мин. Во время механической активации барабан с внешней стороны охлаждался проточной водой. Время активации смеси составляло 2 мин. Для предотвращения поверхностного окисления образцы выдерживали в мельнице под аргоном в течение нескольких ча-

сов. Затем порошки прессовали с помощью поративного пресса в специальной пресс-форме в дисковые пластины диаметром 3 мм и толщиной 2 мм.

Условия облучения

Облучение образцов в виде прессованных пластин проводили на воздухе при комнатной температуре на ускорителе электронов У-10 (ИМЕТ РАН, энергия электронов 2 МэВ, нормальное распределение электронного потока по сечению пучка) дозами до $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Расстояние образца от источника облучения составляло 20 см. Неравномерность распределения электронного потока по поверхности образца не превышала 10%.

Экспериментальные методы

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Композиты исследовали методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC 8000. Образцы были запечатаны в корундовые кюветы. Нагрев осуществляли в атмосфере аргона со скоростью нагрева 20 К/мин. Температуру плавления $T_{пл}$ и энтальпию плавления ΔH_m определяли по положению и по площади теплового эффекта соответственно. Степень кристалличности рассчитывали путем деления энтальпии плавления образцов на энтальпию плавления полностью кристаллического СВМПЭ (299 Дж/г) [12]. Поскольку образцы содержат частицы полимера и карбида бора, необходимо было учесть количество модифицирующих частиц карбида бора. Для этого степень кристалличности композитов СВМПЭ/В₄С определяли по формуле, согласно [13], $\chi_{dsc} = [\Delta H_c / \Delta H_m^0 (1 - x)] \times 100\%$, где χ_{dsc} – степень кристалличности (%), ΔH_c получают, измеряя площадь под пиком плавления, ΔH_m^0 – энтальпия плавления полностью кристаллического СВМПЭ, x – массовая доля частиц.

Оценку другого параметра надмолекулярной структуры полимеров – параметра внутрицепной кооперативности плавления ν (физический смысл которого заключается в том, что он определяет минимальную последовательность из ν повторяющихся звеньев в цепи, переходящих как целое из кристаллита в свернутое состояние гауссова полимерного клубка в расплаве [14]) проводили по формуле: $\nu = 2R(T_{max})^2 / \Delta T \Delta H_m^0$, где R – универсальная газовая постоянная, а ΔH_m^0 – молярная энтальпия плавления полностью кристаллического СВМПЭ. Безразмерный параметр ν выражается числом СН₂-групп в транс-области полимерной цепи, одновременно участвующих в

акте плавления. Умножая число ν на длину h единичной связи С–С, получаем новый параметр $L = \nu h$ (здесь $h = 0.124 \text{ нм}$), который можно сравнить с параметрами надмолекулярной структуры, включая размеры ламеллярных образований. Толщина ламеллярных кристаллов, как известно, составляет ~20 нм [15].

Рентгеновская дифракция. Дифрактограммы исследуемых образцов получали с использованием порошкового дифрактометра PANalytical Empyrean, оснащенного детектором PIXcel 3D (в геометрии Брэгга–Брентано, $\text{CuK}\alpha$ -излучение и Ni-фильтр). Для идентификации фаз использовали программное обеспечение HighScore (PANalytical) и базы данных ICDD PDF2.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Для получения изображений методом сканирующей электронной микроскопии порошки образцов насыпали на углеродную клейкую ленту. Для того, чтобы избежать зарядки и повреждения образца электронным лучом и увеличить разрешение, проводили напыление частиц Au (~200 нм) как в случае порошка, так и в случае спрессованных пластинок. Изображения регистрировали с помощью микроскопа Quanta 3D FEG в режиме вторичных электронов.

ИК-Фурье спектроскопия (FTIR). Анализ образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили на спектрометре Nicolet iS10 FTIR (Thermo Scientific, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹. Анализ спектров выполняли с использованием средней функции аподизации Нортон–Бира и метода Мерца для фазовой коррекции. Степень кристалличности X_{ir} в СВМПЭ определяли по соотношению оптических плотностей полос поглощения кристаллической и аморфной фаз (730 и 720 см⁻¹ соответственно [16]) $X_{ir} = D_k / D_a$, где D_k и D_a – оптические плотности полос поглощения кристаллической и аморфной фаз соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифрактограмма исходного порошка СВМПЭ, представленная на рис. 1 (I), указывает на полукристаллическую структуру полимера.

Наиболее заметны несколько максимумов, соответствующих орторомбической структуре (Oh): пик при $2\theta \sim 21.5^\circ$ соответствует плоскости (110) и межплоскостному расстоянию $d = 4.13 \text{ \AA}$, а пик при 23.9° соответствует плоскости (200) и межплоскостному расстоянию $d = 3.72 \text{ \AA}$ на широком гало аморфной фазы. Малоинтенсивный пик (010) моноклинной модификации (М) при $d \sim 4.55 \text{ \AA}$ или $2\theta \sim 19.5^\circ$ также присутствует. Аморфная фаза в СВМПЭ представляет собой совокупность запутанных неупорядоченных цепей.

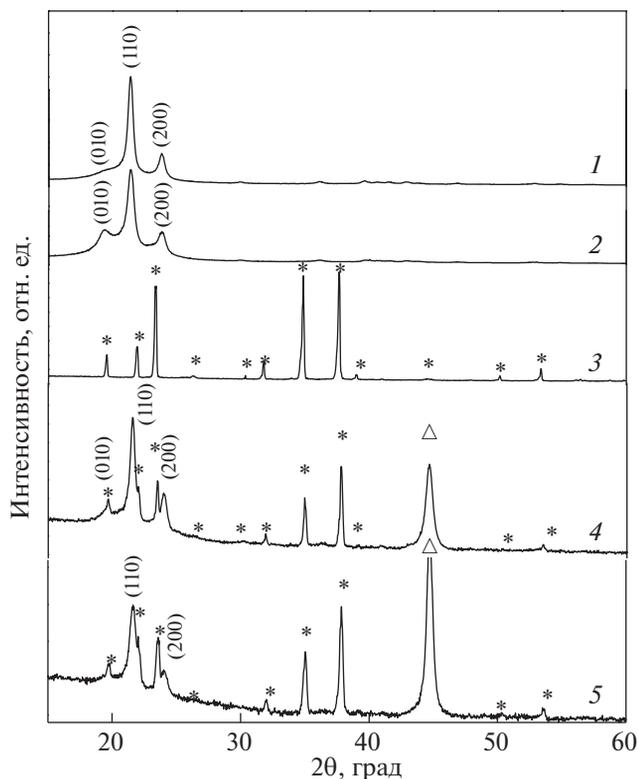


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов: 1 – исходный порошок СВМПЭ; 2 – СВМПЭ, механоактивированный в течение 2 мин (2' МА); 3 – исходный порошок V_4C_3 ; 4 – 2' МА 50СВМПЭ/50 V_4C_3 ; 5 – после электронного облучения 2' МА 50СВМПЭ/50 V_4C_3 (* – V_4C_3 , Δ – $(\alpha-Fe(C))$).

В кристаллической области цепи полностью организованы в орторомбическую решетку. Орторомбическая решетка в СВМПЭ наиболее распространена, все параметры ячейки имеют разную величину, все углы, образованные смежными гранями, составляют 90° [5]. Небольшое количество моноклинной фазы может присутствовать как метастабильное состояние, формирующееся в результате деформации орторомбических ячеек [17]. Известно, что она иногда присутствует в незначительной степени (5–10%) даже в коммерческих образцах СВМПЭ [17]. Температуры, превышающие $60\text{--}70^\circ\text{C}$, приводят к возврату к орторомбической структуре [5].

Промышленный порошок карбида бора V_4C_3 , использованный в работе, (рис. 1 (2)), помимо основной фазы гексагональной структуры с параметрами $a = 5.600 \text{ \AA}$ и $c = 12.086 \text{ \AA}$ содержал примеси (9–15%) карбида бора с другой стехиометрией, подобной карбиду бора с переменным составом $B_{10.5}C\text{--}B_{4.0}C$. Сравнение дифрактограмм исходного и облученного образцов (рис. 1, кривые 3 и 5) не выявило заметных различий в фазовом составе. Основные фазы материала – карбид бора и фаза $\alpha-Fe(C)$, сформировавшаяся в результате

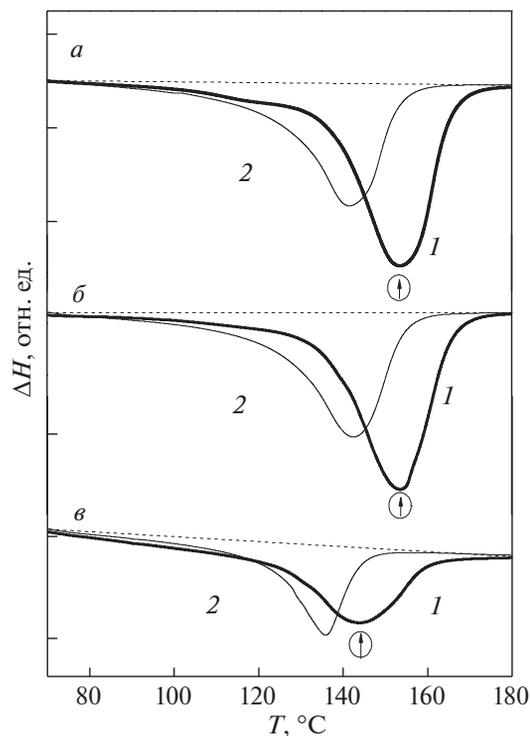


Рис. 2. Кривые ДСК первого (1) и второго (2) нагрева для образцов: исходного СВМПЭ (а), 2' МА СВМПЭ (б); 2' МА 50СВМПЭ/50 V_4C_3 (в).

намола железа со стенок барабанов и поверхности шаров из-за очень высокой твердости V_4C_3 , присутствующего в составе активируемой композитной смеси.

Кривые ДСК первого и второго нагрева для исходного и механически активированного в течение 2 мин порошка СВМПЭ, так же, как и механически активированного композита СВМПЭ/ V_4C_3 , показаны на рис. 2. Кривые демонстрируют характерный эндотермический эффект плавления СВМПЭ. Это позволило определить основные параметры плавления: начальную температуру плавления $T_{нач}$ и температуру на максимуме T_{max} , а также энтальпию плавления ΔH_m .

Из экспериментальных кривых видно, что механическая активация не изменяет максимальную температуру плавления $T_{max} \sim 153^\circ\text{C}$ вследствие очень высокой устойчивости структуры полимера к интенсивной деформации и истиранию. Тем не менее, определенное количество молекулярных структур с измененным расположением и размерами приводит к появлению длинного “хвоста” при более низких температурах. Начальная температура плавления композита ($T_{нач}$) на 7 K ниже, чем для чистого СВМПЭ.

Кривые ДСК нагрева композитных образцов, облученных различной дозой, показаны на рис. 3. Площадь под пиком плавления кривых ДСК уве-

личивается при охлаждении из-за более высокого содержания кристаллов СВМПЭ.

В табл. 1 приведены данные обработки ДСК-измерений. Энтальпию плавления ΔH_c (или площадь под пиком плавления) для различных доз облучения, использовали для определения степени кристалличности композитов СВМПЭ/ V_4C .

Помимо изменения площади, наблюдаются еще два отличия в ДСК-кривых. СВМПЭ в предварительно механоактивированном композите до облучения состоял из нескольких надмолекулярных структур с незначительно отличающейся температурой плавления, которые сформировались в ходе механической активации СВМПЭ с V_4C . Несколько стадий плавления, наблюдаемых на кривых ДСК, свидетельствующих о наличии нескольких различных порядков кристаллитов, коррелируют с данными рентгенографии, по которым определены устойчивые и метастабильные кристаллические полимерные фазы и аморфная фаза.

Охлаждение образца с одинаковой скоростью приводило к слиянию максимумов в один в результате трансформации метастабильной фазы и возвращения в равновесное состояние.

Из анализа рис. 3 также видно, что температура плавления полимера повышается с увеличением дозы облучения, следовательно, твердый полимер после облучения содержит более упорядоченные кристаллиты.

После электронного облучения на кривой ДСК остается только один широкий пик с максимумом около 142°C (рис. 3 *в, г, д*), что указывает на радиационно-стимулированное изменение надмолекулярной структуры необлученного механически синтезированного полимера. Кривая ДСК для образца после максимальной дозы облучения имеет совершенно другой профиль (рис. 3, *е*). Появление нескольких максимумов в этом случае, по-видимому, указывает на деградацию структуры полимера и сшивание. Как видно из

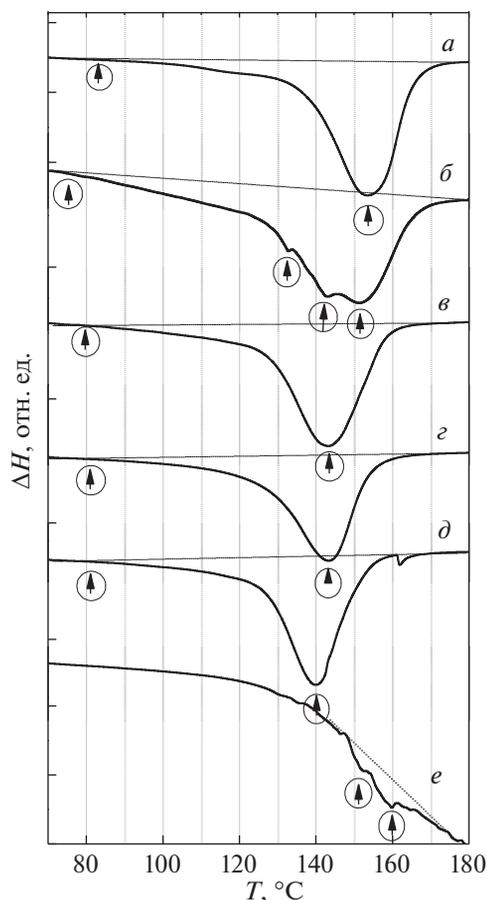


Рис. 3. Кривые ДСК нагрева для чистого СВМПЭ (*a*); композита СВМПЭ/ V_4C , механоактивированного в течение 2 мин (*б*); композита СВМПЭ/ V_4C после электронного облучения в течение 5 (*в*), 15 (*г*), 30 (*д*) и 90 с (*е*).

результатов расчета (табл. 1), величина кристалличности полимера увеличивается.

Чрезвычайно информативный метод выявления эффектов деструкции полимеров, образования радикалов и окисления – ИК-спектроско-

Таблица 1. Данные анализа результатов ДСК образцов

Образец	τ , с	$D \times 10^{-14}$, см^{-2}	$T_{\text{нач}}$, $^\circ\text{C}$	T_{max} , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{кон}}$, $^\circ\text{C}$	ΔT , $^\circ\text{C}$	ν	L , нм	χ_{dsc} , %	χ_{ir} , %
50/50	0	0	109	143	169	60	180	22	73	78
	5	0.44	126	142	163	37	300	37	76	80
	30	2.66	128	140	163	35	310	38	75	79
30/70	0	0	109	143	169	60	200	24	72	63
	15	1.33	126	142	163	37	310	38	85	64
	90	7.97	130	156	170	40	340	42	90	67

Обозначения: τ – время облучения, D – доза, $T_{\text{нач}}$, T_{max} и $T_{\text{кон}}$ – температуры начала, максимума и конца процесса плавления, ν – параметр внутрицепной кооперативности плавления, L – размеры кристаллитов, χ_{dsc} – кристалличность по ДСК, χ_{ir} – кристалличность по ИК-спектроскопии.

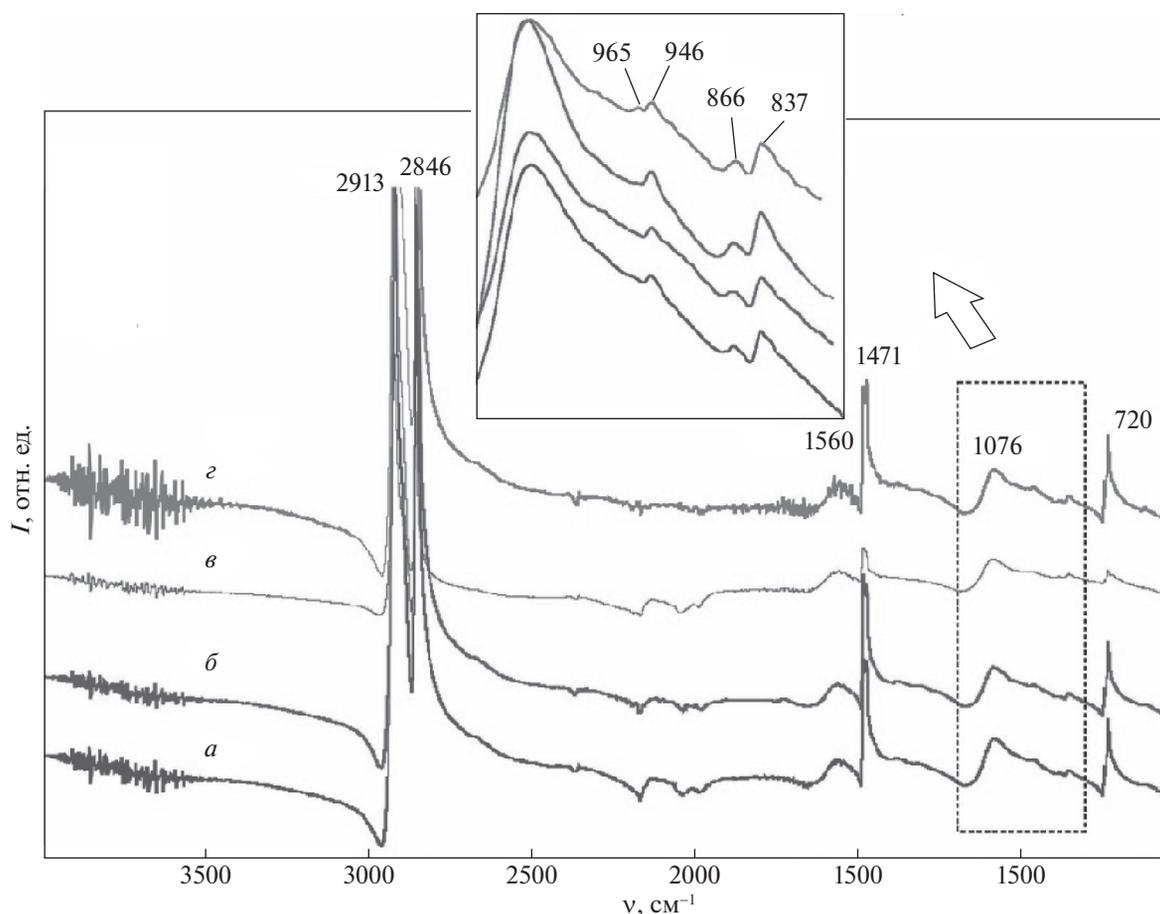


Рис. 4. ИК-спектры композитов: МА 30СВМПЭ/70В₄С в исходном состоянии (а); после облучения электронами с энергией 2 МэВ в течение 15 с (б) и 90 с (в); МА 50СВМПЭ/50В₄С после облучения электронами в течение 30 с (г).

пия. Особенности ИК-спектров отражают влияние облучения на структурное состояние. Спектроскопия FTIR оценивает наличие и количество двойных связей и продуктов окисления в полимере. В ИК-спектре исходного СВМПЭ (рис. 4) проявляются характеристические колебания его молекул в аморфно-кристаллическом состоянии: полосы поглощения (2913 и 2846 см^{-1}), ответственные за симметричные и асимметричные валентные колебания С–Н, полосы 1472 и 1463 см^{-1} , ответственные за деформационные колебания С–Н, и полосы, соответствующие маятниковым колебаниям СН_2 -групп (730 и 720 см^{-1}) *транс*-сегментов только в кристаллической фазе. Сложная полоса при 720 см^{-1} соответствует маятниковым колебаниям СН_2 -групп в аморфно-кристаллических областях.

В зависимости от структуры СВМПЭ в диапазоне 1450–1475 см^{-1} полосы поглощения метиленовых групп соответствующих кристаллических, промежуточных и аморфных частей полиэтилена можно соотнести следующим образом: 1473 и 1462 см^{-1} – δ -колебания *транс*-метиленовых

групп с двумя различными типами симметрии в кристаллической области; 1471, 1468.5 и 1464 см^{-1} – полосы смешанных δ -колебаний *гош*- и *транс*-метиленовых групп в промежуточной области; частота 1466 см^{-1} отнесена к полосе δ -колебаний *гош*-метиленовых групп, а 1456 см^{-1} – к асимметричным деформационным колебаниям метильных групп в аморфной области [18].

Воздействие ионизирующего излучения на сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) должно приводить к образованию как радикалов, так и стабильных продуктов [19]. Имеет место разрыв молекулярных цепей. Расщепление связи С–Н должно приводить к образованию виниленовых двойных связей, *транс*-виниленовых двойных связей, Н-радикалов и вторичных алкильных макрорадикалов как в кристаллической, так и в аморфной фазе полимера. Образование *транс*-виниленовой двойной связи может быть количественно определено с помощью инфракрасной спектроскопии путем мониторинга полосы поглощения при 965 см^{-1} .

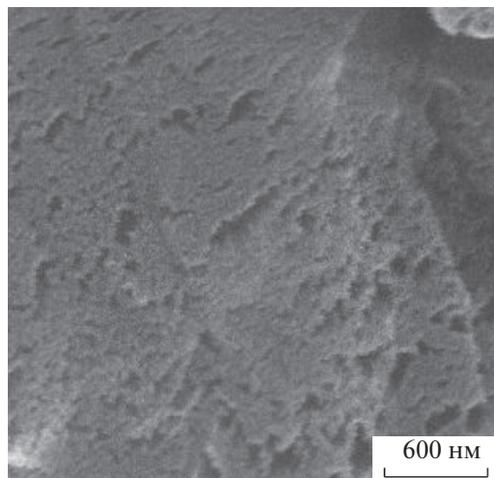


Рис. 5. СЭМ-изображение образца МА 30СВМПЭ/70В₄С после максимальной дозы электронного облучения.

Типичные полосы поглощения карбида бора В₄С лежат в области 1600–700 см⁻¹ [20]. Так, основные частоты колебаний В₄С: 1560 см⁻¹ (ν_a С–В–С), 1430 и 1058–1076 см⁻¹ (ν_a С–В₃), 946 см⁻¹ (ν_s С–В₃), 866, 837 и 695 см⁻¹ (ν_1 В₁₂). Содержание углерода в карбиде влияет на положение полос поглощения связи С–В. Смещение полос в низкочастотную область обусловлено уменьшением количества углерода в карбиде бора и появлением фазы, обогащенной бором, В_{6,5}С. Полоса ~1560 см⁻¹ связана с асимметричными валентными колебаниями ν_a С–В–С в структуре соединения В_{4,3}С, а появление полосы ~1450 см⁻¹ происходит в более богатых бором композициях В_{6,5}С по мере возникновения новых мод при растяжении и изгибе связей, содержащих атом углерода в центральном положении в В–С–В или С–С–С [8].

На рис. 4 приведены спектры поглощения облученных композитов 50СВМПЭ/50В₄С и 30СВМПЭ/70В₄С. С увеличением длительности облучения образцов в диапазоне 3500–3800 см⁻¹ появляются полосы поглощения, которые отвечают за колебания гидроксильных ОН-групп, что может свидетельствовать об увеличении адсорбционной емкости композитов. Как видно, существенных изменений в структуре полимера, карбида бора и СВМПЭ-композита при времени облучения до 90 с не происходит. При более высоких временах (дозах) облучения полоса поглощения 965 см⁻¹ четко присутствует, указывая на наличие *транс*-виниленовых двойных связей.

Расчет степени кристалличности X_{ir} СВМПЭ по результатам анализа ИК-спектров (табл. 1) позволяет сделать вывод, что степень кристалличности несколько меньше в композите с более

высоким содержанием В₄С. Увеличение дозы облучения также способствует увеличению степени кристалличности СВМПЭ, что, по-видимому, вызвано процессами сшивания.

На СЭМ-изображении образца (рис. 5) видно, что после максимальной дозы облучения структура образца повреждается вследствие эффектов сшивания и деструкции. Изображение демонстрирует различающуюся морфологию с растянутыми молекулами и порвыми трещинами в разных локальных областях образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние дозы электронного облучения (2 МэВ) на структуру механически синтезированного композиционного материала СВМПЭ/В₄С. Экспериментальные данные, полученные методами рентгеновской дифракции, СЭМ, дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-Фурье-спектроскопии, свидетельствуют об относительно высокой радиационной стойкости материала в условиях электронного облучения на воздухе дозой до $\sim 8 \times 10^{14}$ см⁻². С увеличением дозы облучения проявляются признаки трансформации структуры СВМПЭ в сшитую трехмерную сетку с увеличением степени кристалличности полимера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-53-00029 (эксперименты по облучению образцов композитов), калориметрические исследования поведения полимерной части композита выполнены в рамках гранта РФФИ № 19-52-44003 и Программы развития инструментальной базы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurtz S.M. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. New York: Elsevier Academic Press, 2004. P. 379.
2. Nambiar S., Yeow J.T.W. // Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 11. P. 5717. <https://doi.org/10.1021/am300783d>
3. Geetha S., Satheesh K.K.K., Rao C.R. et al. // J. Appl. Polymer Science. 2009. V. 112. № 4. P. 2073. doi.org/<https://doi.org/10.1002/app.29812>
4. Fray M.El., Piatek-Hnat M., Przybytniak G. et al. // Polymer. 2010. V. 51. № 5. P. 1133. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.028>
5. Peacock A.J. Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications. New York: Marcel Dekker, 2000. P. 534.
6. Gabriel M.C., Mendes L.B., Carvalho B. de M. et al. // Materials Science Forum. 2010. V. 660–661. P. 325.

7. Андреевский Р.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 6. С. 549.
<https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH00428>
8. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 11. P. 3605.
9. Механокомпозиты – прекурсоры для материалов с новыми свойствами / Отв. ред. О.И. Ломовский. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 424 с.
10. Todres Z.V. Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2006. P. 176.
11. Mehezel J.D., Prime R.B. Thermal Analysis of Polymers. Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. P. 688.
12. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. Плавление кристаллов. М.: Мир, 1984. 484 с.
13. Batista N.L., Olivier P., Bernhart G. et al. // Materials Research. 2016. V. 19. № 1. P. 195.
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0453>
14. Flory P.J. // J. Polym. Sci. Part B. 1969. V. 49. № 151. P. 105.
15. Berstein V.A., Savitskii A.V., Egorov V.M. et al. // Polym. Bull. B. 1984. V. 12. № 2. P. 165.
16. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами: пер. с англ. / Пер. А.М. Вассермана, А.Л. Коварского / Под ред. А.Л. Бучаченко. М.: Химия, 1980. 304 с.
17. Hendra P.J., Taylor M.A., Willis H.A. // Polymer. 1985. V. 26. № 10. P. 1501.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90083-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90083-7)
18. Баронин Г.С., Столин А.М., Пугачев Д.В. и др. // Физика и техника высоких давлений. 2009. Т. 19. № 2. С. 146.
19. Kornacka E.M. Application of Ionizing Radiation in Materials Processing. / Ed. By Y. Sun and A.G. Chmielewski. Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology. 2017. V. 1. Ch. 8. P. 183–192.
20. Лифшиц Е.В., Шевякова Е.П., Остапенко И.Т. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2004. Т. 85. № 3. С. 19.

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ
АНАЛИЗУ И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИИ

УДК 541.11

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ
ЛИТИЙ-ТИТАНОВОГО ФЕРРИТА

© 2021 г. Е. В. Николаев^{а,*}, Е. Н. Лысенко^а, А. П. Суржиков^а

^а Томский политехнический университет, 634050, Томск, Россия

*e-mail: nikolaev0712@gmail.com

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Методами термического и кинетического анализов, исследовалась реакционная активность смеси исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ с различной исходной плотностью на фазообразование литий-титанового феррита. В качестве экспериментальных образцов использовали порошок с плотностью 1 г см^{-3} , свободно засыпанный в тигель и прессовку (компакт) с плотностью 2.6 г см^{-3} . Для формирования образцов с высокой плотностью использован метод одностороннего холодного прессования. Было показано, что реакция твердофазного взаимодействия литий-титанового феррита сильно зависит от степени компактирования. Установлено, что для порошковой смеси уменьшение массы образца происходит в интервале температур $500\text{--}720^\circ\text{C}$. Для компактов реакция твердофазного взаимодействия начинается при более низкой температуре ($\sim 420^\circ\text{C}$). Показано, что в спрессованных образцах, наблюдается образование шпинельной фазы литиевого феррита в процессе нагрева. Методом кинетического анализа определена кинетическая модель реакции синтеза литий-титанового феррита и рассчитаны параметры, характеризующие этот процесс.

Ключевые слова: литий-титановый феррит, твердофазный синтез, термический анализ, кинетический анализ

DOI: 10.31857/S0044453721050216

Ферриты представляют собой соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов. В настоящее время используют сотни различных марок ферритов, отличающихся по химическому составу, кристаллической структуре, магнитным, электрическим и другим свойствам. Наиболее широкое применение из них нашли ферриты со структурой типа шпинели [1–3].

Литиевые ферриты, в которых ионы Fe^{3+} [4] замещаются ионами титана, широко применяются в качестве материалов, используемых в микроволновой, электронной и других областях производства. Благодаря хорошим магнитным и электрическим свойствам, данные соединения могут быть применены для замены других ферритов [5–7]. Существует множество способов синтеза литиевых ферритов, наиболее распространенным из которых является метод, который основан на твердофазном взаимодействии уплотненных порошков при высокотемпературном нагреве [8–10]. Однако данный метод имеет ряд существенных ограничений в случае синтеза литиевых ферритов. Данные ограничения связаны с низкой термостабильностью некоторых исходных реагентов и незаконченной реакцией синтеза в ре-

зультате нагрева. Эти негативные факторы могут привести к снижению химической и структурной однородности конечного продукта. Таким образом, для эффективного производства ферритовых материалов применяют различные способы повышения степени гомогенизации, активации исходных реакционных смесей, что приводит к ускорению процесса твердофазного взаимодействия, за счет понижения температуры синтеза.

Существует ряд химических методов, которые применяют для повышения степени гомогенизации реакционных смесей. К таким методам обычно относят: соосаждение солей или гидроксидов [11], распылительный пиролиз [12], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [13, 14] и золь-гель [15]. Стоит отметить, что эти методы имеют ограниченную эффективность, в виду их сложности и низкий потенциал для промышленного производства.

С другой стороны, известно, что химическая реакция между твердыми веществами протекает не по всему объему твердых веществ, которые химически взаимодействуют друг с другом, а в зонах контакта между реагирующими частицами. Таким образом, количество контактов между реаги-

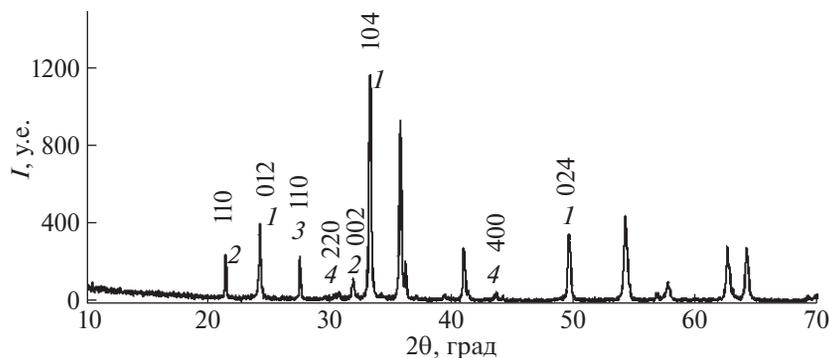


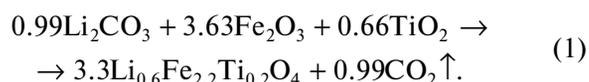
Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа для исходной смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$: 1 – Fe_2O_3 , 2 – Li_2CO_3 , 3 – TiO_2 , 4 – шпинель.

рующими частицами и их площадь контакта сильно влияют на начальную стадию твердофазного синтеза. Одним из эффективных способов увеличения количества контактов в исходных реакционных смесях является метод механической обработки порошковых реагентов в высокоэнергетических планетарных мельницах [16–18]. В наших предыдущих исследованиях было подробно показано, влияние механической активации исходных реагентов на получение ферритов при более низкой температуре синтеза [19, 20]. В то же время вопрос влияния плотности исходной смеси на процесс синтеза без использования операции механической активации был рассмотрен только на примере синтеза литиевого феррита $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$.

Поэтому, в данной работе для изучения влияния реакционной способности исходных порошков с различными исходными плотностями на твердофазное взаимодействие была проведена реакция синтеза литий-титанового феррита. Для этого были подготовлены образцы с объемными плотностями 1 г/см^3 и 2.6 г/см^3 , которые были изготовлены в результате прессования при 0 и 200 МПа соответственно. Кроме того, кинетическая модель и параметры, описывающие процесс синтеза литий-титанового феррита из порошка и пресс-образцов, были получены с использованием кинетического анализа. Кинетический анализ применяли на основе данных, которые были получены в результате термического анализа реакционных смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов были использованы промышленные порошки Fe_2O_3 , TiO_2 (“ан.ч.”), Li_2CO_3 (“х.ч.”). Порошки исходных реагентов предварительно были высушены в лабораторной печи при температуре 200°C . Соотношение исходных реагентов в порошковых смесях было рассчитано в соответствии с уравнением:



После этого смесь исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ была разделена на две партии. Первая часть исследовалась в виде порошка с насыпной плотностью 1 г/см^3 (образец S1). Вторую часть прессовали путем одностороннего холодного прессования в форме таблеток диаметром 9 мм и толщиной 2 мм. Давление прессования составило 200 МПа, время 3 мин. В работе использовали гидравлический пресс марки ПГр-10. Плотность таких образцов составила 2.6 г/см^3 (образец S2).

Структурные параметры исходных порошков оценивались с помощью рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра ARL X'TRA (Швейцария). На рис. 1 приведена дифрактограмма для смеси исходных реагентов для получения литий-титановых ферритов: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF № 40-142), Li_2CO_3 (PDF № 66-941), и TiO_2 (PDF № 82-656).

Пики при $2\theta \approx 30.3^\circ$, 43° соответствуют шпинельной фазе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF № 79-196), которую обычно добавляют в небольшом количестве $\sim 1 \text{ мас. \%}$ в оксид железа для производства литиевых ферритов. С помощью программы “Powder Cell” определены структурные параметры, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины внутренних упругих микронапряжений ($\Delta d/d$) исследованных порошков. Эти данные сведены в табл. 1.

Термический анализ испытуемых образцов проводился с использованием синхронного термического анализатора STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия) с чувствительностью весовой части $\sim 0.1 \text{ мкг}$. Исследования проводились в корундовых тиглях (Al_2O_3) в атмосфере воздуха. Нагрев осуществлялся до 800°C с различной скоростью нагрева в диапазоне 2.5–20 К/мин. Программное обеспечение Proteus Analysis и Thermokinetics были использованы для обработки данных, полу-

ченных в результате проведения термического анализа. Кроме того, программу Thermokinetics использовали для проведения кинетического анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены результаты термического анализа для образцов с разной исходной плотностью. Поведение термогравиметрической кривой (ТГ-кривая) на стадии нагрева для образцов S1 и S2 соответствует процессу синтеза литий-титанового феррита. Независимо от исходной плотности реакционной смеси, на ТГ-кривых наблюдается потеря массы. В образцах S1 потеря массы начинается при $\sim 500^\circ\text{C}$. Судя по поведению дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ-кривая) данный процесс состоит из двух этапов. Первый этап характеризуется взаимодействием исходных оксидов и карбоната в смеси с последующим разложением Li_2CO_3 в интервале температур $550\text{--}680^\circ\text{C}$, а второй с процессом плавления остатков карбоната лития при $\sim 723^\circ\text{C}$.

ДТГ-кривая повторяет форму кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК-кривая), судя по которой видно, что наблюдаемое изменение массы можно объяснить эндотермическим эффектом (87 Дж/г), протекающими в температурном интервале $500\text{--}720^\circ\text{C}$. По ТГ-кривой была вычислена потеря массы в процессе нагрева, которая составила $6.2 \pm 0.1\%$. Данное значение хорошо коррелируется с теоретическим значением процесса потери массы по формуле (1). Немного иная картина наблюдается для образца S2 с плотностью 2.6 г/см^3 (рис. 2, S2). Основная потеря массы в процессе нагрева начинается при температуре $\sim 420^\circ\text{C}$, что на 80°C меньше, чем в образцах S1. Общее изменение массы так же составило $6.2 \pm 0.1\%$. На ДСК-кривой наблюдается эндотермический пик площадью 111 Дж/г , который соответствует потере массы в интервале $430\text{--}720^\circ\text{C}$. Небольшой эндотермический пик (1.7 Дж/г) наблюдаемый при температу-

Таблица 1. Структурные параметры и фазовый состав для исходных реагентов (R – размер кристаллитов)

Фаза	Параметры решетки, Å	R , нм	$(\Delta d/d) \times 10^3$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$a = b = 5.033, c = 13.753$	89	0.6
Li_2CO_3	$a = 8.259, b = 4.974,$ $c = 6.198$	159	0.3
TiO_2	$a = b = 4.594, c = 2.959$	74	0.4
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$a = b = c = 8.344$	42	1.5

ре 753°C характерен для фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в феррите $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Данная переходная фаза формируется при синтезе литий-замещенных феррошпинелей, включая литий-титановые ферриты.

Сравнивая ТГ/ДСК-кривые для образцов с разной исходной плотностью (рис. 2) можно сделать вывод, что твердофазное взаимодействие в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ сильно зависит плотности порошковой смеси. Так, в компактированных образцах (S2), при нагреве уже наблюдается образование шпинельной фазы литиевого феррита. Как показано для чистого литиевого феррита ДСК пик при таком фазовом переходе составляет $\sim 13\text{ Дж/г}$ [21]. Следует полагать, что в данных условиях формируется всего лишь $\sim 13\%$ фазы литиевого феррита.

По данным термогравиметрического анализа был проведен кинетический анализ реакции синтеза литий-титанового феррита. Измерения ТГ-кривых проводились при различных скоростях нагрева: 2.5, 5, 10 и 20 К/мин в неизотермическом режиме. Как известно [22, 23], основная цель кинетического анализа заключается в описании реакции твердофазного взаимодействия математическими методами и нахождении модели и параметров, которые наилучшим образом могут описать соответствующий процесс. Кинетическая модель и соответствующие параметры применяются в оптимизации технологических режимов термического синтеза [24, 25]. Уравнение ки-

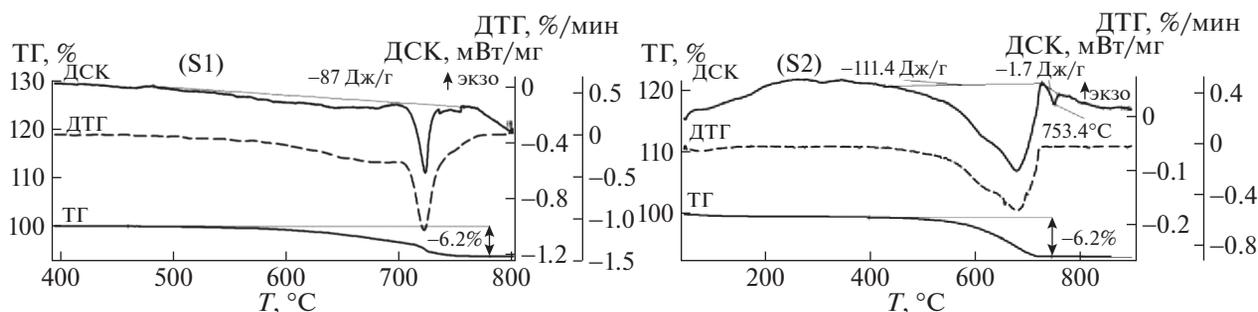


Рис. 2. Данные по термическому анализу для образцов S1 и S2.

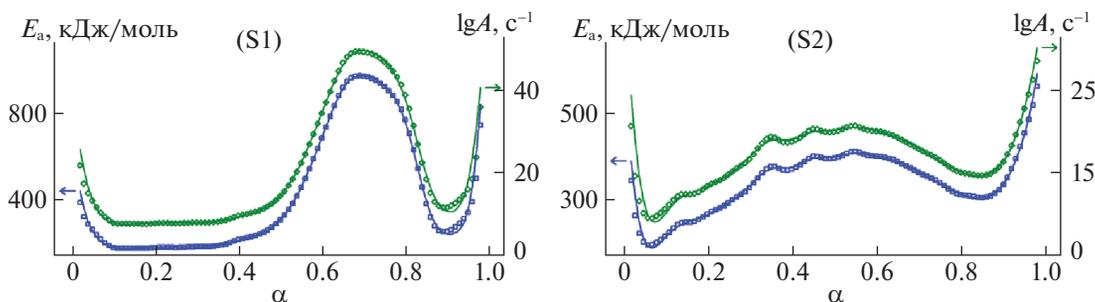


Рис. 3. Результаты кинетического анализа методом Фридмана для образцов S1 и S2.

нетического анализа обычно в общем виде представляют следующим уравнением:

$$d\alpha/dt = k f(\alpha), \tag{2}$$

где, α – степень превращения, $f(\alpha)$ – функция от степени превращения, зависящая от температуры, и k – параметр, который может быть выражен через уравнение Аррениуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \tag{3}$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, T – температура и R – газовая постоянная (8.314 Дж К⁻¹моль⁻¹).

Конечное выражение для определения скорости процесса термического разложения:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) = Af(\alpha)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \tag{4}$$

Уравнение (3) является основным для кинетического анализа. Первым этапом проведения кинетического анализа является применение модель-независимого метода Фридмана [26] для оценки кинетических параметров. Метод Фридмана позволяет оценить параметры E_a и A в уравнении Аррениуса (3) без подбора кинетического

модели реакции $f(\alpha)$. При помощи метода Фридмана (FR) возможно вычисление E_a непосредственно из экспериментальных зависимостей степени превращения (α) от температуры, получаемые при различных скоростях нагрева. Метод FR является линейным дифференциальным методом [27]. Результаты модель-независимой оценки параметров представляются в виде зависимостей параметров Аррениуса (E_a и A), в зависимости от степени превращения α в диапазоне от 0 до 1. На рис. 3 представлены результаты анализа Фридмана для образца S1 и S2.

Согласно рис. 3, можно заметить, что кинетические параметры сильно зависят от степени превращения во всем диапазоне. Данный факт указывает, что процесс синтеза описывается несколькими стадиями независимо от плотности реакционной смеси. Форма кривых энергии активации для образцов S1 и S2 указывает на то, что процесс синтеза литий-титанового феррита протекает по двухступенчатому механизму с различными кинетическими параметрами. Таким образом, можно предположить, что для определения подходящей кинетической модели и кинетических параметров термического синтеза литий-титанового феррита необходимо использовать метод многомерной нелинейной регрессии. Данный метод позволяет получить модель реакции и параметры Аррениуса для каждого из этапов термического синтеза.

С помощью программы Thermokinetics удалось определить, что наилучшие результаты моделирования между ТГ-кривыми и математическими моделями были получены при использовании двухстадийного механизма $A \rightarrow B \rightarrow C$ (где $A \rightarrow B$ это первая стадия синтеза, $B \rightarrow C$ это вторая стадия). Математическое моделирование проводилось в соответствии с несколькими, широко известными кинетическими моделями, приведенными в табл. 2.

На рис. 4 представлены результаты кинетического анализа методом нелинейной регрессии для обоих типов образцов, а вычисленные кинетические параметры занесены в табл. 3. Наилуч-

Таблица 2. Примеры применяемых кинетических реакций

Обозначение	$f(\alpha)$	Название реакции
F1	e	Реакция первого порядка
F2	e^2	Реакция второго порядка
Fn	e^n	Реакция n -го типа
D1	$0.5/(1 - e)$	Одномерная диффузия
D2	$-1/\ln(e)$	Двухмерная диффузия
D3	$1.5e^{1/3}/(e^{-1/3} - 1)$	Трехмерная диффузия (Уравнение Яндера)
D4	$1.5e/(e^{-1/3} - 1)$	Трехмерная диффузия (уравнение Гинстлинга–Бронштейна)

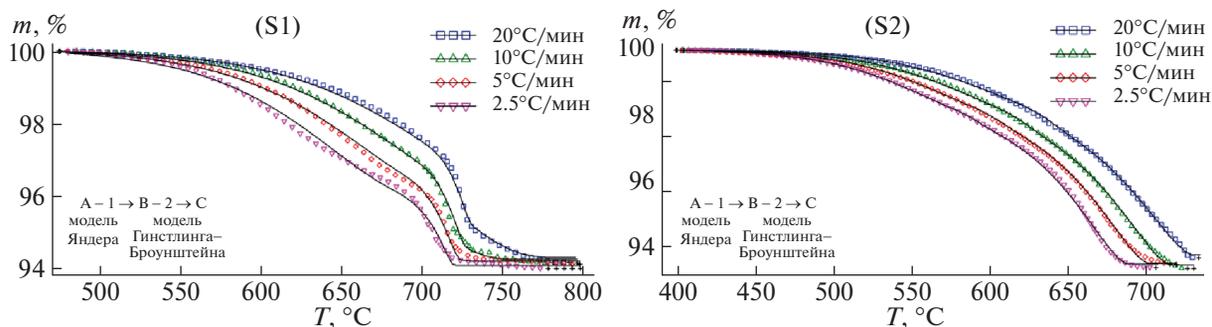


Рис. 4. Результаты нелинейной регрессии для образцов S1 и S2 (линии – результаты моделирования, символы экспериментальные данные).

шие результаты для образца S1 (рис. 4) получены при использовании на первом этапе синтеза диффузионной модели Яндера (D3), а на втором этапе – Гинстлинга–Броунштейна (D4).

При использовании данных моделей (D3 → D4) рассчитаны следующие кинетические параметры: энергия активации первой стадии составляет значения $E_a = 272$ кДж/моль. Данное высокое значение может быть связано с реакцией разложения карбоната лития в результате нагрева. На второй стадии энергия активации значительно увеличивается, достигая значений 708 кДж/моль. Данное увеличение энергии активации, возможно, связано с процессом плавления непрореагировавших остатков карбоната лития при температуре $\sim 720^\circ\text{C}$, согласно термическому анализу. Кроме того, данные значения кинетических параметров хорошо коррелируются с параметрами Аррениуса из анализа методом Фридмана (рис. 3, S1).

Для образцов с более высокой плотностью (S2) процесс синтеза литий-титанового феррита, так же хорошо описывается двухстадийным процессом, с применением моделей Яндера и Гинстлинга–Броунштейна на обеих стадиях (рис. 4, S2). Энергии активации ~ 258 кДж/моль $^{-1}$ и 380 кДж/моль $^{-1}$, полученные с помощью многомерной нелинейной регрессии для первой и второй стадий (табл. 3), находятся в очень хорошем соответствии со значениями, полученными методом Фридмана (рис. 3, S2).

Энергия активации первой стадии немного ниже, но сопоставима со значением E_a для образца S1 на первой стадии. Далее энергия активации увеличивается, но имеет значение намного ниже,

чем для образца S1. Возможно, это связано с тем, что порошки реакционной смеси после прессования имеют большее число контактов между реагентами. В таких образцах взаимодействия между частицами осуществляются на атомном уровне. Следовательно, процесс твердофазного взаимодействия может начаться при более низких температурах и с меньшими затратами энергии. Стоит отметить, что проведенные расчеты кинетических параметров, характеризуются высоким коэффициентом корреляции (~ 0.9997).

Таким образом, влияние исходной плотности смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ на твердофазный синтез литий-титановых ферритов было изучено с помощью термического и кинетического анализов. Термический анализ показал, что значительное снижение массы характерно для обоих образцов и связано с разложением карбоната лития и процессов взаимодействия оксидов при нагреве. Кроме того, данное взаимодействие протекает в два этапа для обоих типов образцов. Стоит отметить, что реакция твердофазного взаимодействия для образцов S2 начинает протекать при более низких температурах. Кроме того, основное отличие образцов спресованных при давлении 200 МПа (S2), заключается в образовании небольшого количества феррита лития $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$, согласно кривым калориметрии.

Так же используя термогравиметрические кривые, полученные при разных скоростях нагрева, и программное обеспечение Netzsch Thermokinetics был проведен кинетический анализ процесса синтеза литий-титанового феррита. Результаты кинетического анализа показали, что реакция твердофазного взаимодействия является диффузион-

Таблица 3. Значения кинетических параметров для исследуемых образцов

Образец	$\lg A_1, [\text{c}^{-1}]$	$E_{a1}, \text{кДж/моль}$	$\lg A_2, [\text{c}^{-1}]$	$E_{a2}, \text{кДж/моль}$	α
S1	14.8 ± 0.2	272 ± 3.3	35.7 ± 0.6	708 ± 4.4	0.69 ± 0.01
S2	12.5 ± 0.1	258 ± 1.3	17.5 ± 0.2	380 ± 1.3	0.31 ± 0.01

ной. Было показано, что синтез обоих образцов лучше всего описывается двухступенчатым механизмом ($A \rightarrow {}^1B \rightarrow {}^2C$). В независимости от способа изготовления образцов были применены диффузионные модели Яндера и Гинстлинга—Бронштейна на первом и втором этапах соответственно. Показано значительное уменьшение энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса синтеза феррита из спрессованных образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-10078).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharif M., Jacob J., Javed M. et al. // *Physica. B*. 2019. № 567. P. 45.
2. Mazen S.A., Abu-Elsaad N.I. // *Appl. Nanosci.* 2015. № 5. P. 105.
3. Guo J., Zhang H., He Z., Li S., Li Z. // *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2018. № 29. P. 2491.
4. Kounsalye J.S., Kharat P.B., Bhoyar D.N., Jadhav K.M. // *Ibid.* 2018. № 29. P. 8601.
5. Gao Y., Wang Z., Shi R., Zhang H., Zhou X. // *J. Alloy. Compd.* 2019. № 805. P. 934.
6. Kavanlooe M., Hashemi B., Maleki-Ghaleh H., Kavanlooe J. // *J. Electron. Mater.* 2012. № 41. P. 3062.
7. Yin Q., Liu Y., Liu Q. et al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2019. № 30. P. 5430.
8. Guo R., Yu Z., Yang Y. et al. // *J. Superconductivity and Novel Magnetism*. 2017. № 30. P. 1767.
9. Teixeira S.S., Graça M.F., Costa L.C. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. № 358. P. 1924.
10. Hreščak J., Malič B., Cilenšek J., Benčan A. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. № 127. P. 129.
11. Wang Y., Yang L., Zhang Y. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. № 93. P. 2771.
12. Kotsikau D., Ivanovskaya M., Pankov V., Fedotova Y. // *Solid State Sci.* 2015. № 39. P. 69.
13. Rathod V., Anupama A.V., Jali V.M. et al. // *Ceram. Int.* 2017. № 43. P. 14431.
14. Rathod V., Anupama A.V., Vijaya Kumar R. et al. // *Vib. Spectrosc.* 2017. № 92. P. 267.
15. Berezhnaya M.V., Mittova I.Y., Pero N.S. et al. // *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2018. № 63. P. 742.
16. Berbenni V., Bruni G., Milanese C. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. № 133. P. 413.
17. Parlak T.T., Apaydin E., Yildiz K. // *Ibid.* 2017. № 127. P. 63.
18. Kavanlooe M., Hashemi B., Maleki-Ghaleh H., Kavanlooe J. // *J. Electron. Mater.* 2012. № 41. P. 3082.
19. Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Surzhikov A.P. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019. № 138. P. 2005.
20. Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Surzhikov A.P., Nikolaeva S.A. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. № 239. 122055.
21. Lysenko E.N., Frangulyan T.S., Surzhikov A.P., Ghyn-gazov S.A. // *J. Therm. Anal. Calorim* 2012. № 108. P. 1207.
22. Saikia P., Blaise Allou N., Borah A., Goswamee R.L. // *Mater. Chem. Phys.* 2017. № 186. P. 52.
23. Opfermann J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. № 60. P. 641.
24. Lysenko E.N., Nikolaev E.V., Surzhikov A.P. // *IOP Conf Series: Mater Sci Eng.* № 110. 012092.
25. Sharma P., Uniyal P. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. № 128. P. 875.
26. Sarsenbekova A.Z., Kudaibergen G.K., Burkeev M.Zh., Burkeeva G.K. // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2019. № 93. P. 1252.
27. Erceg M., Krešić I., Jakić M., Andričić B. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. № 127. P. 789.

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ
АНАЛИЗУ И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИИ

УДК 544.35:547.458.68-386

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С БЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТОЙ И РУТИНОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ:
ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2021 г. Фам Тхи Лан^{a,b,*}, Ву Сюань Минь^a, Ле Хай Кхоа^a, Д. Н. Кабиров^c,
Нгуен Тхи Нгоан^d, Т. Р. Усачева^{c,**}

^a Институт тропических технологий, ВАНТ, Ханой, Вьетнам

^b Высший университет науки и технологии, ВАНТ, Ханой, Вьетнам

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

^d Институт химии, ВАНТ, Ханой, Вьетнам

*e-mail: pflan@itt.vast.vn

**e-mail: oxt@isuct.ru

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Комплексы β -циклодекстрина с бензойной кислотой и рутином получены в водно-этанольных растворителях. Установлено, что выходы обоих комплексов при синтезе в бинарных смесях выше, чем в воде, и достигают максимальных значений в диапазоне 0.05–0.10 мольных долей этанола. На основе сольватационно-термодинамического подхода проанализировано влияние водно-этанольного растворителя на термодинамику реакции образования комплекса включения между β -циклодекстрином и бензойной кислотой, выбранной в качестве модельной реакции образования комплексов включения циклодекстринов с производными фенолов.

Ключевые слова: бензойная кислота, комплексообразование, смешанный растворитель, термодинамика, рутин, β -циклодекстрин

DOI: 10.31857/S0044453721050113

Фенолы и их производные известны благодаря своей антиоксидантной активности, противовоспалительным, профилактическим и терапевтическим эффектам при лечении онкологических заболеваний и заболеваний сердечнососудистой системы [1]. При синтезе и исследовании новых молекул, представляющих интерес для медицины, почти 70% из молекул-кандидатов к практическому использованию, имеют плохую растворимость в воде [2]. Растворимость фармакологически активного компонента в воде является фундаментальным свойством в его абсорбции после перорального приема. Многие фенольные соединения относятся к группе биоактивных веществ, имеющих низкую растворимость в воде, поэтому чтобы улучшить их биодоступность, обеспечить максимальную эффективность лечения и снизить токсичность, растворимость этих молекул должна быть увеличена.

Бензойная кислота (БК) — простейшая ароматическая карбоновая кислота, которая подавляет рост плесени, дрожжей и некоторых бактерий (рис. 1а). БК и ее соли используются в качестве

консервантов при производстве продуктов питания и косметических средств. БК является составной частью некоторых фармацевтических композиций и проявляет терапевтический эффект при лечении кожных заболеваний. Однако было отмечено, что БК в очень высоких дозах может поражать печень и почки и раздражать кожные покровы и слизистую оболочку глаз [3, 4]. Кроме того, БК может вступать в реакцию с аскорбиновой кислотой, что приводит к образованию бензола, который обладает высокой токсичностью по отношению к живым организмам [3].

Рутин (RU) представляет собой рутозид (кверцетин-3-О-рутинозид, софорин), относится к гликозидам и объединяет в структуре своей молекулы флавонол кверцетин и дисахарид рутинозы (α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 6)- β -D-глюкопиранозу) (рис. 1б). Это флавоноид, который находится в самых различных растениях, включая цитрусовые. Рутин является важным биологически активным ингредиентом, имеющим множество потенциальных применений в фармацевтических продуктах, поскольку он имеет ряд биологически

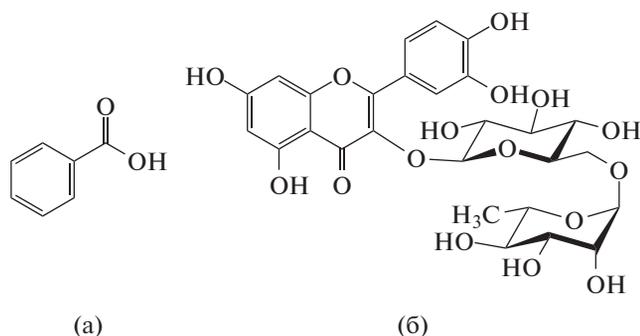


Рис. 1. Структурные формулы бензойной кислоты (а) и рутина (б).

активных свойств и обладает высокой антиоксидантной способностью [5].

В настоящее время существует несколько методов улучшения растворимости малорастворимых соединений, которые включают варьирование pH, микронизацию, дисперсию твердого вещества [6], добавление соразтворителя [7], добавление поверхностно-активного вещества [8]. Кроме того, одним из способов повысить растворимость биоактивных молекул является образование их комплексов включения с солюбилизаторами, такими как циклодекстрины (CD).

Циклодекстрины представляют собой циклические олигосахариды [9]. Они представляют собой циклические олигосахариды, состоящие из шести (α -циклодекстрин), семи (β -циклодекстрин), восьми (γ -циклодекстрин) или более единиц глюкопиранозы. Циклодекстрины являются молекулярными хелатирующими агентами. Благодаря своей гидрофильной внешней поверхности и гидрофобной внутренней полости CD часто используются в фармацевтике для повышения растворимости труднорастворимых в воде соединений. CD имеют надмолекулярную структуру, аналогичную криптандам, каликсаренам, циклофанам, сферандам и краун-эфирам [10]. Известно, что комплексы, образованные по принципу “хозяин-гость”, в основном, стабилизированы слабыми нековалентными взаимодействиями, такими как силы Ван-дер-Ваальса, гидрофобными взаимодействиями, водородными связями и ион-дипольными взаимодействиями. Однако в последнее время обсуждается вопрос о том, какое из этих взаимодействий является преобладающим [11, 12]. По сравнению со всеми супрамолекулярными молекулами-“хозяевами”, упомянутыми выше, циклодекстрины способны образовывать комплексы включения, в которых свойства молекул-“гостей” могут быть значительно изменены. Это свойство лежит в основе широкого использования циклодекстринов во многих промышленных технологиях и аналитических методах. Незначительное цитотоксиче-

ское действие циклодекстринов является важным атрибутом при разработке фармакологических композиций и пищевых технологий, их использования в ароматизаторах, косметических средствах, в производстве упаковочных и текстильных материалов, в процессах разделения молекул, в разработке экологически безопасных технологий, в процессах ферментации и в катализе.

Способность циклодекстринов селективно образовывать комплексы включения с молекулой-“гостем” является функцией двух ключевых факторов. Первый – стерический фактор, который зависит от соотношения размера полости циклодекстрина размеру молекулы “гостя” или от определенных ключевых функциональных групп “гостя”. Вторым фактором являются термодинамические критерии взаимодействия между различными компонентами системы (циклодекстрин, “гость”, растворитель). Большинство исследований межмолекулярных взаимодействий посвящено изучению процессов селективного распознавания в водных растворах. Молекулярное комплексообразование циклодекстринов с фенольными соединениями в воде обычно характеризуется низкой устойчивостью комплексов и низкой экзотермичностью комплексообразования, что затрудняет получение молекулярных комплексов, их изучение и дальнейшее практическое использование. Напротив, в неводных растворителях взаимодействия “гость-хозяин” может приводить к образованию устойчивых молекулярных комплексов и иметь высокую экзотермичность реакций, однако экспериментальные исследования в неводных средах ограничены очень низкой растворимостью этих соединений [13]. Эта проблема может быть решена путем изменения состава и природы растворителя, играющего роль среды и участника взаимодействий в растворах. Различное влияние воды и неводных растворителей на молекулярное комплексообразование предполагает возможность использования смешанного растворителя для получения молекулярных комплексов с заданной устойчивостью и энтальпией реакций, что, в свою очередь, повлияет на селективную способность макроциклов [14, 15].

В этом исследовании комплексы β -циклодекстрина (β CD) с БК в качестве небольшого гидрофобного “гостя” и RU, как пример более крупной молекулы, были получены в водно-этанольных растворителях, определены их термические характеристики и термодинамические параметры реакции комплексообразования различными взаимодополняющими методами. Проанализированы сольватационно-термодинамические вклады реагентов в изменение термодинамических характеристик комплексообразования.

Таблица 1. Производители и чистота химических реактивов, используемых в данном исследовании; *C* – содержание основного вещества

Реактив	Производитель	Метод очистки	<i>C</i>
БК	Sigma-Aldrich	–	≥0.995
βCD	Fluka	–	≥0.980
Этанол	Xilong Scientific Co.	Перегонка при атмосферном давлении	0.955 ± 0.002
Диметилсульфоксид	Xilong Scientific Co.	–	≥0.950

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка реактивов

БК и RU (Sigma-Aldrich), βCD (Fluka) использовались без дополнительной очистки. Этанол (Xilong Scientific Co.) предварительно очищали перегонкой при атмосферном давлении. Диметилсульфоксид (Xilong Scientific Co.) использовали без дополнительной очистки (табл. 1). Все растворы готовились с использованием дистиллированной воды.

Синтез комплексов включения

Комплексы включения βCD с фенольными молекулами – “гостями” (БК или RU) были получены в молярном соотношении реагентов 1 : 1 путем растворения реагентов, при перемешивании и термостатировании. Раствор βCD добавляли к раствору БК (или RU) порциями по 10 мл и перемешивали магнитной мешалкой в течение 24 ч при 25°C. Реакционную смесь отстаивали в течение 48 ч при 4°C до получения белого осадка. Осадок несколько раз промывали диметилсульфоксидом и сушили в вакуумной печи.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

БК или RU, βCD и их комплексы включения в твердом состоянии были изучены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC204F1 (NETZSCH-Германия). Навеску твердофазных образцов (3–4 мг) помещали в алюминиевые тигли и сканировали в диапазоне температур от 25 до 300°C при постоянной скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере воздуха. Температура начала плавления (T_{onset}) была определена из термограмм по наклону касательной к кривой плавления в точке перегиба и экстраполяции к базовой линии.

Сканирующая электронная микроскопия

Полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп (FE-SEM, HITACHI S-4800) использовали для исследования морфологии комплекса (RU–βCD). Образцы в твердой фазе были покрыты платиной для увеличения элект-

тропроводности. Для сравнения были также исследованы образцы RU.

Изотермическая калориметрия титрования

Термодинамические параметры реакции образования комплекса включения БК и βCD в водно-этанольных растворителях определены при температуре 25°C из термохимических экспериментов, выполненных с использованием системы калориметрического титрования ТАМ III (TA Instruments, США), снабженной ячейкой титрования объемом 20 см³. Были выполнены электрическая и химическая калибровки калориметрической системы. Химическая калибровка проведена с использованием тестовой реакции комплексообразования между Ba^{2+} и 18-краун-6 в воде при $T = 25^\circ\text{C}$ [16]. Полученные значения ($\lg K = 3.24 \pm 0.40$ и $\Delta_r H = -(30.9 \pm 0.8)$ кДж/моль) соответствуют значениям, рекомендованным в [17].

Процедура эксперимента была аналогична описанной ранее [17–20]. Калориметрические измерения проводили в водно-этанольных растворителях, содержащих 0.00, 0.10, 0.20 и 0.30 мольных долей EtOH. Диапазон используемых водно-этанольных смесей лимитирован низкой растворимостью βCD в водном этаноле [16, 21], что ограничивает набор соотношений концентраций БК : βCD, необходимых для одновременного расчета констант устойчивости комплекса БК–βCD и энтальпии реакции его образования из калориметрических данных. Растворы готовили непосредственно перед измерениями в фосфатном буфере при pH 3.6, что соответствует pH растворов БК с концентрациями, используемыми в экспериментах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение выхода комплексов

Комплексы фенольных соединений с βCD были получены в водно-этанольных растворителях переменного состава. Концентрация этанола в смешанном растворителе ограничена низкой растворимостью βCD в средах с высоким содержа-

Таблица 2. Выход комплексов β CD с БК и с RU (Y , %) в растворителях вода—этанол переменного состава

X_{EtOH} , мол. доли	0	0.05	0.07	0.10	0.17	0.20	0.24
БК– β CD, (Y , %)	63	72	–	88	–	80	77
RU– β CD, (Y , %)	25	73	56	50	46	–	41

нием неводного растворителя. Выход комплексов приведен в табл. 2.

Как видно из табл. 2, выход обоих комплексов в бинарных средах выше, чем в воде. Существуют некоторые различия в комплексообразовании между БК и β CD в воде и в водно-этанольном растворителе: часть внутренней части полости β CD, в которой находится молекула БК, может быть более гидрофобной в присутствии EtOH, и это может быть причиной более высокого выхода комплексов в бинарных растворителях. Чтобы уточнить этот феномен, были проанализированы различия в структуре индивидуальных растворителей, а также в термодинамических свойствах их смесей. Наибольшее значение Y в области 0.05–0.10 мол. доли EtOH, вероятно, обусловлено экстремальными изменениями в сольватном состоянии реагентов при начальных добавках EtOH к воде. Экстремальные значения термодинамических параметров сольватации реагентов и реакций комплексообразования при высоких концентрациях воды в растворителях H_2O –EtOH наблюдались ранее [22]. Такие эффекты можно объяснить упрочнением трехмерной пространственной структуры водородных связей в растворителе при добавлении органического соразвителя к воде [23].

Результаты исследований твердофазных образцов

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является важным методом исследования, обычно используемым в супрамолекулярной химии для определения изменений термических свойств молекул-“гостей” в результате комплексообразования. На термограмме ДСК не наблюдается поглощения энергии при температуре плавления молекул “гостя”, если они образуют комплексы. Взаимодействие молекул “гостя” с β CD создает более высокий энергетический барьер для испарения “гостя” из полости β CD, поэтому наблюдается повышение температуры примерно на 10°C . Методом ДСК также можно оценить количество незакомплексованных “гостей”.

В данной работе были получены термограммы ДСК для молекул-“гостей”, молекулы-“хозяина” и комплексов включения. Температура пика фазового перехода – это температура максимума процесса, связанного с выделением или поглощением теплоты. Эта температура сильно зависит от

кристаллической структуры образца, размера кристалла, подготовки образца и скорости нагрева, что делает эту величину ненадежной для сравнения. В свою очередь температура начала процесса остается неизменной. Температура начала плавления, T_{onset} , определяется экстраполированной в область пика базовой линией и касательной, проведенной через точку перегиба. В случае β CD (рис. 2) на термограмме (в) присутствует широкий пик в области от 84°C до 150°C , который соответствует дегидратации и плавлению (температура плавления составляет 121°C).

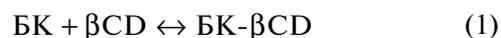
На рис. 2 показано, что для БК начальные температуры плавления и кипения составляют 118°C и 242°C соответственно. Термограмма (б) соответствует комплексу БК– β CD. Эндотермический пик ($T_{\text{onset}} = 45^\circ\text{C}$) связан с потерей воды и, что более важно, указывает на присутствие фракции β CD, которая не взаимодействует с молекулой гостя. На термограмме комплекса наблюдается полное исчезновение эндотермического пика, характерного для БК. Это можно считать доказательством взаимодействия между компонентами соответствующих бинарных систем [24] и показателем аморфизации БК при образовании комплекса включения.

На рис. 3 представлен широкий температурный диапазон (109 – 187°C), соответствующий дегидратации RU, с температурой плавления 174.8°C . Температура плавления β CD в комплексе с RU смещена по сравнению со свободным β CD (111°C), но интенсивность пика значительно снижается. Температура плавления RU в комплексе смещается в область более низких температур и соответствует 139°C , его интенсивность также значительно уменьшается.

На рис. 4, а, б приведены изображения FE-SEM образца RU до (рис. 4а) и после (рис. 4б) комплексообразования с β CD. Результаты FE-SEM подтвердили, что не связанный в комплекс RU имеет размер микрометра. Как показано на рис. 4б, комплекс RU– β CD имеет сферическую форму со средним размером около 50 – 60 нм.

Термодинамика комплексообразования БК и β CD

Влияние водно-этанольного растворителя на термодинамические параметры реакции образования комплекса БК– β CD рассмотрено с использованием результатов, представленных в [25]. Термодинамика комплексообразования



обсуждена на основе анализа сольватационных вкладов реагентов в термодинамические параметры реакции с использованием сольватационно-термодинамического подхода [22].

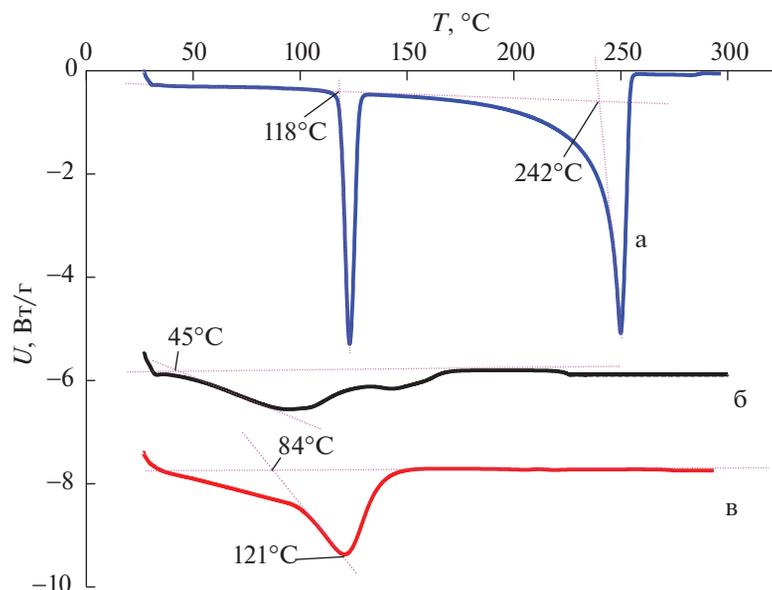


Рис. 2. Кривые ДСК для БК (а), комплекса включения БК– β CD (б) и β CD (в); U – тепловой поток.

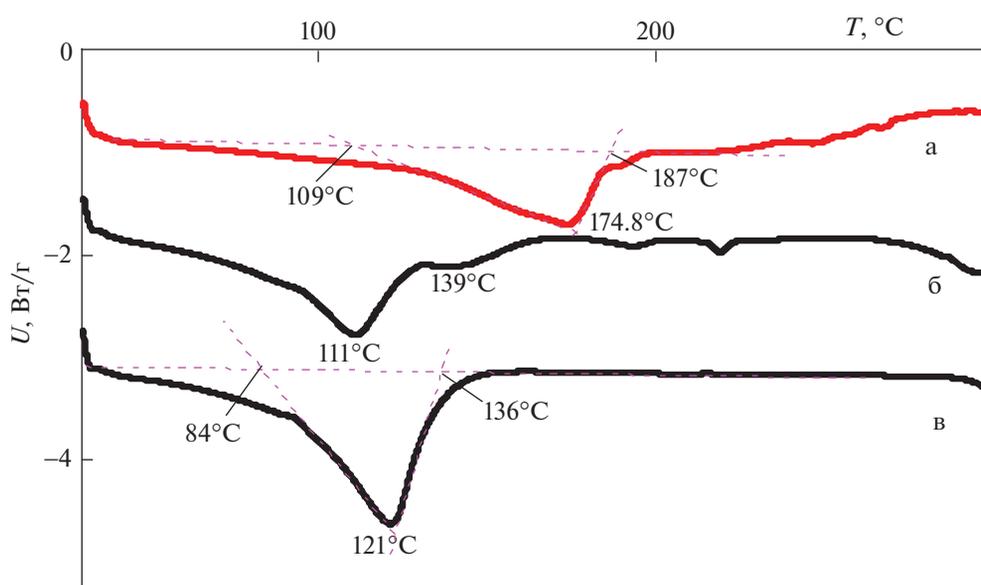


Рис. 3. Кривые ДСК для RU (а), комплекса включения RU– β CD (б) и β CD (в).

Согласно сольватационно-термодинамическому подходу, влияние изменения состава растворителя на реакцию (1) ($\Delta_{\text{r}}Y_{\text{(растворитель)}}$, $\Delta_{\text{r}}Y_{\text{(вода)}}$) и на термодинамические параметры сольватации каждого реагента и продукта ($Y(Z)_{\text{(растворитель)}}$, $Y(Z)_{\text{(вода)}}$) можно количественно описать уравнениями:

$$\Delta_{\text{r}}Y_{\text{r}} = \Delta_{\text{r}}Y_{\text{(растворитель)}} - \Delta_{\text{r}}Y_{\text{(вода)}}, \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{r}}Y(Z) = Y(Z)_{\text{(растворитель)}} - Y(Z)_{\text{(вода)}}, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{r}}Y_{\text{r}}$ и $\Delta_{\text{r}}Y(Z)$ – термодинамические функции ($\Delta_{\text{r}}H$, $\Delta_{\text{r}}G$, $T\Delta_{\text{r}}S$) переноса для реакции и реагентов соответственно.

Для реакции образования комплекса БК– β CD термодинамические функции переноса рассчитывались по формуле (2) с использованием термодинамических параметров реакции образования комплекса БК– β CD ($\Delta_{\text{r}}H$, $\Delta_{\text{r}}G$, $T\Delta_{\text{r}}S$) [25]. Графические зависимости полученных термодинамических функций переноса от состава растворителя вода–этанол представлены на рис. 5.

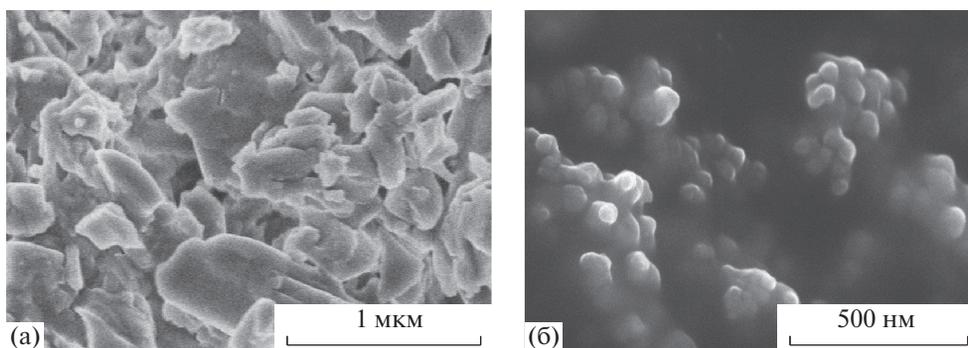


Рис. 4. Изображения FE-SEM для RU(a) и комплекса RU- β CD (б).

Увеличение концентрации EtOH в смешанном растворителе приводит к снижению устойчивости комплекса БК- β CD и увеличению экзотермичности реакции его образования. Увеличение экзотермичности комплексообразования сопровождается уменьшением энтропийного вклада в изменение энергии Гиббса.

Влияние растворителя на изменение термодинамических параметров реакции (1) можно выразить через сольватационные вклады ($\Delta_{tr}Y$) всех участников реакции в соответствии с уравнением:

$$\Delta_{tr}Y_r = \Delta_{tr}Y(\text{БК}-\beta\text{CD}) - \Delta_{tr}Y(\text{БК}) - \Delta_{tr}Y(\beta\text{CD}). \quad (4)$$

Термодинамические параметры переноса для комплексной частицы $\Delta_{tr}Y(\text{БК}-\beta\text{CD})$ рассчитаны по формуле (4) с использованием данных литературы для термодинамических параметров сольватации БК и β CD [26–29]. Уравнение (4) применено для анализа вкладов реагентов в изменение

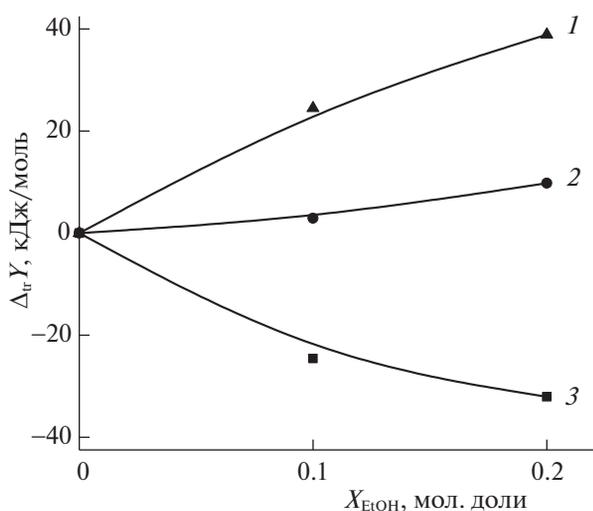


Рис. 5. Термодинамические параметры переноса для реакции образования комплекса БК- β CD в водно-этанольных растворителях. 1 – $-T\Delta_{tr}S_r$, 2 – $\Delta_{tr}G_r$, 3 – $\Delta_{tr}H_r$.

термодинамических параметров реакции (рис. 6, 7). Анализ сольватационных вкладов в изменения энергии Гиббса при переходе от воды к водно-этанольным растворителям показывает, что стабилизация БК в основном влияет на снижение устойчивости молекулярного комплекса (рис. 6). Сольватное состояние комплекса включения определяется сольватным состоянием макроцикла. Сходство в сольватном состоянии молекулы “хозяина” и молекулярного комплекса “гость-хозяин” было отмечено в [28] для комплексов, образованных краун-эфиром 18C6 и аминокислотами в водно-органических растворителях. При анализе энтальпийных характеристик установлено, что оба фактора $\Delta_{tr}H(\text{БК})$ и $\Delta_{tr}H(\beta\text{CD})$ способствуют увеличению экзотермичности реакции (1) (рис. 7).

Таким образом, установлено, что растворимость БК и RU значительно улучшается в присутствии β CD и линейно увеличивалась в растворе с ростом концентрации макроцикла. Выходы обоих комплексов были увеличены с использованием смесей воды и этанола. Их максимальные значения наблюдаются при первом добавлении этанола к воде в диапазоне 0.05–0.10 мол. долей этанола.

Влияние водно-этанольного растворителя на термодинамику комплексообразования β -циклодекстрина с бензойной кислотой проанализировано на основе сольватационно-термодинамического подхода в качестве модели реакции образования комплекса включения. Анализ параметров энтальпий сольватации реагентов для образования комплекса БК- β CD выявил наличие эндотермических максимумов для $\Delta_{tr}H(\beta\text{CD})$ и $\Delta_{tr}H(\text{БК})$ при 0.10–0.15 мольных долей EtOH. Устойчивость БК- β CD снижается с ростом EtOH. Анализ сольватационных вкладов реагентов показал, что сольватное состояние БК является ключевым фактором в изменении устойчивости комплекса [БК- β CD] в растворителе H_2O -EtOH.

Термохимические эксперименты на калориметре титрования ТАМ III проводились в Инсти-

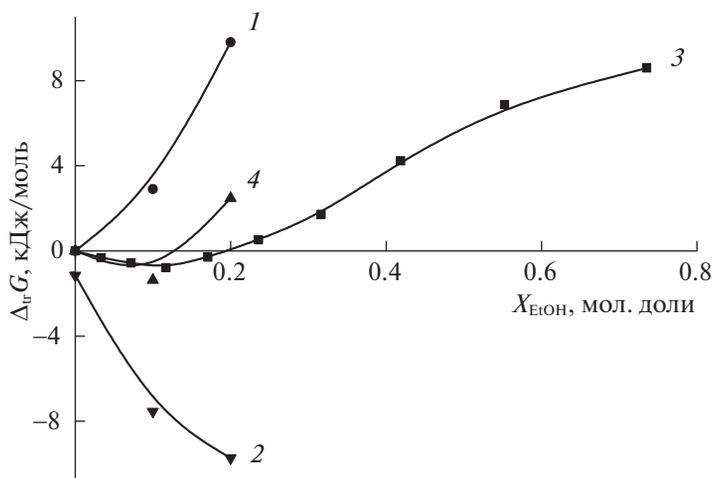


Рис. 6. Влияние водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования [БК βCD] и сольватации реагентов при переходе от H₂O к растворителям H₂O–EtOH: 1 – Δ_{tr}G_r, 2 – Δ_{tr}G(БК), 3 – Δ_{tr}G(βCD), 4 – Δ_{tr}G[БК βCD].

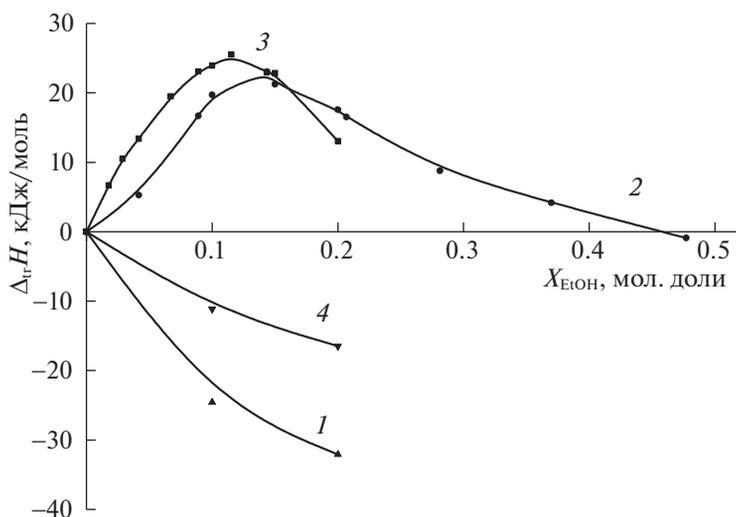


Рис. 7. Влияние водно-этанольного растворителя на изменения энтальпии реакции комплексообразования [БК βCD] и сольватации реагентов при переходе от H₂O к растворителям H₂O–EtOH: 1 – Δ_{tr}H_r, 2 – Δ_{tr}H(БК), 3 – Δ_{tr}H(βCD), 4 – Δ_{tr}H[БК βCD].

туте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета (ISUCT) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ISUCT. Работа поддержана Национальным фондом развития науки и технологий Вьетнама (NAFOSTED) грант № 104.06-2017.329, РФФИ и ВАНТ в соответствии с исследовательским проектом № 19-53-54004 при финансовой поддержке ВАНТ (проект QT-RU01.04/19-20). Исследование с использованием ТАМ III проводилось в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образо-

вания Российской Федерации (проект FZZW-2020-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guardia T., Rotelli A.E., Juarez A.O., Pelzer L.E. // *Far-maco*. 2001. V. 56. № 9. P. 683.
2. Kawabata Y., Wada K., Nakatani M. et al. // *Int. J. Pharm.* 2011. V. 420. № 1. P. 1.
3. Mendez S.G., Espinar F.J., Alvarez A.L. et al. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2016. V. 85. № 1. P. 33.
4. Terekhova I., Koz'bial M., Kumeev R., Gierycz P. // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 514. P. 341.

5. *Burda S., Oleszek W., Agric J.* // Food Chem. 2001. V. 49. № 6. P. 2774.
6. *Brewster M.E., Vandecruys R., Peeters J. et al.* // Eur. J. Pharm. Sci. 2008. V. 34. № 2–3. P. 94.
7. *Yan H., Ping L., Samuel H.Y.* // International. J. Pharm. 2003. V. 264. P. 25.
8. *Soares-Sobrinho J.L., Santos F.L.A., Lyra M.A.M. et al.* // Carbohydr. Polym. 2012. V. 89. № 2. P. 323.
9. *Challa R., Ahuja A., Ali J., Khar R.K.* // AAPS Pharm. Sci. Tech. 2005. V. 6. № 2. P. 329.
10. *Li J., Loh X.J.* // Adv. Drug Delivery Rev. 2008. V. 60. P. 1000.
11. *Bodor N., Buchwald P.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2002. V. 44. № 1–4. P. 9.
12. *Bouchema K.* // Drug Discovery Today. 2008. V. 13. № 21–22. P. 960.
13. *Захаров А.Г., Воронова М.И., Батов Д.В., Смирнова К.В.* // Вестн. КТУ. 2010. Т. 2. С. 33.
14. *Tachibana M., Furusawa M., Kiba N.* // J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. in Chem. 1995. V. 22. P. 313.
15. *Fisli H., Bensouilah N., Dhaoui N., Abdaoui M.* // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2012. V. 73. P. 369.
16. *Coleman A.W., Munoz M., Chatjigakis A.K.* // J. Phys. Org. Chem. 1993. V. 6. P. 651.
17. *Усачева Т.Р., Фам Тхи Л., Шарнин В.А.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. Т. 59. № 1–2. С. 19.
18. *Usacheva T.R., Sharnin V.A., Chernov I.V., Matteoli E.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 112. P. 983.
19. *Usacheva T.R., Pham Thi L., Kuzmina K.I., Sharnin V.A.* // Ibid. 2017. V. 130. P. 471.
20. *Usacheva T.R., Pham Thi L., Terekhova I.V., Kumeev R.S., Sharnin V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 121. P. 975.
21. *Chatjigakis A.K., Donze C., Coleman A.W.* // Anal. Chem. 1992. V. 64. P. 1632.
22. *Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др.* Ионная сольватация (Сер. Проблемы химии растворов). М.: Наука, 1987. 320 с.
23. *Al-Nasiri G., Cran M.J., Smallridge A.J., Bigger S.W.* // J. Microencapsul. 2018. V. 35. P. 26.
24. *Kim K.H., Frank M., Henderson N.L.* // J. Pharm. Sci. 1985. V. 74. P. 283.
25. *Pham T.L., Usacheva T., Nguyen T.D., Kabirov D., Giancola C.* // Book of abstracts, CEEC-TAC5 & Medicta. 2019. P. 455.
26. *Chatjigakis A.K., Donze C., Coleman A.W.* // Anal. Chem. 1992. V. 64. P. 1632.
27. *Xingen H., Ruisen L., Hanxing Z.* // Acta Phys. Chim. Sinica. 1999. V. 15. № 9. P. 838.
28. *Усачева Т.Р., Шарнин В.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. V. 11. P. 2536.
29. *Belica S., Sadowska M., Stepniak A. et al.* // J. Chem. Therm. 2014. V. 69. P. 112.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.2:541.12.036:536.4.032:547.1

КОНТРОЛЬ, КОРРЕКЦИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕКУРРЕНТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

© 2021 г. И. Г. Зенкевич^{а,*}

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.05.2020 г.

После доработки 22.05.2020 г.

Принята к публикации 06.06.2020 г.

На примере нормальных температур кипения и температур плавления перфторалканкарбоновых кислот $C_nF_{2n+1}CO_2H$ рассмотрен способ контроля, коррекции и, при необходимости, восстановления значений физико-химических свойств органических соединений. Его актуальность обусловлена тем, что значения большинства свойств из различных источников информации не всегда хорошо согласуются друг с другом, причем расхождения могут быть весьма значительными. На первой стадии проверки данных алгоритм может включать отбраковку наиболее заметных аномалий за счет полиномиальной аппроксимации зависимости значений физико-химических свойств (A) от числа атомов углерода в молекуле (n). Наиболее надежные результаты обеспечивает последующая аппроксимация данных с использованием рекуррентных соотношений $A(n + \Delta n) = aA(n) + b$. Для температур кипения $\Delta n = 1$, для температур плавления $\Delta n = 2$. Такой способ означает проверку справочных данных на согласованность с данными для остальных гомологов того же ряда. Для большей части гомологов из нескольких альтернативных значений различных свойств он позволяет выбрать наиболее согласующиеся с другими данными. Реже возникает необходимость исправления или исключения данных для отдельных гомологов. При этом важно отметить, что рассматриваемый способ не вносит существенных искажений в исходные массивы физико-химических характеристик, так как необходимые поправки обычно не превышают неопределенностей многих современных методов их расчета.

Ключевые слова: физико-химические свойства, перфторалканкарбоновые кислоты, нормальные температуры кипения, температуры плавления, контроль, коррекция и восстановление справочных данных, рекуррентные соотношения

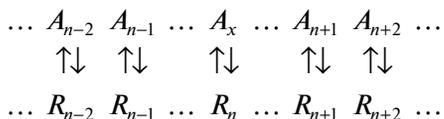
DOI: 10.31857/S0044453721040294

Определение надежных значений физико-химических свойств органических соединений во многом определило прогресс органической химии [1–5]. В число давно известных “классических” характеристик входят нормальные температуры кипения ($T_{\text{кип}}$), плавления ($T_{\text{плавл}}$), относительные плотности (d_4^{20}), показатели преломления (n_D^{20}) и другие. Две важные задачи, решаемые с их использованием – оценка чистоты органических соединений и их идентификация. Если в первом случае в настоящее время преобладают хроматографические и спектральные методы, то актуальность второй сохраняется в форме постоянного расширения и уточнения массивов справочных данных.

Такая современная база данных как Reaxys содержит информацию о приблизительно 118 млн соединений. Коллекции аналитических парамет-

ров, прежде всего масс-спектров ионизации электронами и газохроматографических индексов удерживания (например, [6]), значительно меньше. Важно заметить, что для любых характеристик создание исчерпывающе полных баз принципиально невозможно из-за многообразия объектов. В подобной ситуации допустимо использование расчетных методов (например, программного обеспечения ACD), но их точность для конкретных соединений остается невысокой (в том числе разных вариантов аддитивных схем [7–4]). Наиболее приемлемые результаты обеспечивают методы, основанные на сравнении свойств соединений разных таксономических групп (гомологических рядов) [15] между собой, или же различных гомологов в пределах одних и тех же рядов [16–18]. Если схематически изобразить алгоритмы этих типов для оценки некоторого свойства объекта A_x , то первый из них (I) основан на

взаимно-однозначном соответствии свойств группы $\{A\}$, содержащей целевой объект A_x с подробно охарактеризованной референтной группой $\{R\}$. В результате значение некоторого свойства объекта A_x может быть взаимно-однозначно пересчитано из свойств объекта R_n по единым правилам $R_i \rightleftharpoons A_i$:



Во втором подходе (II) вместо привлечения данных для групп сравнения используют закономерности вариаций различных свойств A_i в пределах тех или иных групп, в том числе гомологических рядов. Фактически, здесь для оценки свойства A_x используют данные для других членов тех же самых групп:



Однако при использовании различных сравнительных методов оценки физико-химических свойств органических соединений существует проблема, остававшаяся “недооцененной” до последнего времени [15–18]. Дело в том, что если часть данных для референтной группы $\{R\}$ в способе (I) или же для объектов той же группы $\{A_i\}$ в способе (II) ненадежна (ошибочна), то оба указанных подхода неизбежно будут приводить к неверным результатам. Таким образом, важнейшим условием применимости сравнительных методов оценки физико-химических свойств является контроль используемых массивов справочных данных с целью выявления ненадежных или ошибочных значений для их последующего исключения, коррекции или (в “идеальном” случае) – замены величинами, лучше согласующимися с данными для других соединений тех же групп.

Первое краткое дискуссионное сообщение под названием “Нуждаются ли справочные значения физико-химических свойств органических соединений в дополнительной проверке?” [19] было посвящено рассмотрению и коррекции данных по нормальным температурам кипения такого достаточно “экзотического” ряда соединений как алкилфосфины $C_nH_{2n+1}PH_2$. Проверка была основана на схеме (I) – сравнении $T_{кип}$ алкилфосфинов с соответствующими данными для гомологов подробнее охарактеризованных рядов – алкилмеркаптанов $C_nH_{2n+1}SH$ и алкиламинов $C_nH_{2n+1}NH_2$, значения $T_{кип}$ которых гораздо более надежны, с использованием трехпараметрового линейно-логарифмического уравнения [16, 17]:

$$\lg T_{кип}(\text{ряд I}) = a \lg T_{кип}(\text{ряд II}) + bY + c, \quad (1)$$

где Y – дополнительный параметр, обеспечивающий взаимно-однозначное соответствие гомоло-

гов сравниваемых рядов: молекулярная масса, число атомов углерода в молекуле, молярная рефракция и др., коэффициенты a , b , c вычисляют методом наименьших квадратов, значения $T_{кип}$ выражают в К.

В качестве заключительной стадии дополнительной проверки вычисляемых таким способом температур кипения было рекомендовано использование рекуррентной аппроксимации (2) [18, 20] с целью незначительных дополнительных вариаций значений $T_{кип}$ гомологов с числом атомов углерода в молекуле (n) и ($n + \Delta n$) по критерию максимального значения коэффициента корреляции линейной регрессии:

$$T_{кип}(n + \Delta n) = aT_{кип}(n) + b, \quad (2)$$

где $\Delta n = 1$ – разность числа атомов углерода в молекулах “соседних” гомологов, коэффициенты a , и b вычисляют методом наименьших квадратов.

Принимая во внимание важность рассматриваемой проблемы, ее обсуждение в кратком сообщении [19] нельзя признать достаточным. Прежде всего, подлежит рассмотрению схема (II) контроля массивов данных без привлечения информации для других (референтных) рядов, а сам алгоритм проверки заслуживает более детального изложения. С учетом указанных посылок настоящего сообщения посвящено проблеме контроля, коррекции и восстановления справочных значений нормальных температур кипения и (более сложная задача из-за большего межлабораторного разброса данных) – температур плавления на примере гомологов ряда перфторалканкарбоновых кислот.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В качестве источников исходных значений нормальных температур кипения ($T_{кип}$) и плавления ($T_{плавл}$) перфторалканкарбоновых кислот были использованы справочные издания [21–25] и доступные интернет-источники информации. Массив найденных значений $T_{кип}$ приведен в табл. 1, а значения $T_{плавл}$ – в табл. 2.

Особенностью справочных значений многих физико-химических свойств, в том числе $T_{кип}$ и $T_{плавл}$, является различное число значащих цифр и, следовательно, их различная точность. Часть значений приведена до десятых долей градуса, особенно для летучих трифторуксусной ($T_{кип}$ 72.4°C) и пентафторпропионовой (96.4°C) кислот. Наибольшее количество данных представлено с точностью до единиц градусов, но, наряду с этим, встречаются интервалы в один (например, пентафторпропионовая кислота, 96–97°C), два (та же кислота, 95–97°C), три градуса (перфтороктановая кислота, 189–192°C) и, реже, более

Таблица 1. Исходный массив справочных значений нормальных температур кипения перфторалканкарбоновых кислот ($C_nF_{2n+1}-CO_2H$) (I) и результаты его коррекции (I) \rightarrow (IV)

n	CAS №	Исходный массив $T_{кип}$, °C (I)	Результаты коррекции (IV)	$[T_{кип}(n+1) - T_{кип}(n)]$
1	76-05-1	72, 72.4	72.4	
2	422-64-0	96–97, 96.4 , 96, 95–97, 95.5, 96–98, 97 (96.3 \pm 0.9)	96.4	24.0
3	375-22-4	119, 120 , 121.0	120	23.6
4	2706-90-3	140, 144.6 , 156, 157	140	20
5	307-24-4	157 , 190	157	17
6	375-85-9	175, 178.4	175	18
7	335-67-1	189–190, 190 , 189–192, 188, 189 (189.5 \pm 1.2)	190	15
8	375-95-1	210–218, 202.4, 218, <i>203.4</i> [203]	203	13
9	335-76-2	218, 219, 219.4	218	15
10	2058-94-8	245, 238.4	231	13
11	307-55-1	245	245	14
12	72629-94-8	–	258	13
13	376-06-7	270	270	12
14	141074-63-7	–	283	13
15	67905-19-5	294	294	11
16	57475-95-3	–	306	12
17	16517-11-6	316	316	10
18	133921-38-7	–	325*	9
19	68310-12-3	–	334*, 335**	9 (10)

Примечание. Жирным шрифтом здесь и далее выделены значения, выбранные на первой стадии проверки данных; * – значения, вычисленные рекуррентной аппроксимацией исходя из $T_{кип} C_{17}F_{35}CO_2H$ (316°C); ** – значение, вычисленное по уравнению $T_{кип}(n+2) = aT_{кип}(n) + b$. Курсивом для перфторнонановой кислоты выделено расчетное значение $T_{кип}$.

широкие (перфторнонановая кислота, 210–218°C). Для некоторых высших кислот известны лишь единичные значения $T_{кип}$. При объединении литературных данных можно было бы их усреднить все значения со статистическими весами, обратно пропорциональными количеству приведенных в них десятичных значащих цифр. Однако это возможно только при выполнении условия, что все исходные данные правильные, но именно это и является предметом проверки. Следовательно, статистическая обработка всех литературных значений для каждого соединения может быть нежелательной, а задачей является выбор из них наиболее достоверных или же, при необходимости, их коррекция или замена.

Для нескольких перечисленных в табл. 1 перфторалканкарбоновых кислот достаточное количество равнозначных значений $T_{кип}$ позволяет провести их обычную статистическую обработку (при этом границы интервалов усредняли вместе с конкретными значениями). В частности, это было сделано для пентафторпропионовой (96.3 \pm 0.9°C) и перфтороктановой (189.5 \pm 1.2°C) кислот. Такая операция нужна для оценки стандарт-

ных отклонений температур кипения, которые имеют порядок около 1°C. Следовательно, как было отмечено в [20], эту оценку можно считать пределом точности результатов, так как любые расчетные методы не позволяют достичь меньшей неопределенности оценок $T_{кип}$, чем неопределенность исходных данных.

Исходный массив значений $T_{плавл}$ приведен в табл. 2. Для нескольких кислот есть возможность сравнить сведения разных источников информации, что свидетельствует об их значительно большем разбросе, чем температур кипения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве примера типичных проблем, обусловленных несопадением физико-химических свойств органических соединений из разных источников информации, можно сравнить два экспериментальных значения $T_{кип}$ 1,1,1-трихлорэтона CCl_3COCH_3 из справочника [21], основанного на базе данных Weilstein, и современного сайта ChemSpider, равные 149 и 134°C, соответственно. Выбор между ними без привлечения

Таблица 2. Исходный массив справочных значений температур плавления перфторалканкарбоновых кислот ($C_nF_{2n+1}-CO_2H$) и результаты его коррекции

<i>n</i>	Исходный массив $T_{\text{плавл}}$, °C	Результаты коррекции
1	–15.25, –15.3, –15.4, –15	–15.3
2	–31.0	–31
3	–17.5	–17.5
4	9.6*	5
5	14	19
6	33.5 , 24–30	38
7	54.9–55.6, 58–60, 55–56, 55 , 59–60, 57, 56, 55.5, 54.3	55
8	77, 71, 71–72, 65, 59.3–61.1, 69–71, 59–62, 61.5 [70]	70
9	87.4–88.2, 83.5–85.5, 76.5 [85]	85
10	97.9–100.3 [99]	99
11	112.6–114.7, 112–114 [113]	113
12	117.5–122 [120]	–
13	130.4 , 130	–

Примечание. Жирным шрифтом здесь и далее выделены значения, выбранные для первой стадии проверки данных; * – расчетная величина (при совместной обработке данных подлежит исключению в первую очередь); в квадратных скобках здесь и далее приведены отсутствующие в исходном массиве величины, близкие к средним арифметическим значениям и выбранные для дальнейшей обработки.

сведений о каких-либо структурных аналогах этого соединения невозможен. Другим примером трудно выявляемых ошибок представляется значение $T_{\text{плавл}}$ 1-октанола 16.7°C [21]. В этом случае речь идет, видимо, об опечатке (пропущен знак “минус”), так как правильное значение $T_{\text{плавл}}$ (–16.7°C) легко обнаруживается именно в результате его сравнения с данными для других 1-алканолов.

Предназначение рассматриваемого в настоящей работе алгоритма состоит в упрощении выявления подобных ошибочных или ненадежных значений с целью их коррекции или даже замены. Такая задача актуальна для многих рядов, включающих недостаточно подробно охарактеризованные гомологи, но объем журнальной публикации ограничивает выбор только одним из них. К причинам остановиться на ряде перфторалканкарбоновых кислот относятся следующие:

- перфторалканкарбоновые кислоты относятся к важным продуктам промышленного синтеза и их широко используют в качестве добавок к полимерным композициям, поверхностно-активных веществ и других целей [25–29];

- для многих фторсодержащих органических соединений типичны аномалии физико-химиче-

ских свойств и значительный разброс их значений. Это связано с высокой электроотрицательностью фтора и сложностями синтеза и очистки от примесей, что делает задачу контроля правильности их значений не только актуальной, но и достаточно наглядной;

- число охарактеризованных членов ряда не слишком велико, что упрощает рассмотрение информации; номера CAS присвоены только гомологам, содержащим от 1 (35576-88-6, “нулевой” член ряда – фтормуравьиная кислота FCO_2H – не существует при нормальных условиях [30]) до 20 атомов углерода. Экспериментальные значения $T_{\text{кип}}$ известны для гомологов, содержащих от 2 до 18 атомов углерода в молекуле (табл. 1), а $T_{\text{плавл}}$ – от 2 до 14 (табл. 2).

Коррекция температур кипения перфторалканкарбоновых кислот. Исходный массив значений $T_{\text{кип}}$ (I) для 14 гомологов рассматриваемого ряда приведен в табл. 1. Первоначальный выбор значений из исходного массива $T_{\text{кип}}$ для их последующей аппроксимации проводили по следующим правилам:

- предпочтение (по крайней мере, на первом этапе) отдавали значениям $T_{\text{кип}}$, определенным с точностью до десятых долей градуса;

- при наличии нескольких альтернативных значений выбирали значения, ближайšie к средним арифметическим величинам;

- выбираемые значения $T_{\text{кип}}$ должны быть согласованы с данными для “соседних” гомологов, т.е. больше, чем у предыдущего и меньше, чем у последующего.

Результаты нескольких стадий его последовательной коррекции целесообразно проиллюстрировать графически. На рис. 1(I) приведен график зависимости выбранных таким образом температур кипения от числа атомов углерода в молекуле, $T_{\text{кип}}(n_C)$. Такие зависимости для большинства рядов являются монотонно возрастающими нелинейными, но единых уравнений для их аппроксимации не существует. Кривая на этом рисунке соответствует простейшему полиному второй степени. Коэффициенты полинома (без стандартных отклонений), а также коэффициент корреляции (R) и значение генеральной дисперсии (S_0) приведены в подписи к рисунку. Можно заметить (особенно после представления этого рисунка в более крупном масштабе) что некоторые точки заметно отклоняются от линии регрессии и, следовательно, их целесообразно либо заменить другими значениями из исходного массива данных, либо исключить. В рассматриваемом случае выше линии регрессии расположены точки, соответствующие $T_{\text{кип}}$ перфторпентановой (144.6°C), перфторгептановой (178.4°C) и перфторундекановой кислот (238.4°C). Вполне

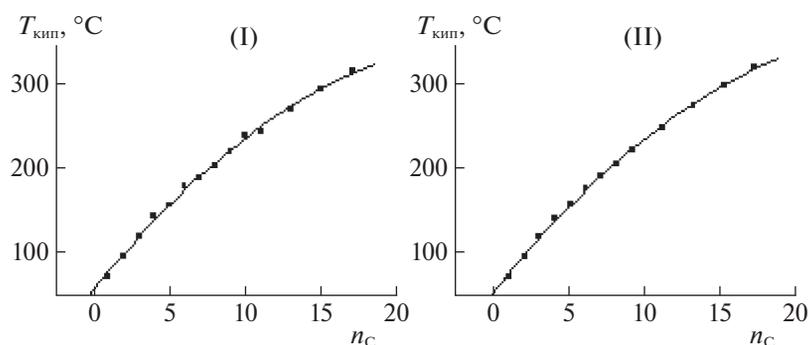


Рис. 1. Графическая иллюстрация аппроксимации исходного массива (I) значений температур кипения перфторалканкарбоновых кислот полиномом второй степени $T_{\text{кип}} = a_2 n_C^2 + a_1 n_C + a_0$ и массива после замены двух значений $T_{\text{кип}}$ альтернативными величинами (144.6 \rightarrow 140 и 178.4 \rightarrow 175) и исключения (II) одного из них (238.4). Параметры уравнений: (I) $a_2 = -0.41$, $a_1 = 22.1$, $a_0 = 55.8$, $R^2 = 0.997$, $S_0 = 3.9$; (II) $a_2 = -0.30$, $a_1 = 21.8$, $a_0 = 55.6$, $R^2 = 0.998$, $S_0 = 2.9$.

закономерно, что все три “проблемные” значения $T_{\text{кип}}$ принадлежат менее распространенным, реже используемым, и по этой причине хуже охарактеризованным кислотам с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Первые два значения можно заменить меньшими величинами из исходного массива данных (144.6 \rightarrow 140 и 178.4 \rightarrow 175), но для последнего такой возможности нет, так что величина 238.4 на этом этапе обработки информации должна быть просто исключена. График зависимости $T_{\text{кип}}(n_C)$ после указанных преобразований приведен на рис. 1(II). Значение генеральной дисперсии S_0 , характеризующее среднюю точность аппроксимации данных в рассматриваемом диапазоне, удается незначительно снизить (с 3.9 до 2.9). Кроме того, поскольку вид зависимости $T_{\text{кип}}(n_C)$ в гомологических рядах неизвестен, дальнейшее использование полиномиальной аппроксимации не приведет к существенному улучшению результатов. Однако, как следует из ранее рассмотренного примера с алкилфосфинами [19], достижение большей точности возможно в результате применения линейных рекуррентных зависимостей вида (2).

Рекуррентные соотношения, применимые к функциям целочисленных аргументов (n), позволяют линеаризовать (с коэффициентами корреляции $R > 0.999$) нелинейные монотонные зависимости большинства физико-химических свойств органических соединений от числа атомов углерода (n_C) в молекулах гомологов, так как такой аргумент по определению не может быть нецелочисленным. Они сочетают свойства арифметических и геометрических прогрессий, а их математическими эквивалентами являются полиномы переменных степеней [16–18, 20]. Необычным свойством рекуррентных зависимостей (2) является то, что каждая точка на графике соответствует двум “соседним” значениям функции,

тогда как значения аргумента формально на таких графиках не представлены. Справедливо и обратное: вариации одного из значений функции проявляются в вариациях положений двух соседних точек на графиках рекуррентных зависимостей. Именно по этой причине они оказываются особо чувствительными к погрешностям физико-химических характеристик и могут быть эффективно использованы для контроля взаимной согласованности таких данных в пределах различных гомологических рядов. Таким образом, следующие стадии более строгого контроля массива $T_{\text{кип}}$ перфторалканкарбоновых кислот, так же как и алкилфосфинов [19], основаны на использовании именно рекуррентных соотношений.

Рекуррентная аппроксимация (2) массива данных (II) характеризуется значениями $R = 0.9993$ и $S_0 = 1.7$. Как было отмечено ранее [16–18, 20] если $R > 0.999$, то график такой зависимости визуально практически не отличим от “идеальной” прямой линии. Однако даже в таких условиях можно заметить незначительное отклонение только *одной* точки (с координатами 203–219.4) от линии регрессии, обусловленное некоторым завышением $T_{\text{кип}}$ перфтордеканкарбоновой кислоты относительно других представителей этого ряда. Этот факт предопределяет необходимость еще одной коррекции исходного массива данных: значение 219.4 следует заменить несколько меньшим, а именно другой известной для этого соединения величиной 218°C (табл. 1). Одна лишь эта замена приводит к увеличению коэффициента корреляции R до 0.9996 и уменьшению S_0 до 1.3; график полученной зависимости приведен на рис. 2(III). После этого уже не представляет особой проблемы заменить исключенную на первом этапе величину $T_{\text{кип}}$ перфторундекановой кислоты (238.4°C) значением, которое не приводит к “выбросам” соседних точек на графике (231°C). Кроме того,

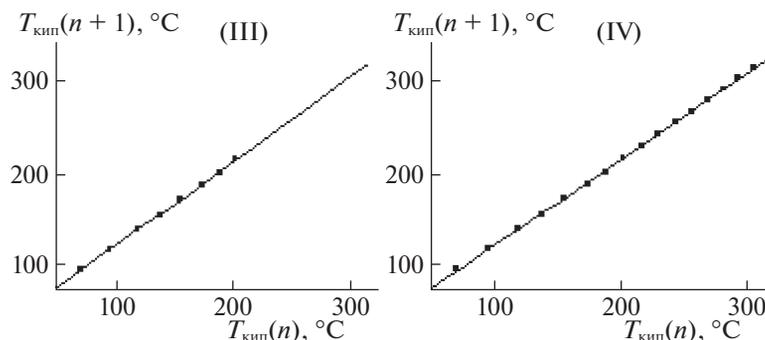


Рис. 2. Графическая иллюстрация аппроксимации температур кипения перфторалканкарбоновых кислот (на примере частично преобразованного массива данных (II)) рекуррентным уравнением $T_{\text{кип}}(n+1) = aT_{\text{кип}}(n) + b$ (III, восемь пар данных) и массива (IV) после замены одного значения $T_{\text{кип}}$ альтернативной величиной (219.4 \rightarrow 218), коррекции одного значения (231 вместо 238.4) и добавки значений $T_{\text{кип}}$ для кислот C_{13} (258), C_{15} (283) и C_{17} (306). Число пар данных увеличилось до 16. Параметры уравнений: (III) $a = 0.92 \pm 0.01$, $b = 29.7 \pm 2.1$, $R = 0.9993$, $S_0 = 1.7$; (IV) $a = 0.945 \pm 0.005$, $b = 26.5 \pm 1.2$, $R = 0.9998$, $S_0 = 1.5$.

дополнительно можно “восстановить” отсутствующие в исходном массиве значения $T_{\text{кип}}$ кислот с числом атомов углерода в молекулах 13, 15 и 17, а именно 258, 283 и 306°C, что приводит к окончательному набору (IV), график рекуррентной аппроксимации которого представлен на рис. 2(IV). Параметры уравнения линейной регрессии приведены в подписи к рисунку; имеет смысл особо отметить, что коэффициент корреляции полученных данных составляет $R = 0.9998$, а величина $S_0 = 1.5$, т. е. по сравнению с исходным массивом данных (I) уменьшилась почти в три раза.

Итоговые результаты рекуррентной аппроксимации можно использовать для вычисления других (не известных ранее) значений $T_{\text{кип}}$, например экстраполяцией для кислот C_{19} и C_{20} исходя из

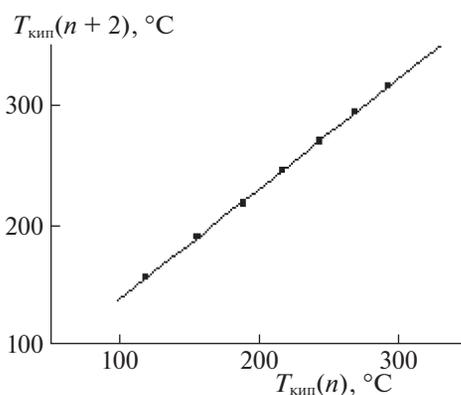


Рис. 3. Графическая иллюстрация рекуррентной аппроксимации массива (IV) температур кипения перфторалканкарбоновых кислот уравнением $T_{\text{кип}}(n+2) = aT_{\text{кип}}(n) + b$ (V, семь пар данных). Параметры уравнения: $a = 0.917 \pm 0.008$, $b = 45.8 \pm 1.7$, $R = 0.9998$, $S_0 = 1.2$.

$T_{\text{кип}}$ кислоты C_{18} (316°C), что дает для них величины 325 и 334°C, соответственно (табл. 1). Точность таких значений сопоставима с величиной S_0 , т.е. составляет около 1.5°C.

На этом этапе контроль и коррекцию значений $T_{\text{кип}}$ (I) \rightarrow (IV) можно было бы считать законченной, но целесообразно упомянуть еще два способа их дополнительной проверки. Первый из них основан на уникальных возможностях рекуррентной аппроксимации, которую можно применять для любых равноотстоящих значений аргумента, в том числе для гомологов, различающихся не на один, а на два атома углерода в молекулах [в формуле (2) $\Delta n = 2$]. В результате получаем еще один вариант линейной рекуррентной аппроксимации данных (массив V), график которого представлен на рис. 3. Из параметров уравнения регрессии (в подписи к рисунку) заслуживают упоминания высокие значение $R = 0.9998$ и точность аппроксимации $S_0 = 1.2$.

Второй способ относится к известным в математике численным методам и основан на вычислении так называемых первых конечных разностей [31], в нашем случае $\Delta_1 T_{\text{кип}}(n+1, n) = [T_{\text{кип}}(n+1) - T_{\text{кип}}(n)]$. Если зависимости $T_{\text{кип}}(n_C)$ представляют собой монотонные возрастающие выпуклые функции ($d^2 T_{\text{кип}}/dn_C^2 > 0$), то значения $\Delta_1 T_{\text{кип}}(n+1, n)$ с увеличением n_C должны монотонно убывать. Возможные отклонения от этой закономерности могут быть обусловлены погрешностями экспериментального определения температур кипения. Из приведенных в табл. 1 значений таких разностей только в четырех случаях $\Delta_1 T_{\text{кип}}(n+2, n+1)$ превышают $\Delta_1 T_{\text{кип}}(n+1, n)$ на 1°C, и лишь в одном – на два. Этот критерий дополнительно подтверждает корректность проверяемого массива данных (IV).

Резюмируя итоги проверки исходного массива температур кипения 14 перфторалканкарбоновых кислот C_2-C_{18} можно отметить, что он включал следующие операции: выбор из нескольких альтернативных значений $T_{\text{кип}}$ — для восьми кислот, замену нескольких близких значений средними величинами — для одной, исправление — для одной и без изменений — для четырех. Исключенных данных без возможности их коррекции нет. Кроме этого, для трех кислот с отсутствующими экспериментальными данными вычислены согласованные с остальными гомологами значения $T_{\text{кип}}$. При этом особо важно подчеркнуть, что рассматриваемый алгоритм не вносит каких-либо существенных искажений в набор физико-химических характеристик (всего одно значение $T_{\text{кип}}$ для перфторундекановой кислоты исправлено на семь градусов, $238.4 \rightarrow 231^\circ\text{C}$, что значительно меньше, чем точность многих современных методов оценки температур кипения). Наиболее частым применением рассматриваемого алгоритма оказывается выбор из нескольких альтернативных значений физико-химических характеристик каждого из гомологов таких, которые лучше всего согласованы с данными для остальных членов ряда.

Коррекция температур плавления перфторалканкарбоновых кислот представляет собой гораздо более сложную задачу из-за существенно большего разброса литературных справочных значений $T_{\text{плавл}}$ (табл. 2), затрудняющего даже первоначальный выбор значений для аппроксимации. На рис. 4 представлена графическая иллюстрация зависимости температур плавления перфторалканкарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле (все доступные данные). Важно отметить, что если для $T_{\text{кип}}$ отклонения разных знаков от средних величин приблизительно равновероятны, то разброс $T_{\text{плавл}}$ в значительной степени обусловлен наличием примесей в веществах. Этот фактор объясняет преимущественные отклонения $T_{\text{плавл}}$ от значений для препаратов высокой степени чистоты исключительно в сторону их понижения [2]. Отсюда следует важное условие выбора наиболее вероятных справочных значений $T_{\text{плавл}}$: предпочтение следует отдавать наибольшему из известных величин.

Как и в случае $T_{\text{кип}}$, среди значений $T_{\text{плавл}}$ встречаются числа, приведенные с точностью до десятых долей градуса (трифторуксусная, перфтордекановая и перфтортетрадекановая кислоты), до целых градусов (большая часть данных табл. 2) и в достаточно широких интервалах (например, $24-30^\circ\text{C}$ для $C_6F_{13}CO_2H$). Встречаются примеры значительного несоответствия данных разных источников. Так, для перфторнонановой кислоты известны значения $T_{\text{плавл}} = 59-62$ и 77°C , а для перфтордекановой — $87.4-88.2$ и 76.5°C . Тем

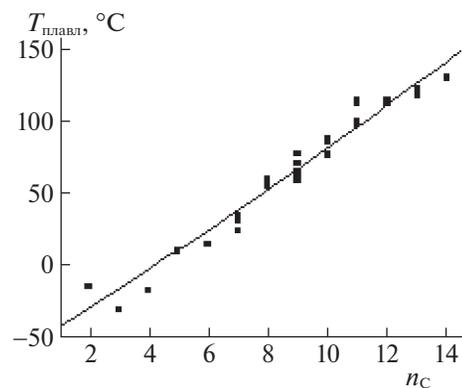


Рис. 4. Графическая иллюстрация зависимости температур плавления перфторалканкарбоновых кислот в зависимости от числа атомов углерода в молекуле (исходный набор данных).

не менее, из исходного массива данных в результате одной или нескольких попыток можно выбрать некоторый первоначальный набор значений $T_{\text{плавл}}$ для его последующей рекуррентной аппроксимации (числа, выделенные жирным шрифтом в табл. 2). Главной особенностью рекуррентной аппроксимации температур плавления является то, что уравнение (2) при $\Delta n = 1$ для этих физико-химических характеристик не выполняется; они подчиняются рекуррентному соотношению при $\Delta n = 2$. Это обусловлено необходимостью компенсации возможного альтернирования значений $T_{\text{плавл}}$ для гомологов с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле [32]:

$$T_{\text{плавл}}(n+2) = aT_{\text{плавл}}(n) + b. \quad (3)$$

Вторая особенность аппроксимации $T_{\text{плавл}}$ — необходимость исключения данных для простейших гомологов многих рядов, в данном случае — трифторуксусной кислоты. График зависимости (3) для исходного набора $T_{\text{плавл}}$ приведен на рис. 5а; соответствующий коэффициент корреляции $R = 0.992$ нельзя признать достаточным, что и обуславливает необходимость дополнительной коррекции некоторых данных. Такая коррекция включает замену двух экспериментальных значений большими величинами в соответствии с отмеченным выше основным свойством $T_{\text{плавл}}$ (наличие примесей приводит только к их понижению). Естественно, это условие не распространяется на расчетную величину 9.6°C для перфторпентановой кислоты, заменой которой в результате оказалось меньшее значение 5°C . Кроме того, как можно видеть из рис. 5а, две последние точки рекуррентной зависимости расположены несколько ниже линии регрессии. Это означает, что величины $T_{\text{плавл}} 120$ и 130°C для кислот C_{13} и C_{14} занижены, вероятно из-за влияния примесей,

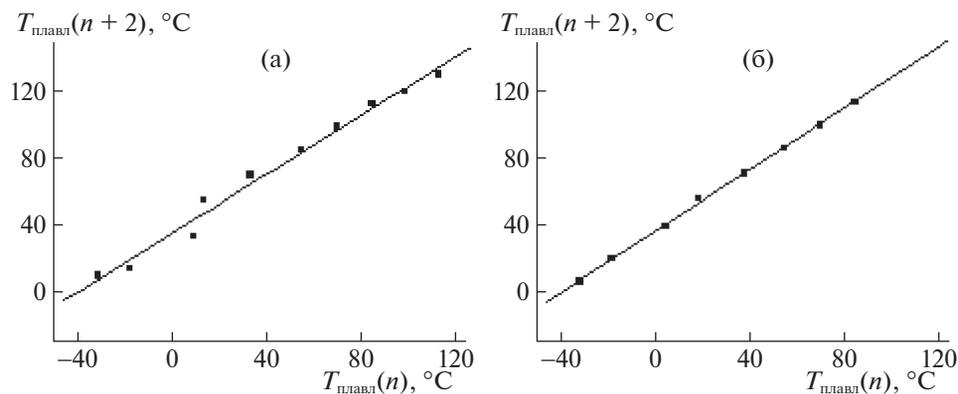


Рис. 5. Графическая иллюстрация рекуррентной аппроксимации исходного (а) массива температур плавления перфторалканкарбоновых кислот уравнением $T_{\text{плавл}}(n+2) = aT_{\text{плавл}}(n) + b$ (десять пар данных) и после его коррекции (б): два экспериментальных значения $T_{\text{плавл}}$ скорректированы в сторону увеличения, а два максимальных — исключены из рассмотрения. Параметры уравнения: (а) $a = 0.88 \pm 0.04$, $b = 34.9 \pm 2.5$, $R = 0.992$, $S_0 = 5.8$; (б) $a = 0.92 \pm 0.01$, $b = 34.7 \pm 0.6$, $R = 0.9995$, $S_0 = 1.4$.

следовательно, ненадежны и подлежат исключению. В результате получаем набор данных, рекуррентная аппроксимация которого характеризуется коэффициентом корреляции $R = 0.9995$ и средней точностью $S_0 = 1.4$; соответствующий график приведен на рис. 5б, параметры уравнения указаны в подписи к рисунку.

Если необходимо оценить $T_{\text{плавл}}$ кислот C_{13} и C_{14} , то для них можно использовать рекуррентное уравнение (3) и значения $T_{\text{плавл}}$ кислот C_{11} и C_{12} . Тогда получаем:

перфтортридекановая кислота: $0.92 \times 99 + 34.7 \approx 126^\circ\text{C}$;

перфтортетрадекановая кислота: $0.92 \times 113 + 34.7 \approx 139^\circ\text{C}$.

Средняя точность таких оценок имеет порядок величины S_0 , т.е. около 1.5°C . Таким образом, коррекция исходного массива температур плавления 13 перфторалканкарбоновых кислот C_2 – C_{14} включала в себя следующие операции: выбор из нескольких альтернативных значений $T_{\text{плавл}}$ — для двух кислот, замена нескольких близких значений средними величинами — для четырех, исправление данных — для трех (включая расчетную величину) и для трех — исключение. Два значения $T_{\text{плавл}}$ оставлены без изменений. Однако, как и при рассмотрении $T_{\text{кип}}$, важно отметить, что рассматриваемый алгоритм не вносит каких-либо существенных искажений в набор физико-химических характеристик: всего два значения $T_{\text{плавл}}$ для перфторгексановой и перфторгептановой кислот исправлены на пять градусов каждое, то есть $14 \rightarrow 19$ и $33.5 \rightarrow 38^\circ\text{C}$, что несравнимо меньше, чем точность многих известных методов оценки температур плавления [33]. Самым распространенным применением рассматриваемого

алгоритма является выбор из нескольких альтернативных значений таких физико-химических характеристик каждого из гомологов, которые лучше всего согласованы с данными для остальных членов ряда.

Рассмотренные операции контроля, коррекции и восстановления значений физико-химических характеристик органических соединений могут быть распространены на иные свойства органических соединений и на гомологи других рядов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fieser L.F., Fieser M.* Organic Chemistry. Lexington: D.C. Heath & Co. Publ. 1950. 1125 p.
2. *Органикум.* Практикум по органической химии / Пер. с нем. М.: Мир, 1979. В 2 тт.
3. *Jochum C., Hicks M., Sunkel J. (Eds.)*. Physical Property Prediction in Organic Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 554 p. <https://doi.org/10.1007/978-642-74140-1>
4. *Reinhard M., Drefahl A.* Handbook for Estimating Physicochemical Properties of Organic Compounds. Hoboken: Wiley-Intersci., 1998. 228 p.
5. *Mackay D., Shin W.Y., Ma K.-C., Lee S.C.* Physico-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. 919 p.
6. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (Accessed: June 2020).
7. *Screttas C.G., Heropoulos G.A.* // J. Org. Chem. 1993. V. 58. № 14. P. 3654.

8. *Stein S.E., Brown R.L.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1994. V. 34. № 3. P. 581.
9. *Katritzky A.R., Mu L., Lobanov V.S., Karelson N.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 10400.
10. *Rucker G., Rucker C.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1999. V. 39. P. 788.
11. *Tomovic Z., Gutman I.* // Ibid. 2001. V. 41. P. 1041.
12. *Lim T.-C.* // Acta Chim. Slov. 2004. V. 51. P. 611.
13. *Rucker C., Meringer M., Kerber A.* // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2004. V. 44. P. 2070.
14. *Gonzalez M.P., Toropov A.A., Duchowicz P.R., Castro E.A.* // Molecules. 2004. V. 9. P. 1019.
15. *Каранетьяни М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 401 с.
16. *Зенкевич И.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 33.
17. *Зенкевич И.Г.* // Журн. орган. химии. 1998. Т. 34. № 10. С. 1458.
18. *Зенкевич И.Г.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 695.
<https://doi.org/10.1134/S0036024408050014>
19. *Zenkevich I.G.* // Вест. СПбГУ. Сер. физ.-хим. 2016. Т. 3 (61). Вып. 4. С. 419.
<https://doi.org/10.21638/11701.spbu.2016.409>
20. *Zenkevich I.G.* // J. Chemometr. 2010. V. 24. P. 158.
<https://doi.org/10.1002/cem.1297>
21. Свойства органических соединений. Справочник. Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 519 с.
22. Handbook of Chemistry and Physics. Ed. D.R. Lide. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, Version 2006 (CD-ROM).
23. *Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry. 15th Edn. New York: McGraw-Hill, 1999. 1291 p.
24. IUPAC-NIST Solubility Database, Version 1.1. 2007. srdata.nist.gov/solubility/IUPAC/iupac.aspx (дата обращения: май 2020 г.).
<https://doi.org/10.18434/T4QC79>.
25. Long-chain (C9 – C20) perfluorocarboxylic acids, their salts, and their precursors. Draft Ecological Screening Assessment Report. Toronto: Environ. Canada, 2010. 75 p.
26. *Hudlicky M.* Organic Fluorine Chemistry. New York: Plenum Press, 1971. 197 p.
27. *Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др.* Промышленные фторорганические продукты. Справочник. Л.: Химия, 1990. 464 с.
28. *Kissa E. (Ed.).* Fluorinated Surfactants and Repellents. 2nd Edn. New York: Marcel Dekker Inc., 2001. 620 p.
29. *Sznajder-Katarzynska K., Surma M., Cieslik I.* // Hindawi J. Chem. 2019. Art. ID 2717528. 20 p.
<https://doi.org/10.1155/2019/2717528>
30. *Havlas Z., Kovar T., Zagradnik R.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7243.
31. *Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З.* Численные методы анализа. М.: Наука, 1967. 368 с.
32. *Зенкевич И.Г.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. Вып. 11. С. 1816.
<https://doi.org/10.1134/S1070363206110119>
33. *Столяров Е.А., Орлова Н.Г.* Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л.: Химия, 1976. 112 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 52.334.4:669.35-404

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ Al–In

© 2021 г. О. А. Чикова^{a,b}, Н. И. Синицин^{a,*}, В. В. Вьюхин^a

^a Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

^b Уральский педагогический университет, 620017 Екатеринбург, Россия

*e-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru

Поступила в редакцию 19.05.2020 г.

После доработки 21.09.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Приведены оригинальные экспериментальные данные о вязкости жидких сплавов Al–In. Результаты измерений обсуждены в рамках представлений о микрогетерогенности металлических расплавов в контексте изучения условий существования микрогетерогенности. На основе данных эксперимента сделан вывод о закономерностях эволюции микрогетерогенности при изменении температуры расплава и проведена численная оценка параметров микрогетерогенной структуры жидких сплавов Al–In, в частности, размеров дисперсных частиц.

Ключевые слова: жидкие сплавы Al–In, вязкость, микрогетерогенность, структурный переход “жидкость–жидкость”, перегрев расплава, теория абсолютных скоростей реакций, свободный объем, молярная вязкость

DOI: 10.31857/S0044453721050083

Сплавы Al–In имеют диаграмму состояния монотектического типа, что затрудняет получение однородных по составу материалов вследствие обогащения тяжелым компонентом нижней части слитка [1–4]. Известно, что быстрое затвердевание, добавление эффективного инокулянта для зарождения капель неосновной фазы и приложение внешних полей могут способствовать образованию однородных слитков со структурой “замороженной эмульсии”. Ряд двух- и трехкомпонентных композитов Al, Sn и/или In были механически подготовлены для генерации водорода [5]. Сплавы Al–40 мас. % In и Al–70 мас. % In были термически обработаны в космосе. Обработка включала гомогенизацию при температуре выше интервала смешиваемости и быстрое охлаждение через интервал смешиваемости с последующим полным затвердеванием. Получены неожиданные результаты – вместо тонких однородных структур сплавы состояли из макроскопически измеренной центральной области, обогащенной алюминием, окруженной металлом, богатым индием [6]. Однако последние опыты в космосе по направленной кристаллизации сплава Al–Bi–Sn дали обнадеживающий результат: получена однородная микроструктура, несмотря на оседание Стокса и конвекцию расплава [7]. Результаты рентгенографического исследования в реальном времени процесса разделения жидких фаз в расплаве Al–10 ат. % In показали определяющую роль гидродинамической неустойчивости след-

ствие большого различия плотностей дисперсной и матричной фаз [8]. Изучена эволюция микроструктуры сплава Al–Bi во время разложения жидкость–жидкость и показано, что добавление в сплав Al–Bi поверхностно-активного элемента (олова) позволяет контролировать процесс затвердевания благодаря снижению энергетического барьера нуклеации и скорости конвекции Маронгони Bi-богатых капель [9]. Сплавы Al–In с однородной структурой “замороженной эмульсии” были изготовлены методом быстрого затвердевания и характеризовались однородным распределением очень мелких частиц In, введенных в Al-матрицу. При одинаковой скорости охлаждения средний размер частиц In увеличивается с ростом содержания In. При одинаковом элементном составе сплава средний размер частиц In уменьшался с увеличением скорости охлаждения; скорость охлаждения, удельная межфазная свободная энергия и механизм роста оказали существенное влияние на микроструктуру [10–13].

Известен способ получения сплавов Al–In монотектического состава со структурой “замороженной эмульсии”, предполагающий перегрев расплава выше определенной для каждого состава температуры [14, 15]. В мировой практике используется термин “Melt Superheating Treatment (MST)” [16]. MST понимается как высокотемпературная обработка расплава с последующим быстрым охлаждением до температуры заливки и

выдержкой в течение короткого времени перед заливкой. Изучено влияние MST на формирование структуры ядро–оболочка сплава $Al_{75}Bi_9Sn_{16}$ и показано: 1) структура ядро–оболочка с ядром, обогащенным Sn–Bi, и оболочкой, обогащенной Al, может быть сформирована в обычных условиях литья, 2) MST может способствовать образованию структуры ядро–оболочка за счет увеличения времени затвердевания и уменьшения средней скорости затвердевания и вязкости [16]. Изучено влияние MST сплавов Cu–Pb–Sn на морфологию и размер частиц вторичной фазы сплавов, обогащенных Pb, в частности, установлено, что повышение температуры литья приводит к увеличению размера частиц [17]. Тем не менее, точный механизм MST до сих пор полностью не понят, и есть расхождения в предложенных объяснениях.

Одно из наиболее распространенных объяснений влияния MST на микроструктуру сплавов – структурный переход в жидких металлических сплавах с монотектическим превращением “гетерогенная жидкость – гомогенная жидкость” при нагреве до определенной температуры [18, 19]. Известно, что разрушение микрогетерогенной структуры монотектического расплава и перевод его в однородное состояние на атомном уровне при последующем охлаждении и кристаллизации даже со скоростями $\sim 1–10$ К/с приводят к увеличению переохлаждения на фронте кристаллизации и, как следствие, к формированию структуры “замороженной эмульсии” [20]. Температуру, при нагреве до которой микрогетерогенность разрушается, определяют по точке ветвления температурных зависимостей структурно чувствительных свойств расплава (вязкости, плотности, электросопротивления и т.д.) и из дифракционных данных [21].

Цель настоящей работы – изучение температурных зависимостей вязкости расплавов Al–In для определения температур перегрева расплава (MST), когда микрогетерогенность разрушается, и расплав переходит в гомогенное на атомном уровне состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов Al–In с содержанием индия 10, 20, 30, 40, 50, 80 и 90 мас. % синтезировали в лабораторных условиях в инертной атмосфере. Сплавление исходных материалов – алюминия марки А999 по ГОСТ 11069-74 ($\sim 99.999\%$ Al) и индия марки In-000 по ГОСТ 10297-94 ($\sim 99.9995\%$) – по особой методике, позволяющей противодействовать разделению металла по удельной массе. В тигли из BeO загружали сначала Al и подвергали его вакуумированию при 1270 К в динамическом вакууме ниже 1 Па в течение 40–60 мин с целью удаления оксидной пленки. Затем образец кри-

сталлизовали, загружали In и в вакууме нагревали до 520 К, после чего с целью подавления испарения металла в установку запускали высокочистый гелий под давлением $> 3 \times 10^5$ Па. В специальных опытах установлено, что в этих условиях интенсивное испарение индия начиналось лишь при температурах, превышающих 1770 К.

Кинематическую вязкость ν жидких сплавов Al–In измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом [22–24]. Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па. Температуру измеряли с помощью термомпары ВР-5/20. Измерение вязкости проводили с шагом по температуре 50 К в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. При каждой температуре производили не менее 10 последовательных отсчетов. Значения вязкости считали стабилизировавшимися, если их среднеквадратичный разброс не превышал случайной погрешности измерений. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом. Систематическая погрешность измерения ν составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0.95$ не превышала 1.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения вязкости сплавов Al–In с содержанием In 10, 20, 30, 40, 50, 60 и 90 мас. % в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов приведены на рис. 1. Полученные данные согласуются с результатами измерения вязкости [25, 26] и других структурно чувствительных свойств расплавов Al–In: электросопротивления [27], поверхностного натяжения [28, 29]. В режиме нагрева до T_0 обнаружена нестабильность значений вязкости, в пределах 10–20%, сохраняющаяся не менее 3 ч после установления равновесной температуры. При нагреве расплава до температуры T_0 начинается разрушение микрогетерогенного состояния. Нестабильность значений вязкости выше случайной погрешности измерений (1.5%), определяющей разброс точек в ходе одного опыта, сохранялась и далее в ходе нагрева до температуры T^* , при которой заканчивается разрушение микрогетерогенного состояния. При температурах выше T^* , а при последующем охлаждении и ниже этого значения, вплоть до купола расслоения T_m , фиксируются стабильные значения вязкости. В двухфазной области наблюдается существенный разброс значений кинематической вязкости, свидетельствующий о распаде системы на две жидкости. Отмеченная нестабильность значений вязкости при нагреве связана с тем, что при выходе за пределы купола несмешиваемости (при нагреве выше T_m) система пере-

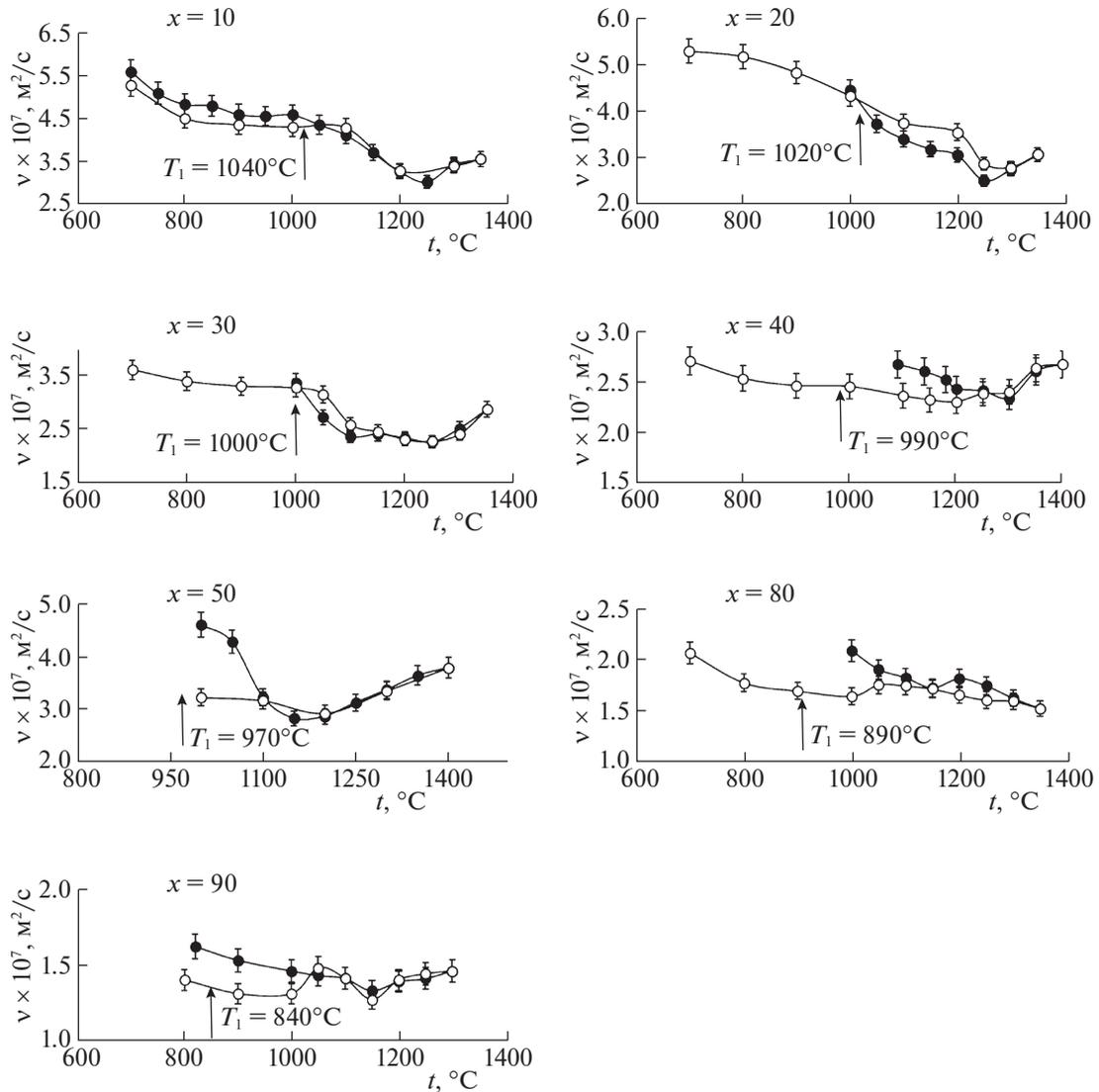


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Al – x мас. % In: ● – нагрев, ○ – охлаждение; T_1 – расчетные температуры.

ходит из макроскопически расслоенного в микрогетерогенное состояние типа микроэмульсии, которая разрушается в интервале температур от T_0 до T^* . Ранее в работах [14, 15] описано, что при нагреве расплавов Al–In замонотектических составов ниже T^* после кристаллизации фиксируется граница раздела фаз, обогащенных различными компонентами. По мере роста температуры расплава и ее приближения к T^* эта граница размывается, а затем при нагреве до температуры T^* происходит полное подавление макрорасслоения слитков. Структура в этом случае состоит из равномерно распределенных по всему объему алюминиевой матрицы капель индиевой фазы размером 5–6 мкм и аналогична квазиэвтектической. Комплексное воздействие перегрева расплава и высокоскоростной кристаллизации при-

водит к сдвигу монотектической точки в область больших концентраций индия. Разрушение микрогетерогенности при последующем охлаждении и кристаллизации способствует переохлаждению расплава и обуславливает формирование сферолитных форм роста кристаллов твердой фазы. Следует также отметить аномальное повышение вязкости расплавов Al–In при нагреве выше T^* , что может быть интерпретировано как свидетельство перехода расплава в квазигазовое состояние.

Рассмотрим отдельно результат измерения кинематической вязкости расплава Al–10 мас. % In домонотектического состава (рис. 1). Ветвления, т.е. несовпадения температурных зависимостей кинематической вязкости, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис), не обнаружено. Анализ температурных

Таблица 1. Параметры вязкого течения энергия активации вязкого течения и объем структурной единицы вязкого течения v для расплавов Al–xIn (в режиме охлаждения)

x , мас. %	Интервал	$\varepsilon \times 10^{-20}$, Дж/К	$v \times 10^{-30}$, м ³
20	$T_m - T_0$	1674.39	1.39
	$T_0 - T^\#$	3866.25	4.80
30	$T_m - T_0$	557.19	0.89
	$T_0 - T^\#$	4273.79	7.37
40	$T_m - T_0$	308.65	0.92
	$T_0 - T^\#$	4596.46	1.01

зависимостей кинематической вязкости расплавов Al–In в рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций позволяет оценить численные значения характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава – энергии активации вязкого течения ε и энтропийного множителя A в уравнении Аррениуса–Френкеля–Эйринга [30]:

$$v = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, зависимость вязкости жидкости от температуры описывается уравнением [29]:

$$v = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (2)$$

где h – постоянная планка, N_A – число Авогадро, ΔG^\ddagger – свободная энергия активации вязкого течения, μ – молярная масса, ΔH^\ddagger – энтальпия активации вязкого течения, ΔS^\ddagger – энтропия активации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная.

Из сопоставления уравнений (1) и (2) можно заключить, что энтропийный множитель A в уравнении Аррениуса определяется величиной энтропии вязкого течения ΔS^\ddagger :

$$A = \frac{hN_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right). \quad (3)$$

Согласно работе [31], где изучается переход “жидкость–жидкость” в металлических расплавах, энтропийный множитель A в уравнении (1) можно представить в виде зависимости от v (объ-

ема на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер)) и ρ (плотности расплава):

$$A = \frac{h}{v\rho}. \quad (4)$$

На основании анализа экспериментальных данных о кинематической вязкости расплавов Al–In оценены величины энергии активации вязкого течения ε и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, v (табл. 1).

Обнаружено, что большие значения энергии активации ε и объема структурной единицы вязкого течения v соответствуют температурному интервалу от T_0 до $T^\#$, а меньшие – от T_m до T_0 . В режиме нагрева до T_0 для сплавов замонаотектических составов обнаружена нестабильность значений вязкости, в пределах 10–20%, сохраняющаяся не менее 3 ч после установления равновесной температуры. Качественный анализ температурных зависимостей кинематической вязкости как расплава домонаотектического состава Al–10 мас. % In, так и расплавов замонаотектических составов при $x = 20, 30$ и 40 мас. % In позволяет определить температуры T_0 и $T^\#$ (табл. 1), при нагреве до которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава. Увеличение объема структурной единицы вязкого течения в интервале температур от T_0 до $T^\#$ является косвенным свидетельством “разрыхления” расплава и подготовки к переходу расплава в “квазигазовое” состояние. Таким образом, можно сделать предположение о смене режима вязкого течения при нагреве расплава до температуры T_0 и структурном переходе “жидкость–жидкость” в расплаве. Микрогетерогенный расплав можно представить совокупностью дисперсных частиц, которые и являются структурными единицами вязкого течения. При переходе расплава в однородное, на атомном уровне, состояние структурными единицами вязкого течения становятся отдельные атомы [30]. Величина объема структурной единицы вязкого течения при температуре выше T_0 отвечает размеру атома.

Следует отметить аномальный ход политерм кинематической вязкости – монотонное возрастание вязкости с ростом температуры при нагреве выше температуры $T^\#$. С целью объяснения указанной аномалии авторы применили представления о “квазигазовом” поведении расплава. Известно, что строение жидких металлов – промежуточное между кристаллическим и газообразным. Для жидкости характерно наличие как поступательного, так и колебательного видов движения ее частиц. Вклад первого возрастает с повышением температуры, усиливая сходство жидкости с газом, а вклад колебательного движения частиц вблизи временных центров равновесия, свойственного кристаллу, значителен в области низких темпера-

тур жидкой системы. Следовательно, в первом случае возникновение внутреннего трения в жидкости можно объяснить так же, как в газах. Результирующий поток импульса также можно представить в виде двух вкладов, соответствующих двум различным механизмам трения: жидкости и газа. Для расчета “квазигазовой” составляющей динамической вязкости жидких металлов $\eta = 1/\nu$ используют кинетическую теорию газов [32]:

$$\eta = \left(\frac{1}{\pi\sigma^2}\right)\left(\frac{kTm}{\pi}\right)^{1/2}, \quad (5)$$

где σ – диаметр твердой сферы, m – масса, T – температура.

Таким образом, по результатам вискозиметрического исследования расплавов Al–In определены три характерные температуры: T_0 , T^* , $T^\#$ и глубина переохлаждения гомогенного расплава $\Delta T = T_0 - T_m$ (табл. 2).

Выполнен теоретический расчет вязкости жидких сплавов Al–In для интервала температур 700–1500°C. Авторы решали задачу теоретического определения значения температуры T^* , при которой вязкость гетерогенного жидкого сплава Al–In становится равной вязкости раствора индия в алюминии с однородным распределением атомов. Предложена модель структурного перехода от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору индия в алюминии при нагреве расплава до T^* . Сплав Al–In как гетерогенная система понимался в виде матрицы из жидкого индия и кластеров атомов алюминия. Система Al–In имеет диаграмму состояния монотектического типа и характеризуется расслоением в жидком состоянии. Монотектическая реакция наблюдается при 637°C, и область несмешиваемости простирается от 12–21 до 88–94 мас. % In при монотектической температуре. Эвтектическая точка со стороны индия отвечает концентрации 99.95 мас. % при 155°C. Согласно экспериментальным данным, диаграмма состояния характеризуется наличием монотектической реакции при содержании 5 ат. % In. Растворимость In в Al составляет 0.085 мас. % In при температуре 560°C и 0.17 мас. % In при монотектической температуре [2]. Авторы предположили, что жидкий сплав Al–In как гетерогенная система состоит из кластеров (включений) жидкого алюминия в матрице (среде) жидкого индия. Вязкость жидкого сплава Al–In как гетерогенной системы рассчитывали тремя способами:

1) по выражению, полученному Г.Н. Дульневым и В.В. Новиковым для неоднородных сред на основе метода элементарной ячейки для геометрической модели изолированных включений с

Таблица 2. Характерные температуры T^* , T_1 и $T^\#$, при нагреве до которых изменяются характеристики вязкого течения расплавов Al–xIn

x , мас. %	T_m , °C [24]	T_0 , °C	$\Delta T = T_0 - T_m$, °C	T^* , °C	$T^\#$, °C
10	–	–	–	–	1250
20	700	1000	300	1200	1250
30	750	1000	300	1300	1250
40	820	1100	400	1400	1300
50	850	1000	–	1480	1150
80	880	1000	300	1450	–
90	820	820	120	1300	–

комбинированным дроблением изотермически и адиабатическими плоскостями [33]:

$$\Theta = \eta_{ln} \times \left(1 - \frac{m_2}{(1-\nu)^{-1} + (1+m_2)(1-m_2^{2/3})(1+m_2^{1/3})}\right)^{-1}, \quad (6)$$

где η_{ln} – динамическая вязкость матрицы (среды); $\nu = \frac{\eta_{ln}}{\eta_{Al}}$ – отношение вязкости среды к вязкости кластера (включения); m_2 – объемная доля кластеров (включений), определяемая из выражения:

$$m_2 = \frac{X/\rho_{кл}}{X/\rho_{кл} + (1-X)/\rho_M}, \quad (7)$$

где X – массовая доля кластеров (включений), $\rho_{кл}$ – плотность включений, ρ_M – плотность матрицы (среды);

2) по уравнению, полученному Г.Н. Дульневым и В.В. Новиковым для неоднородных сред на основе метода элементарной ячейки для геометрической модели взаимопроникающих включений с комбинированным дроблением изотермически и адиабатическими плоскостями [33]:

$$\xi = \eta_{ln} \frac{1}{[c^2 + \nu(1-c)^2 + \frac{2c(1-c)}{(c - c\nu^{-1} + \nu^{-1})}], \quad (8)$$

где c – решение уравнения $m_2 = 2c^3 - 3c^2 + 1$;

3) по формуле Тейлора для вязкости эмульсии [34]:

$$\mu = \eta_{ln} \left[(1 + 2.5m_2) \left(\frac{\eta_{Al} + \frac{2}{5}\eta_{ln}}{\eta_{Al} + \eta_{ln}} \right) \right], \quad (9)$$

где η_{Al} и η_{ln} – вязкость дисперсной и сплошной фаз соответственно, m_2 – объемная доля дисперс-

Таблица 3. Температуры перехода между различными моделями вязкого течения для расплавов Al–xIn

x, мас. %	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$T_4, ^\circ\text{C}$	$T_5, ^\circ\text{C}$
10	1040	–	–	–	–
20	1020	1710	–	1390	–
30	1000	1260	–	1020	–
40	990	900	–	760	–
50	970	–	1140	–	920
60	950	–	–	–	1530
70	920	–	–	–	–
80	890	–	–	–	–
90	840	–	–	–	–

ной фазы. Из формул (6), (8), (9) следует, что вязкость дисперсной системы не зависит от размера частиц. В действительности при уменьшении размера частиц вязкость увеличивается. Это объясняется изменением свойств дисперсионной среды вблизи поверхности дисперсной фазы [34].

Авторы предположили, что при нагреве жидкого сплава Al–In до определенной температуры T^* произойдет структурный переход от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору алюминия в индии. Расчет вязкости однородного на атомном уровне раствора алюминия в индии (γ) проводили по аддитивной зависимости с использованием литературных данных о динамической вязкости индия $\eta_{\text{In}}(T)$ и алюминия $\eta_{\text{Al}}(T)$ [35]. Установлено значение температуры T_1 , при которой вязкость гетерогенной системы с изолированными включениями Θ , рассчитанная по формуле (6), становится равной вязкости раствора алюминия в индии со статистическим распределением атомов γ (табл. 3). Температуру T_1 определяли по нулевому значению величины $(\Theta - \gamma)$ (рис. 2). Определена температура T_2 , при которой вязкость эмульсии μ , рассчитанная по формуле Тейлора (9), становится равной вязкости раствора алюминия в индии со статистическим распределением атомов γ (например, для сплава Al – 40 мас. % In значение $T_2 = 900^\circ\text{C}$). Оценена температура T_3 , при нагреве до которой вязкость гетерогенной системы со взаимопроницаемыми включениями ξ , рассчитанная по формуле (8), становится равной вязкости смеси со статистическим распределением атомов γ (например, для сплава Al – 50 мас. % In значение $T_3 = 1140^\circ\text{C}$). Определены также температура T_4 , при которой вязкость эмульсии μ становится равной вязкости смеси со взаимопроницаемыми включениями ξ (например, для сплава Al – 30 мас. % In $T_4 = 1020^\circ\text{C}$); и температура T_5 , при которой вязкость системы с изолированными включениями Θ становится равной вязкости системы со взаи-

мопроницаемыми включениями ξ (например, для сплава Al – 50 мас. % In $T_5 = 920^\circ\text{C}$).

Авторы интерпретируют полученный результат как модель структурного перехода от гетерогенной системы к раствору алюминия в индии со статистическим распределением атомов при нагреве до T_1 (рис. 2). Отметим, что значение температуры $T_1 \sim 1000^\circ\text{C}$, определенное расчетным путем (табл. 3), соответствует значению $T_0 \sim 1000^\circ\text{C}$, определенному опытным путем (табл. 2). На рис. 1 обозначены температуры T_1 из табл. 3, т.е. определенные расчетным путем.

Значения вязкости расплавов Al–In, определенные по аддитивной зависимости, согласуются с экспериментальными данными авторов, полученными в режиме охлаждения (рис. 1). Обсуждение результатов измерения вязкости расплавов Al–In в рамках теории абсолютных скоростей реакций позволили определить температуру T_0 , при нагреве до которой происходит изменение характеристик вязкого течения – энергии активации вязкого течения ϵ и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, v , а значит, и структурного состояния расплава. При нагреве расплава Al–In до T_0 происходит структурный переход “жидкость–жидкость”, выражающийся в разрушении микрогетерогенной структуры расплава. Температурная зависимость вязкости расплава Al–In при T_0 обнаруживает аномалию – излом. Теоретические представления о соотношении структуры и вязкости металлических расплавов [36–38] позволяют трактовать данную аномалию как свидетельство перехода от среднего порядка (MRO) к ближнему порядку (SRO) в расплаве при нагреве до температуры T_0 .

Традиционно при обсуждении структуры жидких металлических сплавов выделяют структурные порядки, которые отвечают различным масштабам длины. Автор [39] предложил рассматривать три смежные шкалы: ближний порядок (SRO), отвечающий диапазону 2–5 Å; средний порядок (MRO) – диапазону 5–20 Å и дальний порядок (LRO) – диапазону более 20 Å. Авторы [40] обнаружили, что при малых углах рассеяния существует специальный максимум, высота которого зависит от химического состава расплава. Отсюда возникло предположение о структурах MRO: группировки атомов соответствующего данному максимуму химического состава существуют в широком диапазоне концентраций и в расплавленном состоянии. Авторы [41] для жидкого эвтектического сплава $\text{Au}_{72}\text{Ge}_{28}$ обнаружили как этот специальный максимум существовал до 1273 К и уменьшался с повышением температуры, что указывает на наличие структуры MRO при температуре на 650 К выше точки плавления. В итоге многочисленных экспериментов по дифракции рентгеновских лучей или рассеянию

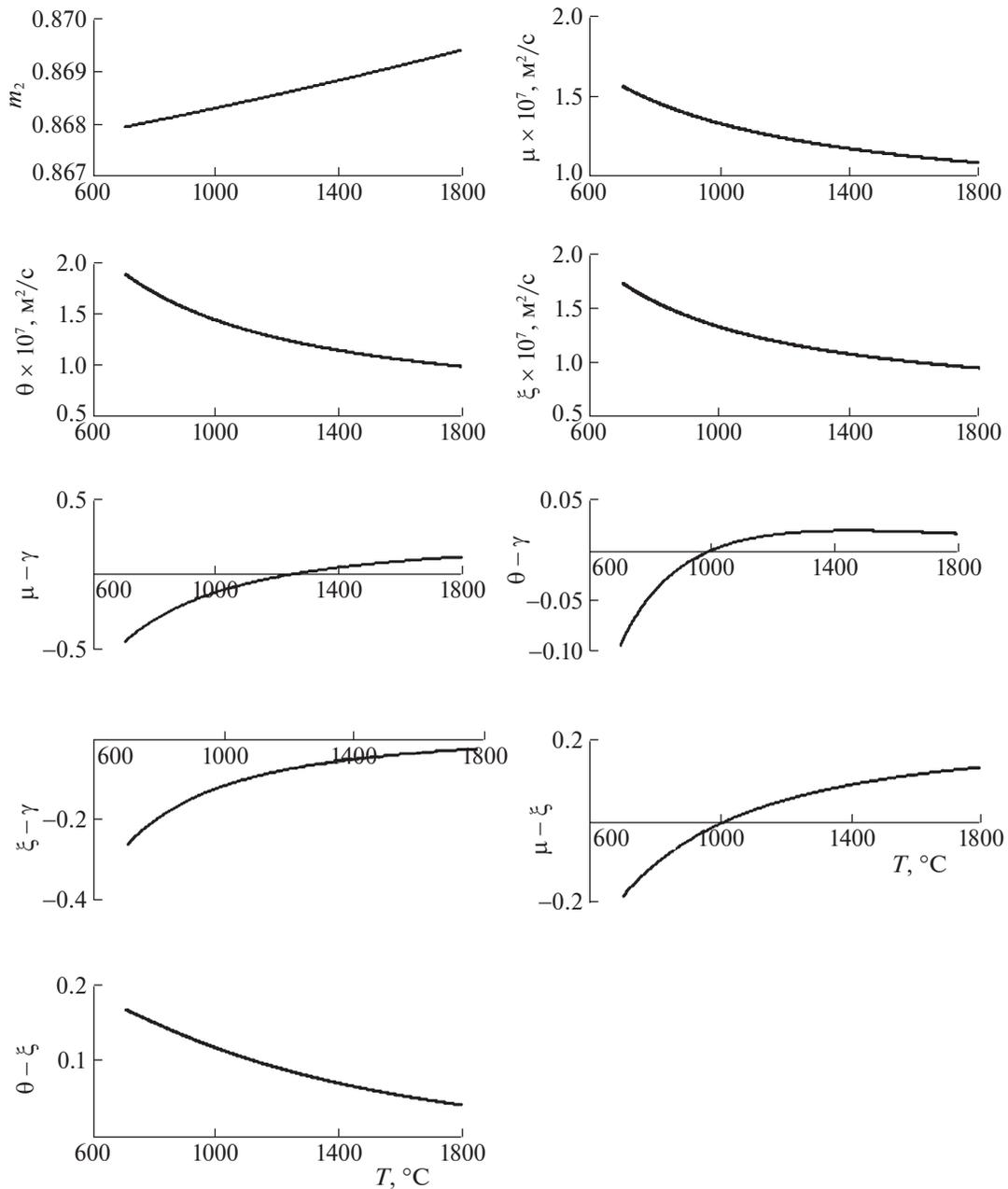


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости сплава Al–30 мас. % In в жидком состоянии, определенные теоретически по формулам (6)–(9), объемной доли кластеров m_2 , величин $(\mu - \gamma)$, $(\xi - \gamma)$, $(\theta - \gamma)$ и $(\theta - \xi)$.

нейтронов было признано [42], что дополнительный пик перед первым пиком структурного фактора показывает наличие структуры среднего порядка в расплаве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Al–In с содержанием In 10, 20, 30, 40, 50, 80 и 90 мас. % в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Ре-

зультаты измерения обсуждены в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Определена температура T_0 , при нагреве до которой происходит изменение характеристик вязкого течения – энергии активации вязкого течения ϵ и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, v , а значит, и структурного состояния расплава. Обнаружено уменьшение объема структурной единицы вязкого течения при нагреве расплавов Al–In до температуры T_0 , свидетельствующее о структурном переходе “жидкость–жидкость”,

выражающемся в разрушении микрогетерогенной структуры расплава. Отмечено аномальное повышение вязкости при нагреве расплава выше $T^{\#}$. В режиме нагрева до T_0 обнаружена нестабильность значений вязкости, в пределах 10–20%, сохраняющаяся не менее 3 ч после установления равновесной температуры. Нестабильность значений вязкости выше случайной погрешности измерений (1.5%), определяющей разброс точек в ходе одного опыта, сохранялась в ходе нагрева до характерных для каждого состава температур T^* . При температурах выше T^* , а при последующем охлаждении и ниже этого значения, вплоть до купола расслоения T_m , фиксируются стабильные значения вязкости. Нестабильность значений вязкости связана с тем, что при выходе за пределы купола несмешиваемости система переходит из макроскопически расслоенного в микрогетерогенное состояние типа микроэмульсии, которая разрушается после нагрева в интервале температур от T_0 до T^* .

Таким образом, определена температура структурного фазового перехода в жидких сплавах Al–In на основе анализа температурных зависимостей вязкости T^* . Структурный переход авторы понимают как фазовый переход “гетерогенная жидкость–гомогенная жидкость” между двумя жидкими фазами, отличающимися физической характеристикой (вязкость). Проведен теоретический расчет эффективной вязкости сплавов Al–In в жидком состоянии как гетерогенной системы, в которой кластеры атомов алюминия распределены в среде атомов индия. Установлены значения температуры, при которой вязкость гетерогенной системы становится равной вязкости раствора алюминия в индии с однородным распределением атомов. Авторы интерпретируют обнаруженную закономерность как модель структурного перехода от гетерогенной системы к однородному раствору алюминия в индии при нагреве до T_1 . Полученные расчетным путем значения температуры T_1 близки к определенным по результатам измерения вязкости сплавов Al–In в жидком состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chaubey S.* // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2007. V. 60. № 6. P. 559.
2. *Murray J.L.* // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1983. V. 4. № 3. P. 271.
3. *Ratke L., Diefenbach S.* // Materials Science and Engineering R. 1995. V. 15. № 7–8. P. 263.
4. *Zhao J., Jiang H., Sun Q. et al.* // Materials China. 2017. V. 36. № 4. P. 252.
5. *du Preez S.P., Bessarabov D.G.* // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 46. P. 21398.
6. *Gelles S.H., Markworth A.J.* // AIAA Journal. 1978. V. 16. № 5. P. 431.
7. *Li W., Jiang H., Zhang L. et al.* // Scripta Materialia. 2019. V. 162. P. 42–431.
8. *Imhoff S.D., Gibbs P.J., Katz M.R. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2015. V. 153. P. 93.
9. *Li W., Sun Q., Jiang H., Zhao J.* // JinshuXuebao/Acta Metallurgica Sinica. 2019. V. 55. № 7. P. 831.
10. *Liu Y., Guo J., Jia J. et al.* // Ibid. 2000. V. 36. № 12. P. 1233.
11. *Liu, Y., Guo, J., Jia, J. et al.* // 2001. V. 37. № 9. P. 917.
12. *Liu, Y., Guo, J.J., Su, Y.Q. et al.* // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2001. V. 11. № 1. P. 84.
13. *Liu Y., Guo J., Su Y. et al.* // Journal of Materials Science and Technology. 2002. V. 18. № 5. P. 407.
14. *Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Поленц И.В.* // Физика металлов и металловедение. 1992. № 9. С.111.
15. *Бродова И.Г., Попель П.С., Поленц И.В. и др.* Способ получения сплавов монотектического типа на основе алюминия. Патент SU 1 767 005 A1. 1992.10.07. 4 с.
16. *Jia P., Zhang J.Y., Geng H.R. et al.* // Journal of Molecular Liquids. 2017. V. 232. P. 457–461.
17. *Dong B.W., Jie J.C., Dong Z.Z. et al.* // Ibid. 2019. V. 292. Art. 111336.
18. *Zu F.-Q.* // Metals. 2015. V. 5. P. 395.
19. *Чикова О.А.* // Расплавы. 2009. № 1. С. 18.
20. *Бродова И.Г., Чикова О.А., Попель П.С. и др.* // Литейное производство. 1996. № 6. С. 6–8.
21. *Dahlborg U., Calvo-Dahlborg M., Eskin D.G., Popel P.S.* // Springer Series in Materials Science. 2018. V. 273. P. 277.
22. *Швидковский Е.Г.* Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: Гос. изд-во. технико-теоретической лит-ры, 1955. 206 с.
23. *Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. и др.* Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 511 с.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
25. *Herwig F., Hoyer W.* // Materials Research and Advanced Techniques. 1994. V. 85. № 6. P. 388.
26. *Herwig F., Hoyer W.* // Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. 1995. V. 190. № 1–2. P. 5.
27. *Bakhtiyarov S.I., Overfelt R.A., Teodorescu S.G.* // Materials Science and Technology. 2003. V. 19. № 3. P. 322.
28. *Kaban I., Curiotto S., Chatain D., Hoyer W.* // Acta Materialia. 2010. V. 58. № 9. P. 3406–3414.
29. *Alchagirov B.B., Chocheva A.M., Bekulov V.B., Khokonov Kh.B.* // High Temperature. 2003. V. 41. № 4. P. 472.
30. *Чикова О.А., Цепелев В.С., Московских О.П.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 925.

31. Hou J.X., Zhan C.W., Tian X.L. et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2012. 43 (11). P. 4023–4027.
32. Тюнина Е.Ю. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 557.
33. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 248 с.
34. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л.: ЛГУ, 1981. 172 с.
35. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов: Справочник / Под ред. акад. Н.А. Ватолина. М.: Metallurgia, 1995. 649 с.
36. Cheng S.J., Bian X.F., Zhang J.X. et al. // Materials Letters. 2003. V. 57. P. 4191.
37. Bian X., Sun M., Xue X., Qin X. // Ibid. 2003. V. 57. P. 2001.
38. Jia P., Zhang J. // J. Mol. Liquids 2018. V. 251. P. 185.
39. Elliott S.R. // Nature. 1991. V. 354. P. 445
40. Steeb S., Entress H. // Z. Metallkunde. 1966. V. 57. P. 803.
41. Hoyer W., Jödicke R. // J. Non-Crystalline Solids. 1995. V. 192. P. 102.
42. Alblas B.P. et al. // J. Physics F: Metal Physics. 1983. V. 13. № 12. P. 2465.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

УЧЕТ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ С ПОМОЩЬЮ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ФРАГМЕНТНОГО МЕТОДА
В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2021 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

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

*e-mail: tovbinuk@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 14.07.2020 г.

Для расчета термодинамических функций в модели решеточного газа (МРГ) предложено использовать комбинацию фрагментного метода (ФМ), который дает точное описание конфигурационных состояний малых систем, и квазихимического приближения (КХП), учитывающего только прямые корреляции между взаимодействующими частицами. ФМ формирует полный спектр конфигураций на малом числе узлов, но в силу малости системы не обеспечивает появление фаз. Соседние узлы, локальная плотность которых рассчитывается в КХП, создают внешнее поле для узлов фрагмента, и это меняет их состояния занятости и может привести к расслаиванию во всей системе. Такой подход расширяет точность использования МРГ, в которой распределение частиц описывается с учетом эффектов не прямых корреляций. Формальная делокализация узла КХП позволяет иметь одинаковые локальные плотности на всех узлах фрагмента, поэтому его можно рассматривать как аналог калибровочной функции, параметры которой могут быть найдены по известному точному значению критической температуры. Обсуждаются возможные версии использования комбинированного ФМ + КХП метода для разных ситуаций на неоднородных поверхностях, в объемных фазах, и на границе расслаивающихся фаз.

Ключевые слова: кривая расслаивания, модель решеточного газа, фрагментный метод, квазихимическое приближение, не прямые корреляции

DOI: 10.31857/S0044453721050290

Проблема точного расчета физико-химических свойств является одной из самых актуальных в статистической термодинамике. Наиболее просто точные решения получаются в случае идеальных смесей компонентов. Это отвечает высоким температурам и низким плотностям смесей. При понижении температуры и увеличении плотности системы становятся неидеальными и необходимо учитывать межчастичные взаимодействия [1–3]. Хорошо известно, что неидеальные системы являются задачами многих тел, которые за редким исключением имеют точные решения [4–8]. В подавляющем большинстве приходится использовать приближенные методы описания систем и точные решения составляют основу контроля за приближенными решениями.

В последнее время было показано (см., например [9]), что наиболее общим подходом к описанию физико-химических систем является модель решеточного газа (МРГ) [5, 10–13]. МРГ работает в полном диапазоне плотностей от нуля до единичных (в мольных долях), что позволяет ей отра-

жать как три агрегатных состояния, так и их границы раздела фаз, а также учитывает движения компонентов во всех фазах [8, 12, 13]. Альтернативой МРГ являются стохастические методы Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики [12, 14–21]. Однако и их использование требует контроля со стороны как точных методов, так и эксперимента. Очевидно, что стохастические методы не могут считаться точными, т.к. имеется достаточно примеров, когда они не в состоянии обеспечить выход на экспериментальные данные и не отвечают точным результатам [12]. Ниже ограничимся вопросом сопоставления точных и приближенных способов описания распределения частиц на примере традиционной постановки МРГ.

Среди разных приближенных методов наибольшее распространение получили одночастичные приближения (среднего поля и хаотическое), в которых не учитываются эффекты корреляции, квазихимическое приближение (КХП), в котором учитываются прямые корреляции, и кластерные

методы более высокого порядка, в которых учитываются корреляции для трех и более частиц [5, 22, 23]. Среди этих методов, описывающих эффекты непрямых корреляций, следует отметить вариационный кластерный подход [24–26], в котором выработаны определенные правила последовательного уточнения вкладов корреляций. Их недостатком является трудоемкость вычислений и быстрое увеличение времени счета по мере увеличения точности корреляций.

Для учета непрямых корреляций было предложено использовать так называемый фрагментный метод (ФМ) [27–29]. Этот метод расширяет область точного описания физико-химических свойств в широких диапазонах температур и плотностей, так как ФМ представляет собой прямой расчет статсуммы малой системы. Рассматриваемый фрагмент представляет собой участок макроскопической поверхности. Его внутренняя топография может быть произвольной. В нем отсутствуют какие-либо приближения, но в силу малости числа узлов системы он не в состоянии описывать фазовые переходы, которые являются следствием макроскопического числа частиц в системах. Ближайшим аналогом ФМ является всем известный матричный метод [4–8, 10, 27–29], который, однако, менее удобен при рассмотрении сложных неоднородных систем, и поэтому он был заменен ФМ. Вне критической области матричный метод и ФМ дают одинаковые результаты, с которыми очень хорошо (порядка 1%) совпадают расчеты с использованием КХП [30–32].

В качестве альтернативы этому направлению был сформулирован другой путь уточнения описания молекулярных распределений в окрестности критической области, так как вдали от нее как в сверхкритической области ($\tau > 1.3$, $\tau = T/T_{cr}$, где T_{cr} – критическая температура), так и для низких температур порядка $0.5 \leq \tau \leq 0.7$, кластерные приближения удовлетворительно выполняются. Чтобы повысить точность описания в окрестности критической области было предложено ввести калибровочные функции [33–35], которые позволяют описать кривые расслаивания вблизи T_{cr} . Эти функции отражают дальние корреляции, точное описание которых заменено на аппроксимацию известных точных теоретических или экспериментальных данных. Калибровочные функции позволили не только описать экспериментальные данные в объемной фазе, но и дать корректное описание для двумерных фазовых переходов на открытых гранях и внутри пористых тел, которые не смогли описать стохастические методы [12]. В частности, было получено описание экспериментальных данных по расслаиванию газов в цилиндрических порах МСМ-41 [36–39].

Для неидеальных систем постоянно приходится искать компромисс между точностью расчетов

и возможностью их реализации из-за сложности использования подходов статфизики. Одним из путей компромисса является комбинированное использование разных статистических методов. Простейшим примером (1-й тип) комбинированного подхода является совместное использование аппроксимаций в виде дискретного учета ближайших соседей, и усредненное, более грубое приближение, следующих соседей [11]. Другим примером (2-й тип) совместного использования разных методов является описание кинетики медленных процессов уравнениями динамики (или методом МК) и равновесное описание алгебраическими уравнениями распределений быстрых компонент на оставшейся части объема или поверхности между медленными компонентами [11, 12, 40].

В данной работе речь идет об аналоге использования разных типов аппроксимаций, но не для любого узла системы, как в первом типе ситуаций, а для распределенной системы узлов рассматриваемой области, как это было раньше во 2-м типе ситуаций. Для разных узлов системы предлагается использовать разные приближения для описания равновесного распределения. На возможность совместного использования точных методов (матричный метод и ФМ) и КХП было отмечено в работе [27]. В этой комбинации учитывается специфика разных приближений по типу неоднородности узлов системы. Она обусловлена влиянием неоднородности узлов на характер распределения молекул. Если различия между энергиями связи молекулы на разных узлах велики, то метод КХП дает результаты такие же по точности, как и метод молекулярной динамики [41]. Если же речь идет об однородных областях значительной протяженности, то разница между КХП и стохастическими методами становится заметной. Это связано с точностью учета эффектов корреляции между взаимодействующими частицами. В КХП учитываются только прямые корреляции, что приводит к завышенной оценке величины критической температуры: $(\beta\epsilon)_c = 1.38$ вместо 1.76 в точном решении Онсагера для плоской ($d = 2$) квадратной решетки [4–6]. Поэтому были рекомендации по использованию ФМ для однородных областей, а для переходных неоднородных участков использовать КХП [28, 29]. Это означает, что сосуществующие фазы надо рассчитывать ФМ, однако, для этого надо обеспечить одинаковые химпотенциалы в паре и жидкости, что невозможно, так как ФМ не дает расслаивания.

Реализация идеи по совмещению использования ФМ и КХП [27] в данной работе нацелена как на получение расслаивания в однородной фазе, так и как общий метод анализа распределений частиц в системе, состоящей из узлов N_{fr} фрагмента и N_{QCA} узлов, описываемых в КХП. Ее решение

позволит получать квазиточные расчеты в широком круге неоднородных систем, включая промежуточную переходную область между фазами.

Модель решеточного газа

Состояния занятости узлов задаются с помощью величин γ_f^i : $\gamma_f^i = 1$, если в узле находится молекула сорта i , иначе $\gamma_f^i = 0$. Вклад латерального взаимодействия описывается через ϵ_{fg}^{ij} — параметр парного взаимодействия частиц i и j находящихся на узлах f и g . Индекс f пробегает по всем узлам решетки, индекс g — узлам z_f вокруг узла f .

Полная энергия решеточной системы в большом каноническом ансамбле при учете взаимодействия ближайших соседей записывается следующим образом [11, 12]:

$$H = \sum_f \sum_i v_f^i \gamma_f^i - \sum_{f,g} \sum_{i,j} \epsilon_{fg}^{ij} \gamma_f^i \gamma_g^j, \quad (1)$$

где $v_f^i = -\beta^{-1} \ln(a_f^i P_i)$ — одночастичный вклад в энергию системы, обусловленный взаимодействием молекул с решеткой, и отношением статсумм молекул в решеточной системе и в газе (термостате); P_i — давление молекул i в газовой фазе; $a_f^i = F_f^i \beta \exp(\beta Q_f^i) / F_i$ — локальная константа удерживания (в адсорбции это константа Лэнгмюра) для частицы i на узле f ; $\beta = 1/kT$; Q_f^i — энергия связи молекул i на узле с номером f ; F_f^i — статсумма частицы i на узле f , независимые от числа соседей в соседних узлах g ; F_i — статсумма молекулы i в газовой фазе, s — число разных состояний занятости любого узла поверхности, включая свободный узел (вакансия). Ниже ограничимся случаем однокомпонентной системы, для которой $s = 2$: $i = A$ — узел занят и $i = V$ — узел свободен, $a_f^V P_V = 1$.

Приближенные распределения частиц описываются выражениями, полученными с помощью метода статсумм [5, 10, 22] или кластерного подхода [11]. Суть подхода [11] состоит в замене расчета статистической суммы задачи решением системы уравнений относительно кластерных функций распределений, которые характеризуют вероятности реализации различных локальных конфигураций молекул. Получаемая единая система уравнений, описывающая распределение молекул по неоднородным узлам всей решетки, является общей и позволяет отразить любые локальные особенности неоднородности поверхности. Замкнутая система уравнений, учитывающая латеральные взаимодействия соседних молекул в КХП имеет следующий вид

$$a_f P \theta_f^V = \theta_f \Lambda_f, \quad \Lambda_f = \prod_{g \in z_f} S_{fg}, \quad S_{fg} = 1 + t_{fg} x_{fg}, \quad (2)$$

$$t_{fg}^{AA} = \theta_{fg}^{AA} / \theta_f^A = 2\theta_g^A / [\delta_{fg} + b_{fg}], \quad \delta_{fg} = 1 + x_{fg}(1 - \theta_f - \theta_g), \quad (3)$$

$$b_{fg} = [\delta_{fg}^2 + 4x_{fg}\theta_f\theta_g]^{1/2},$$

где $x_{fg} = \exp(-\beta \epsilon_{fg}) - 1$, $\theta_f \equiv \theta_f^A$ — вероятность заполнения узла f частицей A , $\theta_f^V = 1 - \theta_f$ — локальная доля вакансий; $t_{fg} \equiv t_{fg}^{AA}$ — условная вероятность нахождения частицы A рядом с другой частицей A , θ_{fg}^{in} — вероятность нахождения частицы i на узле f и частицы n на узле g , где $1 \leq n \leq 2$, $g \in z_f$; число узлов системы равно N_{QCA} , $1 \leq f \leq N_{QCA}$.

Условия нормировок на парные и унарные вероятности запишутся как

$$\sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i, \quad \sum_{j=1}^s \theta_f^i = 1. \quad (4)$$

Фрагментный метод. В ФМ рассчитывается статсумма малого числа узлов [27–29]. Совокупность фиксированного состояния всех узлов фрагмента отвечает некоторой его конфигурации k . Каждой конфигурации молекул на фрагменте можно поставить в соответствие некоторый тип квазичастицы k ($k \leftrightarrow \{\gamma_f^i\}$, где $f \in N_{fr}$, нумерует все узлы фрагмента). Полный спектр конфигурации представляет собой число равное $B = 2^{N_{fr}}$. Ниже состояние узла фрагмента отображается функцией $\sigma(k, f)$, равной нулю или единице, если узел f в данной конфигурации k свободен или занят в соответствии с величиной γ_f^i .

Вероятность того, чтобы найти k -ю конфигурацию молекул на фрагменте, запишется как [27–29]

$$\theta_k = \exp(-\beta E_k) / Q, \quad Q = \sum_{k=1}^B \exp(-\beta E_k),$$

$$-E_k = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) Q_f + E_k(\text{lat}) + \beta^{-1} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \ln(a_f P), \quad (5)$$

$$E_k(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \epsilon_{fh} \sigma(k, f) \sigma(k, h),$$

где E_k — полная энергия молекул в данной конфигурации k , f и g нумеруют узлы фрагмента, $E_k(\text{lat})$ — энергии латеральных взаимодействий для конфигурации k ; штрих в сумме по h означает исклю-

чение узла f ; Q – статистическая сумма системы. Сумма по f , $1 \leq f \leq N_{fr}$, в (5) перечисляя все узлы фрагмента, определяет конфигурацию k в соответствии с величинами $\{\gamma_f^i\}$, поэтому вероятность $\theta_k \equiv \theta(\{\gamma_f^i\}_{N_{fr}})$ характеризует полную функцию распределения на данном фрагменте размером N_{fr} . Вероятности $\theta(\{\gamma_f^i\}_m)$ любых локальных функций распределений для $m \leq N_{fr}$ конфигураций молекул вычисляются из полных вероятностей (5), суммируя по занятым состояниям других узлов ($m + 1, \dots, N_{fr}$) фрагмента: $\theta(\{\gamma_f^i\}_m) = \sum_{i_{m+1}=1}^s \dots \sum_{i_{N_{fr}}=1}^s \theta(\{\gamma_f^i\}_{N_{fr}})$.

Концентрация квазичастицы определяется как

$$\theta_k = \sum_{n=1}^B \exp\{\beta[E_n - E_k]\}, \quad \sum_{k=1}^B \theta_k = 1. \quad (6)$$

Это подразумевает, что смесь квазичастиц идеальна, и все термодинамические и кинетические функции выражаются уравнениями для идеальных смесей [42].

Обозначая число занятых узлов с k -й конфигурацией через n_k , вероятность полного заполнения поверхности принимает вид

$$\theta = \sum_{k=1}^B n_k \theta_k. \quad (7)$$

В исходном варианте ФМ [27] допускались две ситуации: (а) данный фрагмент имеет фиксированное окружение и, в частности, оборваны все связи, связывающие этот фрагмент с решеткой, и (б), состояния окружающих узлов связаны с такими из центральных узлов фрагмента периодическими условиями – тогда фрагмент моделирует макроскопическую поверхность с периодической топологией, которая может быть произвольной. Полный набор топологии данного фрагмента состоит из всех возможных расположений узлов разного типа с энергиями связи Q_f .

Комбинированный метод ФМ + КХП

В комбинации ФМ + КХП учитываются положительные свойства каждого из методов: наличие фрагмента повышает учет корреляций в системе, а наличие КХП смещает распределения плотностей на фрагменте, вызывая появление фаз. Средние узлы g , локальная плотность которых рассчитывается в КХП, создают внешнее поле для узлов фрагмента f [27–29], и это меняет их состояния занятости. Зацепление заселенности узлов ФМ и КХП осуществляется через условные вероятности для парных функций t_{fg} :

$$E_k(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \epsilon_{fh} \sigma(k, f) \sigma(k, h) + \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) z_{fg} \epsilon_{fg} t_{fg}, \quad (8)$$

где f, h – узлы фрагмента, g – узлы окаймления, считается, что соседние узлы g одинаковые, поэтому введено их число z_{fg} . На самом фрагменте реализуется полный перебор всех конфигураций k , и найденное среднее значение заселенности узла фрагмента f обеспечивает зацепление с узлом g КХП. Этот случай отвечает варианту (а), указанному выше, но с переменным состоянием окружения g , которое ищется в общей процедуре поиска локальных заполнений при фиксированном химпотенциале системы.

Выражения (5) и (8) можно переписать как

$$E_k^M \equiv E_k(FM + QCA) = E_k(FM) - \sum_{f=1}^N \sigma(k, f) \epsilon_{fg} z_{fg} t_{fg}^{AA}. \quad (9)$$

Дальнейшие операции усреднения по конфигурациям локальных плотностей θ_f и средняя плотность фрагмента θ_{fr} рассчитываются по тем же самым формулам (5) для статсуммы, которая теперь зависит от присутствия частиц в окружающих узлах, описываемых в КХП, как от внешних полей

$$\theta_{fr} = \sum_k n_k \theta_k / N_{fr}, \quad \theta_f = \sum_k n_{f,k} \theta_k / N_f, \quad \theta_k = \exp\{-\beta E_k^M\} / Q_{fr}, \quad Q_{fr} = \sum_k \exp\{-\beta E_k^M\}. \quad (10)$$

Следует прокомментировать второе слагаемое в (9) и его влияние на статсумму (10). Средние (10) подразумевают полное усреднение по всем конфигурациям $1 \leq k \leq B = 2^k$ фрагмента при наличии КХП частицы в узле g . Если вместо условной вероятности t_{fg} формально ввести функцию $t_{fg}^{AA}(k, f)$, относящуюся к текущему состоянию узла фрагмента f в конфигурации k , то этим нарушается понятие средней величины от переменной $\sigma(k, f)$, и, как следствие, исключаются эффекты корреляции, так как значения $\sigma_{q,l} = 1$ дают $\delta_{fg} = 1 - x_{fg} \theta_g$ и $b_{fg} = 1 + x_{fg} \theta_g$, откуда следует $t_{fg} = \theta_g$ при любых параметрах взаимодействия и любых плотностях на узле фрагмента.

Средняя плотность системы выражается по формуле обычных неоднородных систем [11] в виде

$$\theta_{\text{sys}} = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \theta_f / N + \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \theta_g / N. \quad (11)$$

Эта запись отражает заполнение каждого узла системы ($N = N_{fr} + N_{QCA}$), хотя среди узлов фрагмента и окаймления могут быть часть одинаковых по заполнению узлов. В случае $N_{QCA} = 0$ это выражение переходит в формулу ФМ (7).

Выражения локальных изотерм для узлов g системы выписаны выше (2):

$$a_0 P = \left(\frac{\theta_g}{1 - \theta_g} \right) \Lambda_g, \quad \Lambda_g = \prod_{p \in z_g} S_{gp}, \quad (12)$$

$$S_{gp} = 1 + t_{gp} x_{gp}, \quad x_{gp} = \exp(-\beta \epsilon_{gp}) - 1.$$

Здесь символ соседнего узла p пробегает всех соседей z_g узла g . Среди узлов p могут быть другие узлы КХП вне фрагмента и узлы фрагмента f . В случае $p = f$ имеет место соотношение $t_{gf} = \theta_{gf}^{AA} / \theta_g^A = \theta_f^A t_{fg}^A / \theta_g^A$, следующее из естественной симметрии $\theta_{gf}^{AA} = \theta_{fg}^{AA}$, что определяет зацепление между заполнениями узлов f фрагмента и g КХП.

Использование ФМ + КХП приводит к появлению разных локальных плотностей в области фрагмента и на окружающих узлах, описываемых КХП, и к появлению расслаивания во всей системе [43]. Это позволяет описать распределение частиц как в неоднородных системах (примеры см. ниже) и фазовые переходы в однородных фазах. Вопросы численного анализа с помощью данного подхода рассмотрены в статье [43].

Согласно уравнению (1) свободная энергия системы F , нормированная на один узел системы, запишется как $F = (N_{fr} F_{fr} + N_{QCA} F_{QCA}) / N$, где вклады от индивидуальных узлов фрагмента F_{fr} и узлов КХП F_{QCA} , выражаются через соответствующие статсуммы от областей фрагмента Q_{fr} и узлов Q_{QCA} : $F_{fr} = -kT \ln Q_{fr}$, $F_{QCA} = -kT \ln Q_{QCA}$. Выражение (10) определяет Q_{fr} , а Q_{QCA} имеет хорошо известный вид [5, 22, 23], поэтому выражение для него приведем в виде $F_{QCA} = E_{QCA} - TS_{QCA}$, где E_{QCA} – энергия и S_{QCA} – энтропия КХП-узлов, которые выражаются унарными и парными функциями как

$$E_{QCA} = \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \left[\theta_g \beta^{-1} \ln(a_g) + \frac{1}{2} \sum_{p \in z_g} z_{gp} \epsilon_{gp} \theta_{gp} \right],$$

$$S_{QCA} = k \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \sum_{i=1}^{s=2} \left\{ \theta_g^i \ln(\theta_g^i) + \frac{1}{2} \sum_{p \in z_g} z_{gp} \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{j=1}^s [\theta_{gp}^{ij} \ln \theta_{gp}^{ij} - \theta_g^i \theta_p^j \ln(\theta_g^i \theta_p^j)] \right\},$$

где соседние индексы узлов p , описываемые в КХП, могут относиться, как к узлам фрагмента, так и к другим КХП-узлам (как в формуле (12)).

Аддитивная форма записи для свободной энергии системы F имеет формальный вид: это не сумма независимых вкладов, а вклады от конкретных типов узлов, выраженные через унарные и парные функции, самосогласованные по всей системе.

Знание свободной энергии системы F позволяет рассчитать термодинамические функции системы по обычным термодинамическим выражениям [1–3, 5, 42]: $E = -T^2 (\partial(F/T) / \partial T)_{V,N}$ и $S = -(\partial F / \partial T)_{V,N}$, либо через найденные самосогласованные унарные и парные функции [5, 12, 13]. Таким же образом можно рассчитать и теплоемкости C_V при постоянном объеме $C_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_{V,N}$, либо поверхностное натяжение [13, 44, 45]. Также необходимо отметить, что в новом подходе должно выполняться условие [11–13, 40] самосогласованности описания равновесных распределений, заданные неявно через взвешивания с функциями θ_k (5) или (10), и со скоростями скоростей элементарных стадий процессов адсорбции и десорбции, учитывающие межчастичные взаимодействия соседей в данной неидеальной системе (см. Приложение 1).

Расширения ФМ + КХП метода

Комбинированный метод ФМ + КХП допускает расширения на многочастичные потенциалы межчастичного взаимодействия и на учет многочастичного характера движений частиц в плотной фазе. Формально процедура перебора всех конфигураций k никак не связана с типами молекулярных параметров, описывающих эти расширения, поэтому полная энергия конкретной конфигурации k может быть представлена как

$$-E_k^M = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) (Q_f + z_{fg} \epsilon_{fg} t_{fg}) +$$

$$+ E_k(\text{lat}) + \beta^{-1} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \ln(a_f(\{\sigma(k, g)\})P), \quad (13)$$

$$E_k(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \epsilon_{fh} \sigma(k, f) \sigma(k, h) +$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \sum_{\chi=1}^{N_{fr}} \epsilon_{f\hbar\chi} \sigma(k, f) \sigma(k, h) \sigma(k, \chi) + \dots$$

где $a_f(\{\sigma(k, g)\})$ – локальная константа удерживания, зависящая от расположения частиц на всех соседних узлах g , фигурные скобки обозначают полный список соседей g от 1 до z_f для данной конфигурации k , энергия латерального взаимодействия $E_k(\text{lat})$ может включать парные, тройные и т.д. частичные взаимодействия (соответствующие параметры взаимодействия равны ϵ_{fh} ,

$\varepsilon_{fr\chi}$ и т.д.). В сумме по h исключается узел f , а в сумме по χ исключаются узлы f и h , и т.д. Локальные константы удерживания включают в себя учет движений частиц в рамках квази-димерной модели колебаний и геометрической модели учета исключенного объема [12]. Аналогичные изменения КХП уравнений приведены в работах [11, 46].

Другим типом расширения построенных выше выражений является переход к разным типам соседних узлов окаймления, т.е. узел фрагмента может иметь связи с несколькими разными (z_{fg}) узлами КХП. Напомним, что сам фрагмент может быть любым по степени неоднородности его узлов, они отличаются энергетикой связи частица – узел и произвольной топографией своего расположения на фрагменте [11, 47]. В этом случае в формулах (8) (9),

и (12) следует заменить сумму $\sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) z_{fg} \varepsilon_{fg} t_{fg}$ на сумму $\sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \sum_{p \in z_{fg}} \varepsilon_{fp} t_{fp}$, где, как и выше, f, h – узлы фрагмента, g – соседние узлы окаймления относительно узла f , их полное число z_{fg} . Это отличие обусловлено отличием локальных заполнений (2), (3) разных типов соседей p , связанных с узлом f .

Распределенный узел КХП

Из формулы (11) следует, что увеличение размера ФМ должно увеличивать учет не прямых корреляций, тогда как увеличение доли узлов КХП должно их уменьшать. В этом отношении максимальное уменьшение числа узлов КХП должно дать максимальный учет эффектов не прямых корреляций. Минимальное число узлов КХП может быть равно единице $N_{QCA} = 1$, поэтому этот случай рассмотрим отдельно. Учитывая аддитивность вкладов от всех узлов системы в КХП, формально можно предположить существование некоторого распределенного (виртуального) узла КХП, который распределен равномерно по всем узлам фрагмента в виде некоторого внешнего поля. Такая делокализация узла КХП в случае однородного фрагмента означает, что все локальные плотности фрагмента будут одинаковыми: введение узла КХП не будет вызывать различия в состояниях занятости узлов фрагмента, как и в случае полного отсутствия данного узла КХП. В этом отношении введение такого узла можно считать как присутствие калибровочной функции, которая позволяет повысить точность описания распределения частиц в широком диапазоне температур и плотностей [33–35].

Первоначально [33] калибровочные функции были введены при использовании решеточных моделей в качестве “интерполяционного” аппарата: решеточные модели обеспечивают расчет в “промежуточных” областях между известными

решениями, получаемыми точными численными методами. Чтобы в точках точных решений эти решения совпадали с приближенными, вводится калибровочная (подгоночная) функция. В первом приближении достаточно ограничиться точной информацией только о критической точке и в качестве интерполяционного аппарата использовать КХП: оно позволяет быстро проводить расчеты, отражает эффекты прямых корреляций, дает точные результаты в области малых и сильных взаимодействий и обеспечивает качественно верное описание в критической области (лучше, чем в одночастичных приближениях) [33]. Этот подход успешно применялся в разных ситуациях [12, 34–39].

В данном случае трактовка распределенного узла КХП в качестве калибровочной функции для уравнений совместного применения ФМ + КХП позволяет найти ее параметры по известному точному значению критической температуры. Это полностью сохраняет выписанные выше уравнения (8)–(13), но меняет смысл значений молекулярных параметров: теперь каждый узел фрагмента f имеет виртуальную связь КХП с узлом g . Если на фрагменте имеется N_{fr} узлов, то каждый узел f имеет дополнительный вклад в его энергию. Это вводится через одночастичный вклад в энергию узла – добавляется величина равная $\varepsilon_{fg} z_{fg} t_{fg}$, где энергетический параметр ε имеет свое обычное значение, а число “соседей” z_{fg} можно определить в виде $z_{fg} = K/N_{fr}$, где K – некоторый числовой параметр. Если параметр K имеет смысл числа соседей узла КХП ($K = z$), то $z_{fg} = z/N_{fr}$. В общем случае значение K можно ассоциировать с эффективным числом соседей отличным от рассматриваемой решетки. Так при $K = 2$ мы имеем аналог одномерной системы, в которой отсутствуют фазовые переходы, а при $K = 0$ вклады КХП узлов отсутствуют – получается переход в выражения исходного ФМ. С учетом указанных выше свойств окаймления, выражение для локальной изотермы единственного виртуального узла g выписывается в прежнем виде уравнения (12), в котором функция неидеальности запишется как $\Lambda_q^K = \prod_{p \in N_{fr}} (S_{gp})^{z_{fg}} = (S_{gp})^K$, в остальном выражение (12) не меняется. Символ соседнего узла p пробегает все узлы фрагмента N_{fr} , поэтому выражение упрощается. Выражения для множителя функции S_{gp} определены в (2) и (12), а формула t_{gp} для соседних пар частиц АА определена в (3). В результате параметрами системы уравнений становятся параметры уравнения КХП (12) – указанный выше параметр K (для числа соседей) и величина энергии связи частицы на узле КХП с решеткой Q_g .

Неоднородные системы

Предложенный подход также может быть применен к описанию неоднородных двух- и трехмерных систем с помощью разных вариантов сочетаний областей, описываемых ФМ и узлов, описываемых в КХП. Например, одного большого фрагмента и его КХП-окружения, либо большего по размеру периодического фрагмента, состоящего из реального фрагмента и КХП-окружения, а также ФМ + КХП может быть адаптирован для описания неоднородной переходной области границы раздела фаз. Каждый случай имеет свои особенности, которые надо точнее описать, а это связано с разным заданием топографии решетки. Для учета латеральных взаимодействий можно использовать кластерные ФР, которые характеризуют типы всех узлов внутри рассматриваемого кластера, либо число пар связывающих центральный узел с соседями [11, 12, 29, 47].

Неоднородность системы определяется величинами энергий связи частиц с решеткой Q_q , $1 \leq q \leq t$, t – число типов узлов системы, состоящей из N узлов, $N = N_{fr} + N_{QCA}$. КХП традиционно используется для описания неоднородных систем [11, 12], поэтому обсудим только его взаимосвязь с ФМ. Сам ФМ допускает все комбинации расположений узлов разного типа на малых по размеру фрагментах с произвольными значениями Q_q . Поэтому следует обсудить два варианта неоднородности узлов КХП: общий случай $N_{QCA} > 1$ и $N_{QCA} = 1$. В первом случае каждый КХП-узел отражает локальное свойство неоднородной системы и описывается обычными методами [11, 12]. Во втором случае единственный узел должен отразить все свойства неоднородной системы. Это можно сделать, приписав ему усредненные свойства всей системы, или, что свойства реальной системы выражаются через усредненные ее вклады, отнесенные на один узел. Как обычно вводятся веса функций распределений узлов F_q типа q и их пар F_{qp} для пар узлов типа qp неоднородной системы, нормированные на один узел системы. Степень заполнения узлов θ и парные функции θ_{AA} на неоднородной решетке имеют вид

$$\theta = \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \theta_g / N = \sum_{q=1}^t F_q \theta_q, \quad \theta_{AA} = \sum_{qp=1}^{N_{pair}} F_{qp} \theta_{qp}, \quad (14)$$

где N_{pair} – числа пар связей в системе. Поэтому задача сводится к построению функций F_q и связей между функцией пар F_{qp} и связями z_{qp} между долей узла q и узлами фрагмента p , отвечающим данной топографии неоднородной решетки фрагмента.

По определению функция F_q в (14) есть вклад узлов типа q в распределенный КХП-узел, а для

парных функций описание в рамках слоевых распределений, которые наиболее удобны для решения комбинированным методом, сводится к связи $F_{qp} = F_q d_{qp}$ или $d_{qp} = F_{qp} / F_q = z_{qp} / z_q$, где z_{qp} – число узлов типа p рядом с узлом типа q , z_q – число связей узла типа q . Простейшие примеры построения функций F_q и F_{qp} для систем: ступенчатой поверхности (100) с монокристаллической ступенью и границе граней (100) и (111), а также упорядоченного распределения частиц А при низких температурах, приведены в Приложении 2. Также в Приложении 2 изложены принципы расчета ФМ + КХП неоднородных распределений частиц на границах раздела сосуществующих фаз, которые необходимы для расчета поверхностного натяжения.

В полностью анизотропных ситуациях фрагменты не могут быть замкнуты, и это резко усложняет описание распределений частиц в силу необходимости введения большого числа внешних полей на любой фрагмент, и увеличивает вклад прямых корреляций в общую систему. Поэтому следует подробно анализировать возможность использования ФМ + КХП в конкретных задачах.

Обсуждение и заключение

1. Объединение точного ФМ и приближенного КХП отталкивается от преимуществ каждого из методов (универсальность учета прямых корреляций в КХП и повышение точности учета не прямых корреляций в ФМ). ФМ не позволяет рассматривать большие по размеру системы. Расширение области фрагмента за счет соседних узлов КХП и повышение точности описания распределения частиц с помощью калибровочных функций направлено на повышение точности расчетов по сравнению с КХП за счет учета эффектов не прямых корреляций. Предложенный подход позволяет более точно учесть корреляции между частицами за счет включения не прямых корреляций на участках фрагментов, по сравнению с прямыми корреляциями в КХП.

Совместное их использование позволяет выйти на рассмотрение нового круга задач, которые обычно смотрятся либо менее точными методами (только КХП), либо с помощью калибровочных функций, которые построены на основе информации меньшей точности (только на величинах T_{cr}), чем совместное применение ФМ + КХП, использующее величины T_{cr} и точные расчеты в надкритической области.

Данный подход также ограничен по размерам, как и сам ФМ, тем не менее, даже малые фрагменты позволяют заменить КХП более точными вариантами учета эффектов корреляции. Предложенный подход может быть использован при описании фазовых переходов и границ раздела

фаз, что невозможно в исходном ФМ. Любые условия замыкания узлов фрагмента самих на себя сокращают число внешних полей и упрощают уравнения: неоднородность системы только в одном направлении позволяет значительно шире использовать ФМ + КХП, чем в случае неоднородности в нескольких направлениях. Возможность калибровки фрагмента, практически любого размера, в ФМ + КХП на точное значение $T_{\text{крит}}$ дает преимущества такого подхода по сравнению с ВКМ за счет резкого увеличения быстродействия расчетов, что особенно важно для неоднородных систем.

2. Области приложений ФМ + КХП продиктованы потребностью замены КХП в задачах равновесия и кинетике элементарных стадий. Это потребует проверки выполнения условия самосогласованности для двух- и трехмерных систем. С этой целью в данной работе даны уравнения скоростей элементарных стадий адсорбции и десорбции в Приложении 1, которые обеспечивают условие самосогласованности.

Область применения ФМ + КХП ограничена по своим приложениям по размерам и числу компонентов. Тем не менее, новый метод позволяет распространить точные результаты по критическим температурам в виде концентрационных функций по всему диапазону плотности и вне критической температуры для $s = 2$, а также частично и для $s = 3$, если пользоваться калибровочными функциями. По сути, такая информация необходима для развития любых методов и будет продолжаться постоянно с развитием вычислительной техники (для МД и МК есть свои критерияльные ситуации [12], в которых они не дают правильного ответа).

3. Помимо задач с расчетом фазовых переходов существуют задачи для малого числа частиц, которым также необходимы точные решения. Например, для расчета свойств малых кластеров. Привлечение ФМ и ФМ + КХП для анализа расчета таких систем необходимо, как метод контроля за приближенными методами, также как и в случае макросистем.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Приложение 1

Скорости адсорбции–десорбции

Вопрос о самосогласованности описания состояния равновесия и скоростей элементарных стадий был рассмотрен для всех ранее рассмотренных приближений в кластерном подходе [11]. Суть самосогласованности описания состоит в том, что приравнивая скорости элементарных

стадий в прямом и обратном направлениях должны получаться локальные изотермы. Естественно он возникает и в данном приближении, поэтому необходимо построить выражения скоростей элементарных стадий процессов адсорбции и десорбции в ФМ + КХП, учитывающие межчастичные взаимодействия соседей. В данном случае эти локальные уравнения заданы неявно через взвешивание с функциями θ_k (5) или (10). Чтобы удовлетворить условию самосогласованности скорости мономолекулярных ($m = 1$) адсорбции молекул на свободный узел f фрагмента, находящегося в конфигурации k , и десорбции с занятого узла f в той же конфигурации, должны быть выражены следующим образом:

$$v_{ad}(k, f) = PK_{ad}(k, f) \times \exp \left[-\beta \left(E_{ad}(k, f) - \sum_{h \in z_f(fr)} \epsilon_{fh}^* \sigma(k, h) - \sum_{h \in z_{fg}} \epsilon_{fh}^* t_{fh} \right) \right],$$

$$v_{des}(k, f) = K_{des}(k, f) \times \exp \left[-\beta \left(E_{des}(k, f) - \sum_{h \in z_f(fr)} (\epsilon_{fh}^* - \epsilon_{fh}) \sigma(k, h) - \sum_{h \in z_{fg}} (\epsilon_{fh}^* - \epsilon_{fh}) t_{fh} \right) \right],$$

где P – давление, $K_{ad}(k, f)$ и $K_{des}(k, f)$ – предэкспоненты констант скорости адсорбции и десорбции на узле f в конфигурации k , аналогично для энергий $E_{ad}(k, f)$ и $E_{des}(k, f)$ – активации процессов адсорбции и десорбции, ϵ_{fh}^* – энергия взаимодействия активированного комплекса адсорбции в узле f с соседними частицами в узлах h , $h \in z_f(fr)$ – множество соседних узлов h фрагмента центрального узла f фрагмента, $h \in z_{fg}$ – множество соседних узлов h КХП рядом с центральным узлом фрагмента f ; t_{fh} – условная вероятность нахождения частицы на узле h КХП.

Средние скорости процессов адсорбции и десорбции, отнесенных на один узел фрагмента, после усреднения по всем узлам фрагмента N_{fr} и всем его конфигурациям (θ_k – вероятности реализации конфигурации k фрагмента определены в (6)) запишутся в виде

$$v_{ad}(k, f) = \frac{1}{N_{fr}} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{k=1}^B \theta_k v_{ad}(k, f) (1 - \sigma(k, f)),$$

$$v_{des}(k, f) = \frac{1}{N_{fr}} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{k=1}^B \theta_k v_{des}(k, f) \sigma(k, f).$$

Таким же образом строятся выражения для скоростей двухузельных ($m = 2$) элементарных стадий: для скорости адсорбции имеем:

$$v_{ad}(k, f, h) = PK_{ad}(k, f, h) \times \exp \left[-\beta \left(E_{ad}(k, f, h) - \sum_{\chi \in z_f(fr)-1} \varepsilon_{f\chi}^* \sigma(k, \chi) - \sum_{\chi \in z_{fg}} \varepsilon_{f\chi}^* t_{f\chi} - \sum_{\chi \in z_h(fr)-1} \varepsilon_{h\chi}^* \sigma(k, \chi) - \sum_{\chi \in z_{hg}} \varepsilon_{h\chi}^* t_{h\chi} \right) \right]$$

(аналогично для скорости десорбции) и для их средних значений

$$v_{ad} = \frac{1}{N_{fr}} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \frac{1}{z_f} \sum_{h \in z_f} \sum_{k=1}^B \theta_k v_{ad}(k, f, h) \times (1 - \sigma(k, f))(1 - \sigma(k, h)),$$

$$v_{des} = \frac{1}{N_{fr}} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \frac{1}{z_f} \sum_{h \in z_f} \sum_{k=1}^B \theta_k v_{des}(k, f, h) \sigma(k, f) \sigma(k, h).$$

Расчет скоростей проводится на базе многочастичных функций распределений $\langle \{y_{fj}\} \rangle$, где множество узлов $\{f\}$ отражает область взаимодействия активированного комплекса и их соседей, выполняемых на основе уравнений (10). Отметим, что эти выражения отражают возможность учета в явном виде внутренних статсумм реагентов и использование многочастичных взаимодействий [11], обсужденных выше.

Приложение 2

Неоднородные системы. В качестве примеров неоднородных систем, рассмотрим функции распределений узлов разного типа: 1) ступенчатую поверхность, 2) границу граней (100)–(111), 3) упорядоченное распределение частиц на $d = 2$ и 3 решетках, и 4) переходную область границы раздела фаз. Для простоты записи используем функции распределения пар в виде d_{qp} (для данных примеров их применение эквивалентно использованию более точных кластерных функций [11, 29, 47])

Ступенчатая поверхность (100). В качестве примера линейного несовершенства рассмотрим поверхность грани (100) с моноатомной ступенью [11, 12], l – длина террасы. Будем различать узлы, примыкающие к ступени (1-й тип) и находящиеся в первом ряду террасы от ступени (2-й тип), остальные узлы являются узлами 3-го типа (без учета краев по длине ступени), $t = 3$. Узлы каждого типа занимают целый ряд, поэтому их доли характеризуются следующими значениями: $F_1 = F_2 = 1/l$, $F_3 = 1 - 2/l$.

Для узлов 1-го и 2-го типов функции d_{qp} представляют долю числа соседних узлов каждого типа к общему числу узлов: $d_{11} = d_{22} = 2/3$, $d_{13} = d_{23} = 1/3$, $d_{12} = d_{21} = 0$. Для узлов 3-го типа следует учесть различия в их расположениях: находятся

ли они рядом с узлами 1-го и 2-го типов или нет. Если узел 3-го типа принадлежит слою, соседнему с узлами 1-го или 2-го типа, то для него доля соседних узлов другого типа равна $1/4$, а так как вероятность попасть в такой слой равна величине $(l-2)^{-1}$ то $d_{31} = d_{32} = [4(l-2)]^{-1}$. Функция d_{33} одинаково определяется из прямого подсчета или балансового соотношений $\sum_{p=1}^t d_{qp} = 1$: $d_{33} = 1 - [2(l-2)]^{-1}$.

Граница граней (111) и (100). Другой пример линейного несовершенства представляет граница граней (100) и (111) [11, 12], которая влияет на свойства узлов в соседних слоях с каждой стороны. Это приводит к пяти типам узлов: 1-й – узлы на грани (111), $z_1 = 6$; 2-й – узлы грани (111) рядом с границей, $z_2 = 6$; 3-й – граничные узлы, $z_3 = 5$; 4-й – узлы грани (100) рядом с границей, $z_4 = 4$; 5-й – узлы грани (100), $z_5 = 4$. Обозначим отношения числа узлов границы к числам узлов на гранях (111) и (100) через $1/b$ и $1/l$, тогда $F_1 = (b-1)/\sigma$, $F_2 = F_3 = F_4 = 1/\sigma$, $F_5 = (l-1)/\sigma$, где $\sigma = b + l + 1$. В пределах каждого слоя все узлы имеют одинаковое окружение.

В каждом слое все узлы имеют одинаковое окружение. В слоях 2–4, как и выше, функции d_{qp} представляют отношение чисел соседних узлов разного типа к общему числу соседних узлов $d_{21} = d_{22} = d_{23} = 1/3$, $d_{32} = d_{33} = 2/5$, $d_{34} = 1/5$, $d_{44} = 1/2$, $d_{43} = d_{45} = 1/4$. Для узлов 1-го и 5-го типов следует учесть возможность нахождения рядом узлов типа 2 и 4. Узлы 1-го типа в слое 1 имеют по два соседа типа 2, т. е. вероятность равна $1/3$, а так как вероятность попасть в этот ряд, оставаясь среди узлов 3-го типа, равна $(b-1)^{-1}$, то $d_{12} = [3(b-1)]^{-1}$; аналогично подсчитывается функция $d_{54} = [4(l-1)]^{-1}$. Как и выше, несложно определить число соседних связей “11” и “55”, это дает $d_{11} = (3b-4)/(3b-3)$, $d_{55} = (4l-5)/(4l-4)$.

Упорядочение двух взаимопроникающих подрешеток. Первую подрешетку, узлы которой преимущественно заняты, обозначим через α , вторую подрешетку, узлы которой преимущественно свободны, обозначим через γ . Каждый узел α -подрешетки окружен узлами γ -подрешетки, и наоборот. Это позволяет задать упорядоченное состояние частиц с помощью введенных в [11] функций распределений узлов разного типа: $F_\alpha = F_\gamma = 1/2$, и $d_{\alpha\gamma} = d_{\gamma\alpha} = 1$. Обозначим через θ_σ ($\sigma = \alpha, \gamma$) вероятность заполнения узлов типа σ . Полная изотерма запишется как $\theta = (\theta_\alpha + \theta_\gamma)/2$, где θ_σ определяется из системы уравнений (12):

$$y = \frac{\theta_\alpha}{1 - \theta_\alpha} (1 + t_{\alpha\gamma} x)^z = \frac{\theta_\gamma}{1 - \theta_\gamma} (1 + t_{\gamma\alpha} x)^z,$$

где $x = \exp(-\beta\epsilon) - 1$, и $t_{\alpha\gamma} = \theta_{\alpha\gamma}/\theta_{\alpha}$, $\theta_{\alpha\gamma} = 2\theta_{\alpha}\theta_{\gamma}/(\delta + b)$, $\delta = 1 + x(1 - \theta_{\alpha} - \theta_{\gamma})$, $b = (\delta^2 + 4x\theta_{\alpha}\theta_{\gamma})^{1/2}$.

Плоская граница сосуществующих фаз. Граница раздела фаз представляет собой неоднородную область, которую будем описывать в виде последовательности из k монослоев [13]. В этом случае каждый монослой имеет $F_q = 1/k$, а функции d_{qp} выражаются через числа связей между узлами в слое p и слоем q для каждого монослоя z_{qp} : $d_{qp} = z_{qp}/z$, или $z = \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}$. Эта граница находится между паровой и жидкой фазами, свойства которых, в том числе и плотности сосуществующих фаз, считаются известными. Эти фазы формируют граничные условия для плотностей переходной области, которую будем моделировать ФМ + КХП. Для торцов решеточной структуры заданы химический потенциал и плотности. Через них задаются внешние поля для узлов фрагмента, все узлы в торце испытывают одинаковое влияние внешнего поля. В общем случае величина k больше размера m , который допускается ФМ для прямого расчета, поэтому нужно вводить разбиение k на ряд более коротких фрагментов и искать условия их согласования, чтобы получить общий профиль границ.

Рассмотрим узлы фрагмента вдоль длинной оси m , а узлы вдоль короткой оси $n = 2$ или 3 замкнем циклически с образованием квазицилиндрической решеточной структуры. Проиллюстрируем процедуру построения профиля на примере согласования описания длинного фрагмента ($n \times m$) и двух фрагментов ($n \times m/2$). Длинный фрагмент рассчитывается по двум граничным условиям, заданным для слоев $q = 1$ и $q = m$. Решение на профиль получается в результате итераций внутренних состояний фрагмента при жестких фиксированных граничных значениях θ_0 для жидкости и θ_{m+1} для пара, формирующих внешние поля для слоев переходной области, примыкающих к областям жидкости θ_1 и пара θ_m .

При переходе к коротким фрагментам дополнительно появляется необходимость согласования плотностей между слоями $q = m/2$ и $q = 1 + m/2$. В этом случае слой $1 + m/2$ служит внешним полем для слоя $m/2$, и наоборот слой $m/2$ служит внешним полем для слоя $1 + m/2$. Общая итерация осуществляется до получения предельного распределения профилей в двух малых фрагментах при тех же конечных значениях на границах θ_0 для жидкости и θ_{m+1} для пара в ходе поиска промежуточных плотностей для слоев $m/2$ и $1 + m/2$.

Аналогичным образом осуществляется поиск профиля при большем числе разбиения области k . Начальные приближения в данной итерационной процедуре можно брать через грубые оценки или по предварительному расчету профиля в ана-

логичной постановке для КХП. Сравнение двух профилей полного и двух меньших фрагментов при условии $\mu = \text{const}$ для внутренних узлов фрагментов в обоих случаях продемонстрирует насколько они будут отличаться между собой. Таким же путем можно рассматривать любые протяженные переходные области на границах раздела фаз через заданные плотности сосуществующих фаз, если использовать нужно число мелких фрагментов. Отметим, что здесь одновременно используются обе версии комбинации ФМ + КХП с общим виртуальным узлом для сосуществующих фаз пар–жидкость и через внешние поля в сечениях переходной области границы раздела фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киреев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 773 с.
2. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1 и 2. 1148 с.
3. *Гуришфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
4. *Onsager L.* // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
5. *Хилл Т.Л.*, Статистическая механика. Принципы и избранные приложения. М.: Изд. иностр. лит., 1960. 485 с.
6. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149, 245.
7. *Fisher M.E.* // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 278.
8. *Baxter R.J.* Exactly Solved Model in Statistical Mechanics, London: Academ. Press, 1982.
9. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. В печати.
10. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
11. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.)
12. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous solids. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017.)
13. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019.)
14. *Nicolson D., Parsonage N.G.* Computer Simulation and The Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Academ. Press, 1982.
15. Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics. Topics in Current Physics, Ed. by K. Binder, Berlin: Springer-Verlag, V. 7, 1979; V. 36, 1984.
16. Molecular dynamics simulation of statistical mechanics systems / Eds. G. Ciccotti, W.G. Hoover, Amsterdam: North – Holland, 1986. 610 p.

17. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Ю.К. Товбина. М.: Наука, 1996. 334 с.
18. *Jorgensen W.L.* Monte Carlo simulations for liquids. In *Encyclopedia of Computational Chemistry* // Schleyer P.V.R., Ed./ New York: Wiley. 1998. P. 1754.
19. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press. 2002.
20. *Kier L.B., Seybold P.G., Cheng C.-K.* Cellular Automata Modeling of Chemical Systems. Dordrecht: Springer. 2005.
21. *Evans D.J., Morriss G.P.* Statistical Mechanics of Non-equilibrium Liquids, Second Edition, Cambridge: University Press, 2008.
22. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
23. *Хониг Дж.* // Межфазная граница газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 316.
24. *Kikuchi R.* // *Phys. Rev.* 1950. V. 79. P. 718.
25. *Kikuchi R.* // *Ibid.* 1951. V. 81. P. 988.
26. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods /Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez / New York and London: Plenum Press, 1996. P. 237
27. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
28. *Товбин Ю.К.* // *Химическая физика.* 1996. Т. 15. № 2. С. 75–98.
29. *Tovbin Yu.K.* // *Langmuir.* 1997. V. 13. No. 5. P. 1979.
30. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 5. С. 870.
31. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 1. С. 123.
32. *Товбин Ю.К., Петрова Т.В., Вотяков Е.В.* // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 542.
33. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2254.
34. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2002. № 9. С. 1531.
35. *Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B.* // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 12. P. 6041.
36. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 8. С. 1472.
37. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 488.
38. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В.* // Там же. 2006. Т. 80. № 12. С. 2250.
39. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Там же. 2007. Т. 81. № 8. С. 1527.
40. *Tovbin Yu.K.* // *Progress in Surface Science.* 1990. V. 34. № 1–4. P. 1.
41. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., Macelroy J.M.D., Roche A.* // *Langmuir.* 1999. V. 15. P. 5713.
42. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
43. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. В печати.
44. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963..
45. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. [J. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Oxford Univ., Oxford, UK, 1978).]
46. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
47. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 845.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:546.666'23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНИДОВ ВИСМУТА

© 2021 г. Г. С. Гасанова^a, А. И. Агазаде^b, Д. М. Бабанлы^{b,c}, Д. Б. Тагиев^b,
Ю. А. Юсибов^a, М. Б. Бабанлы^{b,d,*}

^a Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

^b Национальная академия наук Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

^c Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Азербайджано-французский университет (UFAZ), Баку, Азербайджан

^d Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: Babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 21.05.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Методом электродвижущих сил изучены термодинамические свойства системы Bi–Se в интервале составов 50–65 ат. % Se и температур 300–450 К. Рассчитаны относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах, на основании которых получены взаимосогласованные комплексы значений стандартных свободной энергии Гиббса и энтальпии, а также стандартных энтропий для соединений Bi_2Se_3 , Bi_3Se_4 , Bi_8Se_9 , BiSe . Проведен сравнительный анализ полученных данных для Bi_2Se_3 с литературными, для других соединений термодинамические функции определены впервые.

Ключевые слова: селениды висмута, термодинамические функции, метод ЭДС, ионная жидкость

DOI: 10.31857/S0044453721050137

Селениды висмута с тетрадимитоподобной слоистой структурой являются ценными функциональными материалами. Эти соединения, особенно Bi_2Se_3 , твердые растворы, допированные фазы и композиты на его основе интенсивно изучаются как термоэлектрические материалы [1–4]. Кроме того, уникальные оптические свойства делают их перспективными для применения в широкополосной оптоэлектронике в качестве фотодетекторов [5–7]. После открытия топологических изоляторов (ТИ) [8, 9] было показано, что указанные фазы также проявляют свойства ТИ [10–15] и чрезвычайно перспективны для разнообразных приложений, начиная от спинтроники и квантовых расчетов и кончая медициной и системами безопасности [16–19].

В отличие от Bi_2Se_3 функциональные свойства соединений гомологического ряда $n\text{Bi}_2 \cdot m\text{Bi}_2\text{Se}_3$ изучены крайне недостаточно. По нашему мнению, это связано с тем, что все указанные соединения плавятся с разложением, имеют близкие температуры перитектики и очень узкие области первичной кристаллизации [20], что затрудняет получение их в гомогенном состоянии и в виде монокристаллов. Вообще, следует отметить, что различные варианты фазовой диаграммы системы Bi–Se [20–24], значительно отличаются по

числу промежуточных фаз и многие представители гомологического ряда не нашли отражение на них.

Термодинамические функции являются фундаментальными характеристиками веществ и, в совокупности с фазовыми диаграммами составляют основу синтеза и выращивания кристаллов, а также оптимизации условий разработки новых материалов на их основе [15, 25, 26]. Анализ научной литературы показывает, что из селенидов висмута только для Bi_2Se_3 определены термодинамические функции [27–38]. В ряде работ [39–41] приведены результаты моделирования и термодинамического анализа фазовой диаграммы системы Bi–Se, в частности, CALPHAD методом в приближении модели ассоциированного раствора. Однако в указанных работах соединения гомологического ряда $n\text{Bi}_2 \cdot m\text{Bi}_2\text{Se}_3$ не рассматриваются в качестве индивидуальных соединений.

В данной работе представлены результаты термодинамического исследования системы Bi–Se в области составов 50–65 ат. % Se методом электродвижущих сил (ЭДС).

Различные модификации метода ЭДС широко применяются для исследования бинарных и сложных халькогенидов металлов [42–46]. В высокотемпературных исследованиях в качестве электролита используются, как правило, эвтектические расплавы солей щелочных металлов [42,

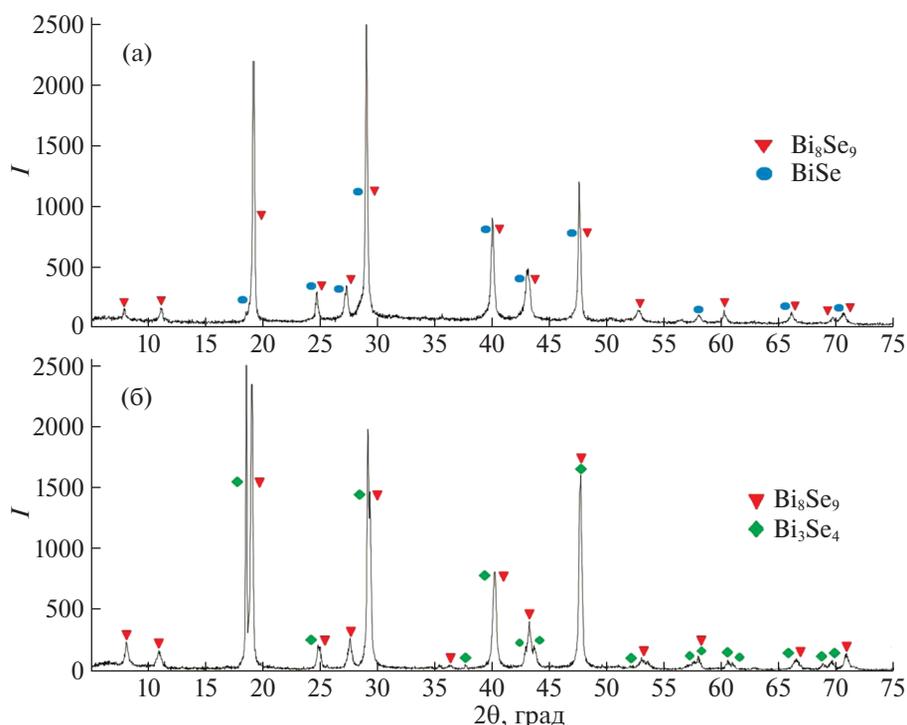
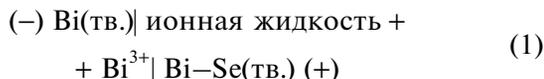


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы Bi–Se с составами 51.5 (а) и 55 ат. % Se.

43]. При исследовании сульфидов и селенидов металлов, учитывая низкоплавкость элементарных серы и селена, возникает необходимость проведения измерений при более низких температурах (в субсолидусе соответствующей системы). Для этой цели наиболее подходящими электролитами оказались глицериновые растворы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов [31, 43–45, 47–50], впервые использованные при изучении амальгамных систем [51]. Нами показано, что при таких низкотемпературных измерениях в качестве электролита могут быть использованы также ионные жидкости [52, 53].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования термодинамических свойств системы Bi–Se методом электродвижущих сил (ЭДС) были составлены концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–450 К.

В качестве левого электрода был использован элементарный висмут, а в качестве правых электродов – равновесные сплавы с составами 50–65 ат. % Se. Сплавы – правые электроды были синтезированы путем сплавления элементарных

висмута и селена высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. После сплавления образцы закаляли вбрасыванием ампул в холодную воду от 1000 К с последующим отжигом при 750 К (1000 ч) и 400 К (20 ч). Фазовые составы сплавов контролировали методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Установлено, что синтезированные сплавы соответствуют двухфазным смесям $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$, $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ и $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$. Отметим, что двухфазные области $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ и $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$ не указаны на известной фазовой диаграмме системы Bi–Se [20] и их существование показано нами впервые. На рис. 1 представлены порошковые рентгенограммы сплавов составов 51.5 и 55 ат. % Se. Как видно, дифракционные картины этих образцов соответствуют двухфазным сплавам $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$ (а) и $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ (б) соответственно. Отсутствие других фаз свидетельствует о максимальной близости состояния сплавов к равновесному.

В качестве электролита использовали ионную жидкость (формиат морфолина) с добавлением BiCl_3 . Для получения ионной жидкости использовали морфолин, муравьиную кислоту и безводный BiCl_3 , приобретенные у компании Alfa Aesar. Ионную жидкость получали в соответствии с методикой, приведенной в [54]: морфолин вливали в трехгорлую круглодонную колбу, погруженную в баню с водой со льдом и оснащенную обратным

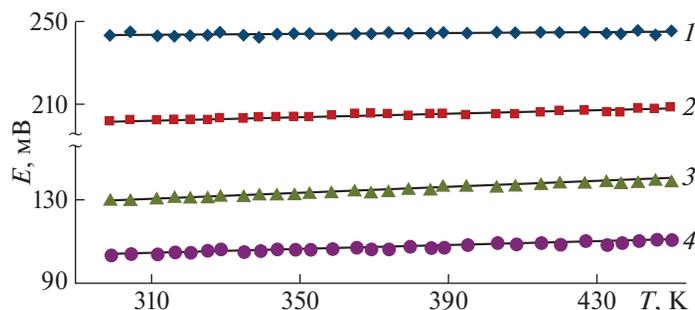


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов областей $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$ (1), $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$ (2), $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ (3) и $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$ (4).

холодильником, капельной воронкой для добавления кислоты, и термометр для контроля температуры. При интенсивном перемешивании по каплям медленно (60 мин) добавляли муравьиную кислоту. Учитывая экзотермичность этой реакции, температуру смеси поддерживали ниже 25°C , используя ледяную баню. Перемешивание продолжали в течение 4 ч. Остаточный амин или кислоту выпаривали при пониженном давлении (1–5 мм рт. ст.), а оставшуюся жидкость дополнительно сушили при 80°C при тех же условиях.

Сборка электрохимических цепей типа (1) и методика измерений ЭДС подробно описаны в [44, 52, 53].

Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдерживания электрохимической ячейки при $\sim 350\text{ K}$ в течение 40–60 ч, последующие – через каждые 3–4 ч после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые не отличались друг от друга при неоднократном измерении при данной температуре более, чем на 0.2 мВ, независимо от направления изменения температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерения показали, что ЭДС цепей типа (1) имеют постоянные значения при данной температуре в каждом из двухфазных полей $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$, $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$ и $\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$ исследуемой системы и линейно зависят от температуры (рис. 2). Это подтверждает существование двухфазных полей на фазовой диаграмме и служит основой для использования результатов для термодинамических расчетов.

Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью компьютерной программы “Microsoft Office Excel 2003” методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа $E = a + bT$. Ход расчетов для гетерогенной области $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$ приведен в табл. 1. Линейные уравнения, полученные в ходе расчетов, приведены в табл. 2 в рекомендованном в [43, 55] виде

$$E = a + bT \pm t \left[\frac{\delta_E^2}{n} + \delta_b^2(T - \bar{T})^2 \right]^{1/2}. \quad (2)$$

В уравнении (2) a и b – коэффициенты, n – это число пар значений E и T ; \bar{T} – средняя температура, К; t – критерий Стьюдента, T – температура, К, δ_E^2 и δ_b^2 – дисперсии отдельных значений ЭДС и постоянной b . Учитывая, что количество экспериментальных точек $n = 30$, то при доверительном уровне 95%, то критерий Стьюдента в данном случае $t \leq 2$.

Из полученных уравнений (табл. 2) по известным соотношениям [43]

$$\overline{\Delta G}_{\text{Bi}} = -zFE, \quad (3)$$

$$\overline{\Delta S}_{\text{Bi}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb, \quad (4)$$

$$\overline{\Delta H}_{\text{Bi}} = -zF \left[E + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa \quad (5)$$

рассчитаны парциальные молярные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия висмута в сплавах (табл. 3).

Эти парциальные молярные величины являются термодинамическими функциями следующих реакций потенциалобразования (состояние веществ – кристаллическое) [43, 44]:



Из выражений (6)–(9) по соотношениям :

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = 2\overline{\Delta Z}_{\text{Bi}}, \quad (10)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_3\text{Se}_4) = \frac{1}{3}\overline{\Delta Z}_{\text{Bi}} + \frac{4}{3}\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{Se}_3), \quad (11)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) = 1.25\overline{\Delta Z}_{\text{Bi}} + 2.25\Delta_f Z^0(\text{Bi}_3\text{Se}_4), \quad (12)$$

Таблица 1. Результаты компьютерной обработки результатов измерений ЭДС для образцов из двухфазной области $\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$ системы $\text{Bi}-\text{Se}$

T_i, K	E_i, mV	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	\bar{E}	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
299.3	201.52	-74.23	-14958.83	5510.09	202.01	-0.49	0.24
304.8	202.44	-68.73	-13913.70	4723.81	202.23	0.21	0.04
311.7	202.39	-61.83	-12513.77	3822.95	202.50	-0.11	0.01
316.2	202.87	-57.33	-11630.54	3286.73	202.68	0.19	0.04
320.6	202.82	-52.93	-10735.26	2801.58	202.85	-0.03	0.00
325.1	202.86	-48.43	-9824.51	2345.46	203.02	-0.16	0.03
328.6	202.91	-44.93	-9116.75	2018.70	203.16	-0.25	0.06
334.8	203.08	-38.73	-7865.29	1500.01	203.40	-0.32	0.10
339.2	203.94	-34.33	-7001.26	1178.55	203.58	0.36	0.13
343.5	203.96	-30.03	-6124.92	901.80	203.74	0.22	0.05
348.4	203.75	-25.13	-5120.24	631.52	203.94	-0.19	0.03
352.5	203.92	-21.03	-4288.44	442.26	204.10	-0.18	0.03
358.2	205.05	-15.33	-3143.42	235.01	204.32	0.73	0.53
364.7	205.22	-8.83	-1812.09	77.97	204.57	0.65	0.42
368.8	205.4	-4.73	-971.54	22.37	204.73	0.67	0.44
373.4	205.24	-0.13	-26.68	0.02	204.91	0.33	0.11
379.1	204.96	5.57	1141.63	31.02	205.14	-0.18	0.03
384.6	205.31	11.07	2272.78	122.54	205.35	-0.04	0.00
388.2	205.33	14.67	3012.19	215.21	205.49	-0.16	0.03
394.3	204.98	20.77	4257.43	431.39	205.73	-0.75	0.56
402.4	205.82	28.87	5942.02	833.48	206.05	-0.23	0.05
407.5	205.75	33.97	6989.33	1153.96	206.25	-0.50	0.25
414.1	206.42	40.57	8374.46	1645.92	206.51	-0.09	0.01
419.2	206.83	45.67	9445.93	2085.75	206.71	0.12	0.02
425.8	207.28	52.27	10834.53	2732.15	206.96	0.32	0.10
431.6	206.61	58.07	11997.84	3372.12	207.19	-0.58	0.34
435.5	206.66	61.97	12806.72	3840.28	207.34	-0.68	0.47
440.3	208.33	66.77	13910.19	4458.23	207.53	0.80	0.64
444.7	207.55	71.17	14771.33	5065.17	207.70	-0.15	0.02
448.8	208.36	75.27	15683.26	5665.57	207.86	0.50	0.25
(373.53)	(204.9187)						

Примечание. В скобках приведены средние значения.

Таблица 2. Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов системы $\text{Bi}-\text{Se}$ в интервале температур 300–450 К

№	Фазовая область	a	b	S_E^2	$S_b^2 \times 10^6$	\bar{T}
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$	241.08	0.0082	0.33	5.4	373.53
2	$\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$	190.31	0.0391	0.18	2.9	373.53
3	$\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$	111.08	0.0633	0.17	2.8	373.53
4	$\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$	90.19	0.0452	0.24	4.2	374.92

Таблица 3. Парциальные термодинамические функции висмута в сплавах системы Bi–Se при 298 К

Фазовая область	$-\overline{\Delta G}_{\text{Bi}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Bi}}$	$\overline{\Delta S}_{\text{Bi}}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
	кДж моль ⁻¹		
Bi ₂ Se ₃ + Se	70.50 ± 0.08	69.78 ± 0.33	2.41 ± 0.87
Bi ₃ Se ₄ + Bi ₂ Se ₃	58.46 ± 0.06	55.09 ± 0.25	11.32 ± 0.66
Bi ₈ Se ₉ + Bi ₃ Se ₄	37.61 ± 0.06	32.15 ± 0.24	18.32 ± 0.65
BiSe + Bi ₈ Se ₉	30.01 ± 0.07	26.11 ± 0.30	13.08 ± 0.79

Таблица 4. Интегральные термодинамические функции селенидов висмута

Соединение	$-\Delta_f G^0(298 \text{ К})$	$-\Delta_f H^0(298 \text{ К})$	$S^0(298 \text{ К})$	Источник, метод
	кДж моль ⁻¹		Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	
Bi ₂ Se ₃	141.0 ± 0.2	139.6 ± 0.7	245.1 ± 4.3	Наст. раб., ЭДС
	141.1 ± 1.1	142.5 ± 2.0		[31], ЭДС
	143.6 ± 0.4	145.0 ± 4.0		[32], ЭДС
	151.6 ± 2.0	153.5 ± 6.5		[33], ЭДС
		140.2 ± 0.7		[34], калориметр.
		135.5 ± 6.0		[35], калориметр.
		155.0 ± 10		[36], калориметр.
		152.5		[37], калориметр.
	142.0 ± 6.0	[38], тензиметрия		
	140.2 ± 3	240 ± 8	[27–30], рекоменд.	
Bi ₃ Se ₄	207.5 ± 0.3	204.5 ± 1.1	349.5 ± 6.1	Наст. раб., ЭДС
Bi ₈ Se ₉	513.9 ± 0.8	500.3 ± 2.9	880.2 ± 15.3	»
BiSe	60.4 ± 0.1	58.5 ± 0.4	105.6 ± 1.8	»

$$\Delta_f Z^0(\text{BiSe}) = \frac{1}{9} \overline{\Delta Z}_{\text{Bi}} + \frac{1}{9} \Delta_f Z^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) \quad (13)$$

рассчитаны стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования, а по (14)–(17)

$$S^0(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = 2\overline{\Delta S}_{\text{Bi}} + 2S^0(\text{Bi}) + 3S^0(\text{Te}), \quad (14)$$

$$S^0(\text{Bi}_3\text{Se}_4) = \frac{1}{3} \overline{\Delta S}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3} S^0(\text{Bi}) + \frac{4}{3} S^0(\text{Bi}_2\text{Se}_3), \quad (15)$$

$$S^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) = 1.25 \overline{\Delta S}_{\text{Bi}} + 1.25 S^0(\text{Bi}) + 2.25 S^0(\text{Bi}_3\text{Se}_4), \quad (16)$$

$$S^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) = \frac{1}{9} \overline{\Delta S}_{\text{Bi}} + \frac{1}{9} S^0(\text{Bi}) + \frac{1}{9} S^0(\text{Bi}_8\text{Se}_9) \quad (17)$$

стандартные энтропии селенидов висмута. Полученные данные приведены в табл. 4. При расчетах использовали данные [28] по стандартной энтропии висмута (56.7 ± 0.5 Дж моль⁻¹ К⁻¹) и селена (42.1 ± 0.2 Дж моль⁻¹ К⁻¹). Погрешности находили методом накопления ошибок.

В табл. 4, помимо результатов, полученных нами, приведены также литературные данные. Как видно, стандартные энтальпии образования Bi₂Se₃, определенные различными экспериментальными методами, находятся в соответствии в пределах погрешности. Эти данные можно объединить в 2 группы: по данным работ [33, 36, 37], $\Delta_f H^0 = -153 \pm 10$ кДж моль⁻¹, по данным же [31, 32, 34, 35, 38] и настоящей работы $\Delta_f H^0 = -140 \pm \pm 5$ кДж моль⁻¹. По нашему мнению, предпочтнее следует отдать данным последней группы, которые также рекомендуются практически всеми справочными изданиями и банками данных [27–30] (табл. 4). Значения стандартной свободной энергии Гиббса образования, определенные из данных измерений ЭДС концентрационных цепей относительно висмутового электрода в интервале температур 300–450 К ([31, 32] и наст. работа) хорошо согласуются между собой. Данные, полученные этим же методом при более высоких температурах (555–583 К) [33] на 8–10 кДж выше. Следует отметить, что расчет $\Delta_f G^0$ из значений

$\Delta_f H^0$ и S_0 , рекомендованных в фундаментальных справочниках, дает величину порядка 140 кДж, что практически совпадает с данными, полученными низкотемпературными измерениями ЭДС. Термодинамические функции соединений Bi_3Se_4 , Bi_8Se_9 и BiSe определены нами впервые.

Таким образом, измерением ЭДС концентрационных относительно висмутового электрода цепей с ионной жидкостью в качестве электролита нами изучена система $\text{Bi}-\text{Se}$ в интервале составов 50–65 ат. % Se и температур 300–450 К. Из данных измерений ЭДС рассчитаны относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах, стандартные свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования, а также стандартные энтропии соединений Bi_2Se_3 , Bi_3Se_4 , Bi_8Se_9 и BiSe . Полученные результаты для Bi_2Se_3 дополняют и уточняют имеющиеся литературные данные, а для других соединений определены впервые. Представленный нами комплекс данных характеризуется как внутренней взаимосогласованностью значений термодинамических функций для каждого соединения, так и для системы в целом.

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”, созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант EIF/QQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rowe D.M.* Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano. CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2006, 1008 p.
2. *Шевельков А.В.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3.
3. *Tumelero M.A., Martins M.B., Souza P.B. et al.* // Electrochimica Acta. 2019. V. 300. P. 357.
4. *Adam A.M., Elshafaie A., Abd El-Moez A. M. et al.* // Materials Research Express. 2018. V. 5. № 3.
5. *Adam A.M., Lilov E., Ibrahim E.M.M. et al.* // J. of Materials Processing Technology. 2019. V. 264. P. 76.
6. *Wang O., Xinghua W., Leiming W. and Yuanjiang X.* // AIP Advances. 2019. V. 9. P. 025022.
7. *Abdullahi L., Shaari A., Ahmed R., Jarkoni N.* // Physics Letters A. 2017. V. 381. № 35. P. 2993.
8. *Moore J.E.* // Nature. 2010. V. 464. P. 194.
9. *Kane C.L. and Moore J.E.* // Physics World. 2011. V. 24. P. 32.
10. *Politano A., Silkin V.M., Nechaev I.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 216802(5).
11. *Flammini R., Colonna S., Hogan C. et al.* // Nanotechnology. 2018. V. 29. № 6. P. 065704.
12. *Hogan C., Holtgrewe K., Ronci F. et al.* ACS Nano. 2019. V. 13. № 9. P. 10481.
13. *Mamedov N.T., Alizade E.H., Jahangirli Z.A. et al.* // J. of Vacuum Science and Technology B. 2019. V. 37. P. 062602(6).
14. *Politano A., Caputo M., Nappini S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 21517.
15. *Hua Wang Zh., Xuan P A Gao and Zhi-Dong Zhang* // Chinese Physics B. 2018. V. 27. № 10. P. 107901(9).
16. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z. S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703.
17. *Yonezawa S.* // Condens. Matter. 2019. V. 4. № 1. P. 2.
18. *Walsh L.A., Christopher M.S., Barton A.T. et al.* // J. Phys. Chem. 2017. P. 121.
19. *Viti L., Coquillat D., Politano A. et al.* // Nano Letters. 2016. V. 16. P. 80.
20. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed.by T.B. Massalski. ASM International, Materials Park. Ohio. 1990. V. 3. 3589 p.
21. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов, Т. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.
22. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International. 2010. 855 p.
23. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Р.П. Лякишева М.: Машиностроение. Т. 1. 1996. 992 с.; Т. 2. 1997. 1024 с. Т. 3. 2001. 872 с.
24. *Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
25. *Воронин Г.Ф., Герасимов Я.И.* Роль химической термодинамики в развитии полупроводникового материаловедения. В кн.: Термодинамика и полупроводниковое материаловедение. М.: МИЭТ. 1980. С. 3.
26. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. № 13. P. 1649.
27. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition. VCH. 2008.
28. База данных термических констант веществ. Электронная версия / Под ред. В.С. Юнгмана, 2006 г. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.
29. *Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J.* Materials Thermochemistry. Pergamon Press. 1993. 350 p.
30. *Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочник. Т. 6. М.: Металлургия, 1974. 312 с.
31. *Васильев В.П., Сомов А.П., Никольская А.В., Герасимов Я.И.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 3. С. 675.
32. *Sidorko V.R., Goncharuk L.V. & Antonenko R.V.* // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2008. V. 47. P. 234.
33. *Мелех Б.Т., Семенович С.А.* // Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 8. С. 1346.
34. *Howlett B.W., Misra S., Bever M.B.* // Trans. Metall. Soc. AIME. 1964. 230. № 10. P. 1367.
35. *Столярова Т.А., Гаврлов Н.М., Некрасов И.Я.* // Геохимия. 1990. Т. 9. № 9. С. 1368.

36. Bros H., Castanet R., Kehiaian H.V. // High Temp. High Pressures. 1976. V. 8. № 3. P. 271.
37. Андреева Л.А., Кудрявцев А.А. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1965. Т. 49. С. 25.
38. Бончева-Младенова З., Пашилкин А.С., Новоселова А.В. // Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 7. С. 1027.
39. Yang C., Yajun L., Maoyou Ch. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 617. P. 423.
40. Антипов А.В., Рудный Е.Б., Доброхотова Ж.В. // Неорган. материалы. 2001. Т. 7. С. 126.
41. Глазов В.М., Павлова Л.М., Гаев В.С. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 4. С. 1079.
42. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Металлургиздат, 1957. С. 179.
43. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем ИЦК. М.: Академкнига, 2003. 334 с.
44. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку, ЭЛМ. 2011. 306 с.
45. Vassiliev V., Gong W. Electrochemical Cells – New Advances in Fundamental Researches and Applications. Ed. Yan Shao, IntechOpen, 2012. P. 71–102.
46. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. / Electromotive Force and Measurement in Several Systems. Ed. S. Kara. Intechweb. Org. 2011. P. 57.
47. Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Гасанлы Т.М. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1684. <https://doi.org/10.1134/S0036024418110158>
48. Бабанлы Д.М., Велиева Г.М., Имамалиева С.З. // Там же. 2017. V. 91. № 7. С. 1098–1101. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070044>
49. Jafarov Y.I., Ismaylova S.A., Aliev Z.S. // CALPHAD. 2016. V. 55. P. 231–237.
50. Бабанлы Д.М., Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б. // Неорган. материалы. 2017. V. 53. № 5. С. 524.
51. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш. // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8. № 11. С. 2556.
52. Aliev Z.S., Musayeva S.S., Imamaliyeva S.Z. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. № 2. P. 1115.
53. Imamaliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al. // Thermochim. Acta. 2019. V. 679. P. 178319 (6).
54. Brigouleix C., Anouti M., Jacquemin J. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 5. P. 1757.
55. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2974.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:546.6'24

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФАЗ В СИСТЕМЕ Tm–Te

© 2021 г. С. З. Имамалиева^{a,*}, И. Ф. Мехдиева^a, В. А. Гасымов^a, Д. М. Бабанлы^{a,b},
Д. Б. Тагиев^a, М. Б. Бабанлы^{a,c}

^a Национальная академия наук Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

^b Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Азербайджано-французский университет (UFAZ), Баку, Азербайджан

^c Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: samira9597a@gmail.com

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

После доработки 20.07.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Представлены результаты исследования твердофазных равновесий в системе Tm–Te и термодинамических свойств теллуридов тулия методами электродвижущих сил и рентгенофазового анализа. На основании экспериментальных данных установлено, что в системе образуются соединения Tm–Te, Tm₂Te₃ и TmTe₃. Из данных измерений ЭДС концентрационных цепей относительно электродов TmTe и Tm в интервале температур 300–450 К впервые определены парциальные термодинамические функции TmTe и Tm в сплавах, на основании которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии промежуточных соединений.

Ключевые слова: теллуриды тулия, метод ЭДС, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453721050149

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) относятся к числу перспективных функциональных материалов, широко используемых в аэрокосмических системах и компонентах, мощных радиочастотных источниках, высокопроизводительных твердотельных инфракрасных лазерах, жестких дисках компьютеров, постоянных магнитах для высокоэффективных электродвигателей и т.д. [1–3]. Среди них халькогениды РЗЭ, обладающие высокой термостойкостью, устойчивостью к резким изменениям условий окружающей среды, уникальными магнитными, оптическими и термоэлектрическими свойствами занимают особое положение [4–13].

Разработка и оптимизация методов направленного синтеза новых фаз основывается на данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах и термодинамическим свойствам промежуточных фаз [14–18].

Фазовые диаграммы большинства бинарных систем типа Ln–Te изучены подробно и представлены в ряде монографий и справочников [2, 4, 19, 20]. Система Tm–Te изучена в работах [2, 4, 21–23], однако диаграмма состояния до сих пор не построена. Согласно [4], тулий с теллуrom образует три соединения: TmTe, Tm₂Te₃ и TmTe₃. По своей кристаллической симметрии эти соедине-

ния аналогичны, соответственно, NaCl, Sc₂S₃ и NdTe₃ [4].

В [21] подтверждено существование вышеуказанных теллуридов тулия. Однако состав TmTe₃ представлен как Tm₂Te₅. Кроме того, по данным [21] при температурах выше ~750 К соединения TmTe и Tm₂Te₃ образуют непрерывный ряд твердых растворов, которые распадаются с понижением температуры и ниже ~500 К составы сосуществующих фаз отвечают стехиометрии TmTe и Tm₂Te₃. В [23] сообщается о соединении TmTe₂, которое получено лишь при условии высоких давлений и температур.

Нами не обнаружены какие-либо экспериментальные данные по термодинамическим свойствам теллуридов тулия. В справочнике [24] приведены оценочные данные по стандартной энthalпии образования и энтропии TmTe и Tm₂Te₃. В недавно опубликованных работах [25, 26] термодинамические функции образования и энтропия соединения Tm₂Te₃ оценены методом тетрадного эффекта.

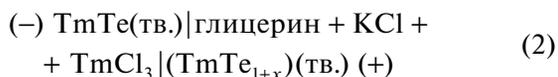
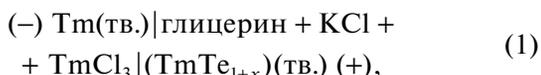
В данной работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий в системе Tm–Te и термодинамических свойств теллуридов тулия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований были синтезированы сплавы системы Tm–Te с составами >50 ат. % Te (каждый массой 0.5 г). Синтез проводили прямым взаимодействием элементарных тулия (CAS № 7440-30-4, Alfa Aesar) и теллура (13494-80-9, Alfa Aesar) в эвакуированных (10^{-2} Па) кварцевых ампулах. С целью предотвращения взаимодействия тулия со стенками кварцевых ампул синтез сплавов проводили в графитизированных ампулах. Графитизирование ампул проводили термическим разложением толуола.

После выдерживания ампул при 1000 К в течение 24 ч сплавы были перетерты в порошок, тщательно перемешены, запрессованы в таблетки и отожжены при 800 К (сплавы составов 50–75 ат. % Te) или 700 К (сплавы составов >75 ат. % Te) в течение 1000 ч. Затем сплавы охлаждали в режиме выключенной печи и образцы исследовали методом РФА (дифрактометр Bruker D8, $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -излучение), результаты которого подтвердили существование соединений TmTe, Tm_2Te_3 и TmTe_3 . В качестве примера на рис. 1 приведены порошковые рентгенограммы сплавов с составами 55, 70 и 90 ат. % Te. Как видно, все эти образцы двухфазны и состоят из двухфазных смесей соединений TmTe + Tm_2Te_3 , Tm_2Te_3 + TmTe_3 и TmTe_3 + Te соответственно. При этом необходимо отметить, что на дифрактограмме сплава 70 ат. % Te (рис. 1б) отсутствуют линии отражения, которые можно было бы отнести к соединениям Tm_2Te_5 и TmTe_2 , указанным в работах [21, 22]. Это подтверждает данные [23] о существовании TmTe₂ только при высоких давлениях и указывает на отсутствие в равновесных сплавах соединения состава Tm_2Te_5 , которое, возможно, является метастабильной фазой.

Для изучения термодинамических свойств тройных фаз системы Tm–Te методом ЭДС нами были составлены концентрационные цепи типа:



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–450 К.

В качестве левого электрода в цепях типа (1) использовали тулий, а в цепях типа (2) – монотеллурид тулия с незначительным избытком теллура (состав $\text{TmTe}_{1.01}$). Синтезированные равновесные сплавы с различными составами из двухфазных областей TmTe + Tm_2Te_3 (50.3 и 55 ат. % Te), Tm_2Te_3 + TmTe_3 (61 и 70 ат. % Te) и TmTe_3 + Te (77 и 90 ат. % Te) использовали в качестве правых

электродов. Образец состава 50.3 ат. % Te ($\text{TmTe}_{1.01}$) использован в цепях типа (1) как правый электрод и при этом получены воспроизводимые результаты.

Тулиевый электрод готовили путем закрепления металлического тулия на молибденовую проволоку (токоотвод), а все другие – запрессованием соответствующих порошковых сплавов на токоотводы в виде цилиндрических таблеток диаметром ~7 мм и толщиной 3–4 мм.

В обеих электрохимических цепях электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением небольшого (0.1%) количества TmCl_3 . Учитывая условие недопустимости присутствия влаги и кислорода в электролите, были использованы безводные, химически чистые соли KCl и TmCl_3 , а глицерин тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре ~450 К.

Ранее метод ЭДС с глицериновым электролитом был успешно использован для термодинамического исследования ряда бинарных и тройных халькогенидных систем [26–35]. Методики приготовления электродов и электролита, а также сборки электрохимической ячейки подробно описаны в [36]. Измерения ЭДС проводили с помощью высокоомного цифрового вольтметра Keithley Model 193. Температуру в электрохимической цепи измеряли хромель–алюмелевыми термопарами и ртутным термометром с точностью 0.5 К. Хромель–алюмелевую термопару заранее калибровали в интервале температур 300–510 К. В качестве эталонов использовали элементарные галлий (302.9 К), серу (386 К), индий (429.7 К) и олово (505 К).

Первые равновесные значения ЭДС цепей получены после выдерживания ячейки при ~400 К в течение 40–60 ч, последующие – через каждые 3–4 ч после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые не отличались друг от друга при неоднократном измерении при данной температуре более, чем на 0.2 мВ, независимо от направления изменения температуры. Для контроля обратимости цепей, в течение эксперимента ЭДС каждого образца измеряли 2–3 раза при двух выборочных постоянных температурах. При расчетах были использованы их среднеарифметические значения (табл. 1).

Цепи типа (1) привели к воспроизводимым результатам для обоих электрод-сплавов из гетерогенной области TmTe + Tm_2Te_3 . Для фазовых областей Tm_2Te_3 + TmTe_3 и TmTe_3 + Te значения ЭДС (порядка 1200–1350 мВ) имели относительно более высокий численный разброс. Поэтому цепи (1) нами использованы только для изучения сплавов из области TmTe + Tm_2Te_3 . Для двух других фазовых областей были использованы цепи типа (2), которые привели к получению воспроиз-

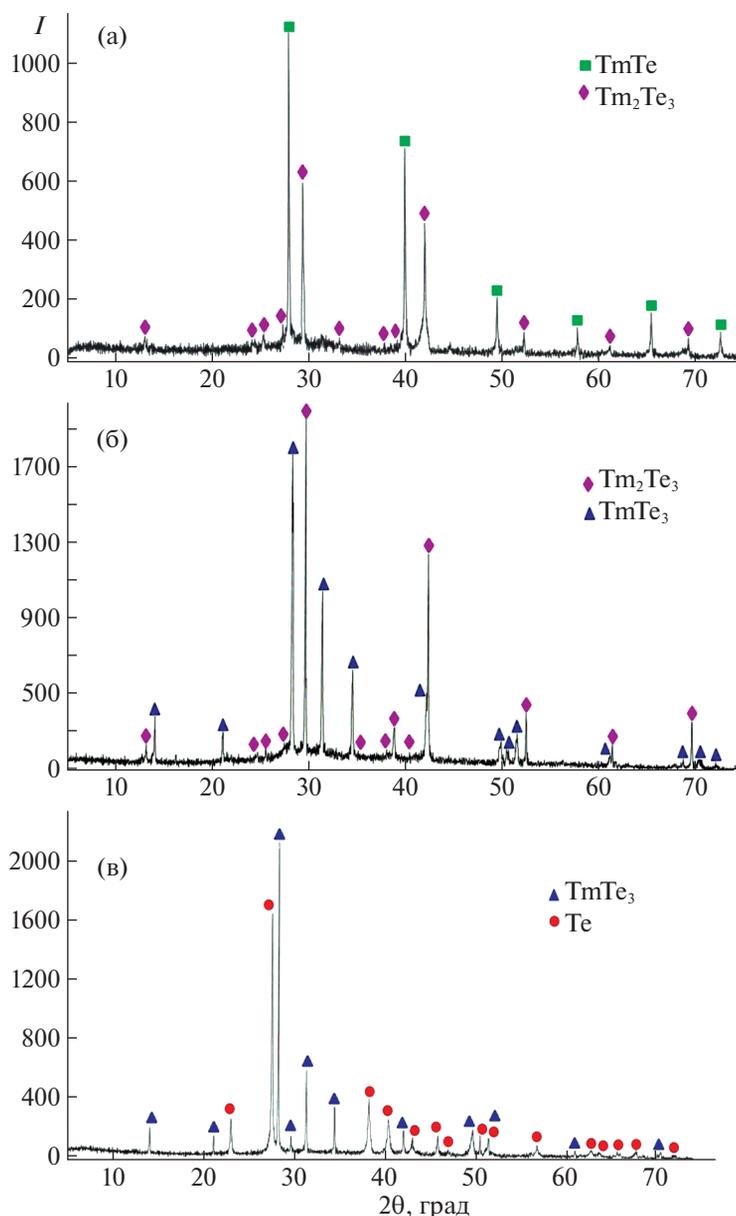


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов составов 55 (а), 70 (б) и 90 ат. %Те (в) системы Тм–Те.

изводимых данных. Из каждой гетерогенной области было исследовано по два сплава. Данные измерений ЭДС для обоих сплавов из одной гетерогенной области совпадали с точностью 0.5 мВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные температурные зависимости ЭДС для всех изученных сплавов системы Тм–Те являются линейными (рис. 2), что дает возможность их обработки методом наименьших квадратов. Расчеты проводили с помощью компьютерной программы “Microsoft Office Excel 2003”. Исходные экспериментальные данные (пары

температуры и ЭДС) для сплавов из всех трех гетерогенных областей приведены в табл. 1. Полученные линейные уравнения представлены в табл. 2 в виде

$$E = a + bT \pm t \left[\frac{S_E^2}{n} + \frac{S_E^2 (T - \bar{T})^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

рекомендованном [37]. В уравнении (3) n – число пар экспериментальных измерений E , мВ и T , К; S_E – дисперсии отдельных измерений ЭДС, мВ; \bar{T} – средняя температура; t – критерий Стьюдента. Учитывая, что число экспериментальных точек

Таблица 1. Первичные экспериментальные данные для образцов из областей $\text{Te} + \text{TmTe}_3$, $\text{Tm}_2\text{Te}_3 + \text{TmTe}_3$ и $\text{TmTe} + \text{Tm}_2\text{Te}_3$ системы $\text{Tm}-\text{Te}$

$\text{Te} + \text{TmTe}_3$		$\text{Tm}_2\text{Te}_3 + \text{TmTe}_3$		$\text{TmTe} + \text{Tm}_2\text{Te}_3$	
Цепь типа (1)		Цепь типа (1)		Цепь типа (2)	
T_i , К	E_i , мВ	T_i , К	E_i , мВ	T_i , К	E_i , мВ
301.3	441.01	301.3	337.04	301.3	902.22
304.4	442.11	304.4	338.52	304.7	901.33
307.7	441.12	307.7	337.24	307.2	900.45
312.9	442.03	312.9	338.62	311.3	900.78
319.3	443.15	319.3	336.66	319.2	900.34
323.4	441.45	323.4	338.51	322.4	902.23
329.5	442.04	329.5	337.98	328.5	901.45
334.9	443.41	334.9	338.92	334.9	901.45
340.6	444.52	340.6	336.76	339.6	900.23
348.2	443.93	348.2	337.39	345.2	900.12
354.4	443.02	354.4	338.66	353.1	900.26
358.4	444.83	358.4	337.02	358.2	897.89
364.9	443.34	364.9	338.84	365.9	896.95
371.3	444.89	371.3	339.05	371.3	896.53
380.2	444.52	380.2	336.62	379.2	898.26
385.5	446.44	385.5	338.02	385.5	897.45
389.1	443.93	389.1	338.63	389.1	896.67
394.9	444.78	394.9	337.24	393.9	895.45
403.6	446.97	403.6	338.75	403.6	893.45
406.5	445.29	406.5	337.06	406.2	893.78
411.2	445.67	411.2	338.02	411.2	895.67
415.5	447.02	415.5	338.99	413.5	894.23
419.2	447.32	419.2	339.59	419.2	892.58
422.9	447.89	422.9	337.09	420.8	892.78
423.2	446.28	423.2	337.69	422.2	894.23
429.3	447.77	429.3	338.62	427.3	892.78
434.4	446.59	434.4	337.09	432.4	894.01
438.6	447.25	438.6	338.91	437.6	891.36
445.8	447.29	445.8	337.69	445.8	892.83
449.7	448.8	449.7	338.6	449.7	891.23

$n = 30$, а доверительный уровень равен 95%, критерий Стьюдента $t \leq 2$.

Из полученных уравнений (табл. 2) по соотношениям [27, 28]:

$$\Delta \bar{G}_i = -zFE, \tag{4}$$

$$\Delta \bar{S}_i = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb, \tag{5}$$

$$\Delta \bar{H}_i = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa \tag{6}$$

вычислены парциальные молярные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия TmTe в двухфазных сплавах $\text{Tm}_2\text{Te}_3 + \text{TmTe}_3$, $\text{TmTe}_3 + \text{Te}$ (табл. 3) и тулия в сплавах $\text{TmTe} + \text{Tm}_2\text{Te}_3$ (табл. 4).

Нетрудно показать, что величины, приведенные в табл. 3 представляют собой разность соответствующих парциальных молярных функции тулия для правого и левого электродов цепей типа (2). Например,

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{\text{TmTe}}(\text{TmTe}_{1+x}) &= \\ &= \Delta \bar{G}_{\text{Tm}}(\text{TmTe}_{1+x}) - \Delta \bar{G}_{\text{Tm}}(\text{TmTe}). \end{aligned} \tag{7}$$

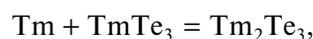
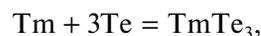
Тогда

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{\text{Tm}}(\text{TmTe}_{1+x}) &= \\ &= \Delta \bar{G}_{\text{TmTe}}(\text{TmTe}_{1+x}) + \Delta \bar{G}_{\text{Tm}}(\text{TmTe}). \end{aligned} \tag{8}$$

Парциальные молярные функции тулия в сплавах TmTe_{1+x} рассчитаны по соотношению (8) и представлены в табл. 4.

Данные табл. 3 и 4 совместно с результатами РФА позволяют установить характер твердофазных равновесий в системе $\text{Tm}-\text{Te}$. Как видно из рис. 3, при постоянной температуре значения парциальной свободной энергии Гиббса тулия (или TmTe) постоянны в пределах каждой из двухфазных областей $\text{TmTe}_3 + \text{Te}$, $\text{Tm}_2\text{Te}_3 + \text{TmTe}_3$ и $\text{TmTe} + \text{Tm}_2\text{Te}_3$ и скачкообразно меняются на их границах раздела.

Существование указанных двухфазных областей показывает, что парциальные молярные функции тулия в них являются термодинамическими характеристиками следующих реакций потенциалобразования (состояние веществ – кристаллическое):



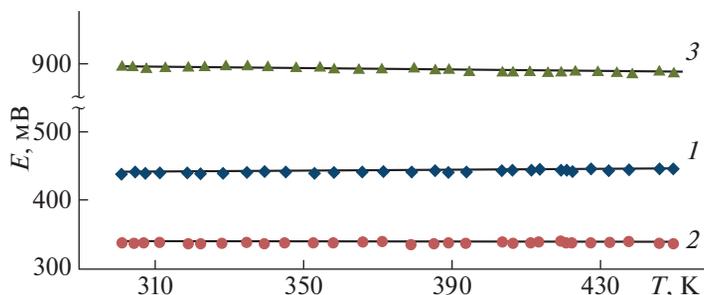


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) и (2) для сплавов из областей $\text{TmTe}_3 + \text{Te}$ (1), $\text{Tm}_2\text{Te}_3 + \text{TmTe}_3$ (2) и $\text{TmTe} + \text{Tm}_2\text{Te}_3$ (3) системы $\text{Tm}-\text{Te}$.

Из этих уравнений реакций следует, что стандартные термодинамические функции образования теллуридов тулия могут быть строго вычислены по соотношениям

$$\Delta Z^0(\text{TmTe}_3) = \Delta \bar{Z}_{\text{Tm}},$$

$$\Delta Z^0(\text{Tm}_2\text{Te}_3) = \Delta \bar{Z}_{\text{Tm}} + \Delta Z^0(\text{TmTe}_3),$$

$$\Delta Z^0(\text{TmTe}) = \frac{1}{3}\Delta \bar{Z}_{\text{Tm}} + \frac{1}{3}\Delta Z^0(\text{Tm}_2\text{Te}_3),$$

где $Z \equiv G, H$, а стандартные энтропии по

$$S^0(\text{TmTe}_3) = [\Delta \bar{S}_{\text{Tm}} + S^0(\text{Tm})] + 3S^0(\text{Te}),$$

$$S^0(\text{Tm}_2\text{Te}_3) = [\Delta \bar{S}_{\text{Tm}} + S^0(\text{Tm})] + S^0(\text{TmTe}_3),$$

$$S^0(\text{TmTe}) = \frac{1}{3}[\Delta \bar{S}_{\text{Tm}} + S^0(\text{Tm})] + \frac{1}{3}S^0(\text{Tm}_2\text{Te}_3).$$

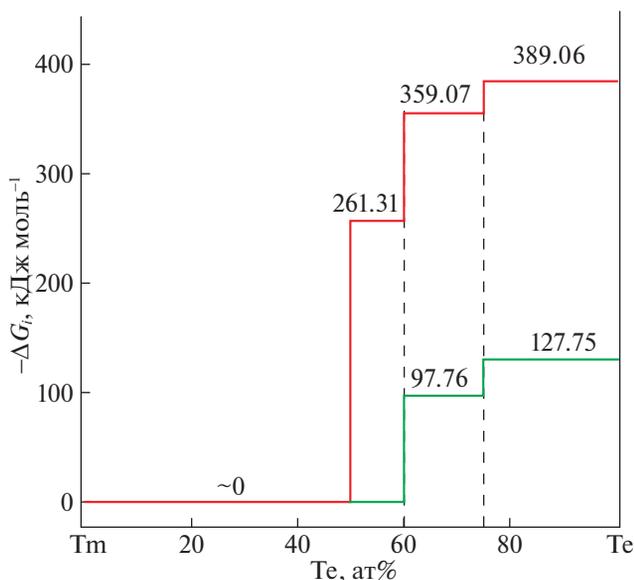


Рис. 3. Зависимости парциальной свободной энергии Tm (линия зеленого цвета, 1) и TmTe (линия красного цвета, 2) от состава в сплавах системы $\text{Tm}-\text{Te}$ при 298 К по данным табл. 3 и 4.

При расчете стандартных энтропий соединений помимо собственных экспериментальных данных (табл. 4) использованы литературные данные [38] по стандартным энтропиям элементарных тулия (74.01 ± 0.21) и теллура (49.50 ± 0.21). Полученные результаты представлены в табл. 5. Погрешности находили методом накопления ошибок.

В табл. 5 представлены также оценочные данные для соединений TmTe , Tm_2Te_3 , приведенные в [24, 26].

Таким образом, представлены результаты комплексного исследования твердофазных равновесий в системе $\text{Tm}-\text{Te}$ и термодинамических свойств теллуридов тулия методами ЭДС и РФА. На основании экспериментальных данных установлено, что в системе образуются соединения TmTe , Tm_2Te_3 и TmTe_3 . Существование соединений составов Tm_2Te_5 и TmTe_2 , указанных в литературе, не подтверждено. Из данных измерений ЭДС концентрационных цепей типов (1) и (2) в интервале температур 300–450 К впервые определены парциальные термодинамические функции TmTe и Tm в сплавах. С учетом существующих в системе равновесных фазовых областей $\text{TmTe}_3 + \text{Te}$, $\text{Tm}_2\text{Te}_3 + \text{TmTe}_3$ и $\text{TmTe} + \text{Tm}_2\text{Te}_3$ составлены уравнения потенциалобразующих реакций для соединений TmTe , Tm_2Te_3 и TmTe_3 , на основании которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии промежуточных соединений.

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”, созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра

Таблица 2. Уравнения температурной зависимости ЭДС цепей типа (1)* и (2) в интервале 300–450 К

Фазовая область	a	b	S_E^2	S_b^2	\bar{T}
TmTe ₃ + Te	428.02	0.0446	0.65	1.02×10^{-5}	376.7
Tm ₂ Te ₃ + TmTe ₃	336.78	0.0032	0.74	1.20×10^{-5}	376.7
*TmTe + Tm ₂ Te ₃	924.56	-0.0731	1.11	1.74×10^{-5}	377.4

Таблица 3. Парциальные термодинамические функции TmTe в сплавах TmTe_{1+x} при 298 К

Фазовая область	$-\Delta\bar{G}_{\text{TmTe}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{TmTe}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{TmTe}}$
	кДж/моль		Дж/(моль К)
TmTe ₃ + Te	127.75 ± 0.17	123.90 ± 0.70	12.91 ± 1.85
Tm ₂ Te ₃ + TmTe ₃	97.76 ± 0.18	97.49 ± 0.75	0.93 ± 1.98

Таблица 4. Парциальные термодинамические функции тулия в сплавах Tm–Te при 298 К

Фазовая область	$-\Delta\bar{G}_{\text{Tm}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Tm}}$	$-\Delta\bar{S}_{\text{Tm}}$
	кДж/моль		Дж/(моль К)
TmTe ₃ + Te	389.06 ± 0.39	391.52 ± 1.62	8.25 ± 4.27
Tm ₂ Te ₃ + TmTe ₃	359.07 ± 0.40	365.11 ± 1.67	20.23 ± 4.40
TmTe + Tm ₂ Te ₃	261.31 ± 0.22	267.62 ± 0.92	21.16 ± 2.42

Таблица 5. Стандартные интегральные термодинамические функции теллуридов тулия

Соединение	$-\Delta_f G^0(298 \text{ К})$	$-\Delta_f H^0(298 \text{ К})$	$S^0(298 \text{ К})$
	кДж/моль		Дж/(моль К)
TmTe ₃	389.1 ± 0.4	391.5 ± 1.6	214.3 ± 5.1
Tm ₂ Te ₃	748.1 ± 0.8	756.6 ± 3.3	268.1 ± 9.7
		816 [24]	253 [24]
	774 [26]	785 [26]	255.5 [26]
TmTe	336.5 ± 0.4	341.4 ± 1.5	107.0 ± 1.4
		313 ± 63 [24]	97 ± 10 [24]

Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jha A.R. Rare Earth Materials: Properties and Applications, CRC Press, United States, 2014. 365 p.
2. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983. 272 с.
3. Balaram V. // Geoscience Frontiers. 2019. V. 10. № 4. P. 1285.
4. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 260 с.
5. Елисеев А.А. Хальколантанаты редких элементов. М.: Наука, 1989. 287 с.
6. Y, Sc, La-Lu, Gmelin Handbock of Inorganic Chemistry, in: Hartmut Bergmann (Ed.), Rare Earth Elements, 8th Edition, Springer-Verlag Heidelberg GmbH, Berlin, 1987. 363 p.
7. Flahaut J. Sulfides, Selenides and Tellurides, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Chap.31. V. 4. Gschneidner K.A., Eyring L. Eds. Elsevier 1979. P. 1–88.
8. Huang H., Zhu J-J. // Analyst. 2019. V. 144. P. 6789. <https://doi.org/10.1039/C9AN01562K>

9. *Muthuselvam I.P., Nehru R., Babu K.R. et al.* // J. Physics: Condensed Matter. 2019. V. 31. № 28. P. 285802. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab1570>
10. *Saint-Paul M., Monceau P.* // Advances in Condensed Matter Physics. 2019. V. 4. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2019/2138264>
11. *Cheikh D., Hogan B.E., Vo T. et al.* // Joule. 2018. V. 2. P. 698. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.013>
12. *Patil S.J., Lokhande A.C., Lee D.W. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 490. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.020>
13. *Zhou X.Z., Zhng K.H.L., Xiog J. et al.* // Nanotechnology. 2016. V. 27. № 19. P. 192001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/19/192001>
14. *Tomashyk V. N.* Multinary Alloys Based on III-V Semiconductors. 2018. CRC Press. 262 p.
15. *Андреев О.В., Бамбуров В.Г., Моница Л.Н. и др.* Фазовые равновесия в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов. Екатеринбург: РИО УРО РАН, 2015. 312 с.
16. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. № 13. P. 1649. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
17. *Imataliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., and Babanly M.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1703. <https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
18. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
19. *Massalski T.B.* Binary alloys phase diagrams, second edition. ASM International, Materials park. Ohio. 1990. V. 2. P. 3589
20. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Лякишева Р.П., т. 1, 2. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.; 1997. 1024 с.
21. *Елисеев А.А., Зинченко К.А., Землянухина В.М., Нгуень Ч.Т.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 10. С. 2603.
22. *Pardo M.P., Flahaut J.* // Bull. Soc. Chim. France. 1968. № 10. P. 3658.
23. *Cannon J.F., Hall H.T.* // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 1639.
24. *Mills K. C.* Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides, and Tellurides, Butterworth, London, 1974. 854 p.
25. *Vassiliev V.P., Lysenko V.A. Gaune-Escard M.* // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91. № 6. P. 879 <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0717>
26. *Vassiliev V.P., Lysenko V.A.* // Electrochimica Acta. 2016. V. 222. P. 1770. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.075>
27. *Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем ИЦК. "Академкнига", 2003. 334 с.
28. *Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А.* Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку. ЭИМ. 2011. 306 с.
29. *Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Гасанлы Т.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1684. <https://doi.org/10.1134/S0036024418110158>
30. *Babanly D.M., Mashadiyeva L.F., Babanly M.B.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 5. P. 519. <https://doi.org/10.1134/S002016851705003X>
31. *Aliev Z.S., Musayeva S.S., Babanly M.B.* // Phase equilibria and diffusion, 2017. V. 38. Issue 6. P. 887.
32. *Бабанлы Д.М., Велиева Г.М., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 91. № 7. С. 1098. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070044>
33. *Babanly D.M., Mashadiyeva L.F., Babanly M.B.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 5. P. 519. <https://doi.org/10.1134/S002016851705003X>
34. *Babanly D.M., Huseynov G.M., Aliev Z.S. et al.* // Advances in Materials Science and Engineering. 2017. Article ID 5370289, 9 p.
35. *Воронин М.В., Осадчий Е.Г.* // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 446.
36. *Imataliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al.* // Thermochimica Acta. 2019. V. 679. P. 178319. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>
37. *Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2974.
38. База данных термических констант веществ. Электронная версия под ред. В.С. Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.476.4:544.412.3:544.15

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПИЛЛОВЕРА ВОДОРОДА НА ОКСИДНЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРАХ

© 2021 г. А. К. Дадаян^{a,*}, Ю. А. Борисов^b, Ю. А. Золотарев^a, Н. Ф. Мясоедов^a

^a Российская академия наук Институт молекулярной генетики, Москва, Россия

^b Российская академия наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

*e-mail: dak.img.ras@gmail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 20.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

С использованием DFT-расчетов исследован спилловер водорода по неорганическому оксидному носителю. Квантово-химические расчеты модельных каталитических центров строения $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ и $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ проведены методом функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G* с полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний. Рассчитаны геометрические параметры соединений, электронные характеристики, распределение электронной плотности, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний. Оптимизация геометрического строения молекул и расчет частот нормальных колебаний выполнены при использовании атомных базисов 6-31G*. Определена величина энергии активации переноса водорода для этих комплексов. Установлено, что наличие дополнительного положительного заряда на каталитическом центре $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ приводит к резкому снижению энергии активации переноса водорода, величина которой составляет 13.92 ккал/моль. Показано, что образование комплекса воды с каталитическим центром $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ приводит к дальнейшему снижению энергии активации переноса водорода до 5.45 ккал/моль, в согласии с экспериментальными значениями энергии активации спилловер-водорода на оксиде алюминия. Механизм реакции переноса водорода в комплексе адсорбированной воды с заряженным каталитическим центром $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ адекватно отражает механизм спилловера водорода по неорганическому оксидному носителю.

Ключевые слова: спилловер водорода, оксидный носитель, энергия активации переноса водорода, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044453721050095

В гетерогенном катализе спилловером называют транспорт активных частиц, сорбированных или образованных на одной фазе, на другую фазу, которая в данных условиях не сорбирует или не образует эти частицы. Водородные атомы, связанные с поверхностными атомами платиновых металлов, могут мигрировать на неорганический носитель, такой как оксид алюминия, силикагель, сульфат бария и углерод. Такие активированные атомы получили название спилловер-водорода (СВ) [1]. Несмотря на то, что процессы, протекающие с участием СВ, известны в течение многих лет, до настоящего времени нет общепринятого мнения о природе СВ. Согласно различным гипотезам, водород мигрирует либо в форме сольватированного протона, либо в виде протон-электронной пары, либо в виде атомарного водорода. Интерес к СВ связан, в частности, с тем, что он значительно повышает количество адсорбированного водорода на пористых углеродных носи-

телях [2, 3]. Показано, что миграция СВ на полупроводниковый неорганический носитель сопровождается протонированием TiO_2 и переносом электрона в зону проводимости [4–6]. С использованием DFT-расчетов спилловера водорода по поверхности невосстанавливаемого оксида металла было показано, что атомарный водород не может мигрировать в кристаллическую решетку, а также для атомов водорода невозможно объяснить наблюдаемую способность к гидрированию адсорбированных молекул [7]. С использованием модели СВ на графитовой поверхности было установлено, что перенос водорода в виде протона происходит с энергией активации, близкой к экспериментально наблюдаемой, а перенос в виде атома термодинамически невыгоден [8]. Применяя теорию переходного состояния, авторы [9, 10] попытались описать высокой реакционной способностью СВ и его миграцию через газовую фазу.

Дейтерирование поверхностных гидроксильных групп в Al_2O_3 , SiO_2 и цеолитах широко используется как модельная реакция для исследования спилловера дейтерия, потому что этот процесс легко контролируется методом ИК-спектроскопии. Для H–D-обмена на цеолитах была показана корреляция между кислотностью OH- и OD-групп и реакционной способностью, что может свидетельствовать о ионной природе СВ [11]. В пользу того, что СВ переносится на неорганический носитель в виде положительно заряженной частицы, свидетельствует образование отрицательного заряда на металле платиновой группы [12, 13]. Процессы, основанные на СВ, ускоряются в присутствии воды, что может быть связано с диффузией СВ в виде сольватированного протона [14, 15]. В пользу того, что СВ представляет собой частицу, несущую положительный заряд, свидетельствует то, что гомогенное магнитное поле, будучи направленным перпендикулярно направлению спилловера водорода, замедляет его диффузию по поверхности [16]. Под действием СВ происходит изменение селективности оксидных катализаторов в реакции гидроизомеризации и гидрокрекинга за счет возникновения новых кислотных центров бренстедовского типа [14, 17, 18].

Перемещение протона по поверхности, содержащей связанную воду и гидроксильные группы, может происходить по эстафетному механизму [19]. В транспорте СВ могут принимать участие адсорбированные на поверхности молекулы воды; получающиеся при этом кислотные центры могут вступать в реакцию изотопного обмена. На новых кислотных центрах, возникших под действием СВ, происходит реакция высокотемпературного твердофазного каталитического изотопного обмена (ВТКИО), которая демонстрирует высокую эффективность для синтеза меченных тритием биологически активных соединений [20].

Уже давно каталитические процессы с участием СВ прочно вошли в промышленное использование, однако механизм реакций, происходящих на образующихся при этом сильных кислотных центрах, все еще недостаточно изучен. Подходом к решению этой задачи можно рассматривать DFT квантово-химическое моделирование диффузии активированного водорода по поверхности оксидных катализаторов. Цель данной работы — DFT квантово-химическое исследование явления спилловера водорода на оксидных носителях.

Ранее при рассмотрении реакций без растворителя в качестве модели кислотного каталитического центра был исследован комплекс HAlCl_4 . С использованием этого соединения были изучены механизмы реакции каталитического алкилирования адамантана [21] и реакции изотопного обмена водорода в циклопролилглицине [22].

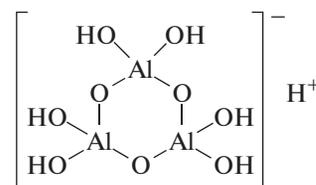
Можно предположить, что некоторым подобием рассмотренного кислотного каталитического центра HAlCl_4 может быть соединение $\text{HAl}(\text{OH})_4$ и более сложные модели кластеров оксида алюминия [23].

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Проведены квантово-химические расчеты изученных систем методом функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G* с полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний. Рассчитаны геометрические параметры соединений, электронные характеристики, распределение электронной плотности, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний. Оптимизация геометрического строения молекул и расчет частот нормальных колебаний проведены с использованием атомных базисов 6-31G*. Все расчеты с полной оптимизацией геометрии молекул и расчетом частот нормальных колебаний проведены по программе GAUSSIAN-09 [24] под операционной системой LINUX. DFT B3LYP представляет собой сочетание метода Хартри–Фока и теории функционала плотности с применением градиентно-скорректированного функционального ряда Бекке с тремя параметрами (B3) [25, 26] и корреляционного функционального ряда Ли–Янга (LYP) [27]. Для каждой молекулы было оптимизировано геометрическое расположение атомов с использованием аналитических методов расчета. Данными расчета частот нормальных колебаний с использованием вторых производных было подтверждено, что точки стационарности, определенные при оптимизации геометрии, являются минимумами энергии. Выполнены расчеты фрагментов потенциальной поверхности реакций. Переходные состояния реакций рассчитывались методами синхронного транзита QST2 и QST3 [28, 29]. Для установления соответствия полученных переходных состояний предполагаемой реакции использован метод IRC [30].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе рассмотрен каталитический центр, состоящий из кластера трех атомов алюминия состава $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$, который формально выглядит как следующая кислота:



Заметим, что в такой модели каждый атом алюминия находится в центре тетраэдра и окру-

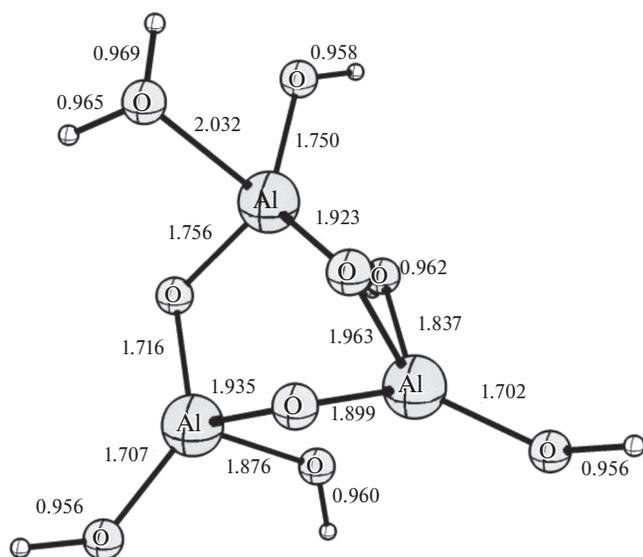


Рис. 1. Строение модельного каталитического центра (незаряженного) $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$.

жен четырьмя атомами кислорода. С помощью расчетов DFT B3LYP/6-31G* получены данные о строении электронейтрального модельного каталитического центра $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ (рис. 1). На этом же рисунке показаны длины связей в комплексе. Для каталитического центра $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ были выполнены квантово-химические расчеты переходного состояния реакции обмена водорода между соседними гидроксильными группами. Также была рассчитана энергия активации такого переноса водорода, которая превышает 30 ккал/моль. Таким образом, для переноса водорода между соседними гидроксильными группами на таком кластере имеется энергетический запрет. По своим возможностям к осуществлению реакции переноса водорода кластер $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ ближе всего к неактивированному СВ оксиду алюминия.

На рис. 2 показано строение заряженного модельного каталитического центра $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$, который образовался после присоединения протона к каталитическому центру $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$. Для этого каталитического центра были выполнены DFT квантово-химические расчеты переходного состояния реакции обмена водорода между соседними гидроксильными группами и рассчитаны энергии активации. Энергия активации такого переноса водорода составляет 13.92 ккал/моль. Рассчитанная величина энергии активации превышает экспериментальную энергию активации СВ, которая составляет ~5 ккал/моль [19]. Таким образом, на основании расчета методом DFT B3LYP/6-31G*, сделан вывод о том, что механизм реакции переноса водорода на положительно заряженном каталитиче-

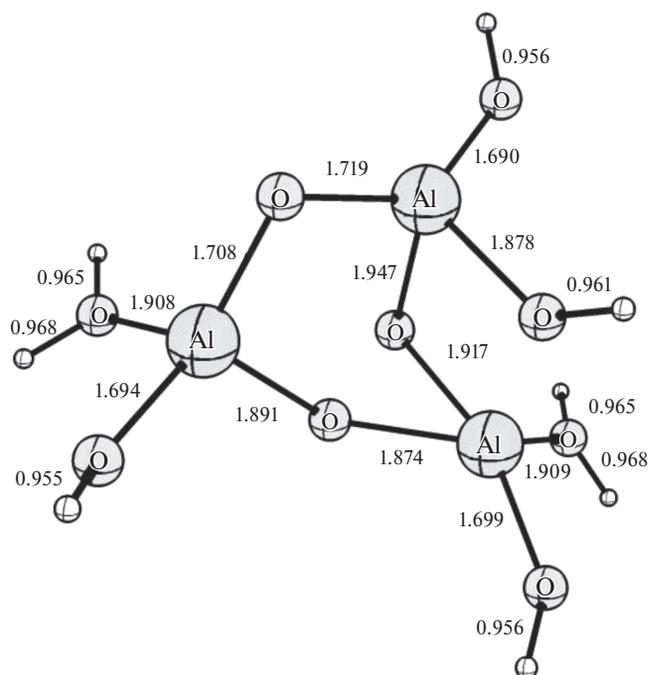


Рис. 2. Строение заряженного модельного каталитического центра $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$.

ском центре, представленном кластером $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$, наиболее полно отражает механизм переноса активированного водорода при спиллере водорода по неорганическому оксидному носителю. Сравнение результатов DFT квантово-химических расчетов на заряженном каталитическом центре $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ и на центре, не несущем дополнительного заряда, $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ позволяет сделать вывод о том, что наличие положительного заряда на кислотном центре значительно облегчает осуществление реакции переноса водорода между соседними гидроксильными группами.

Известно, что многие каталитические реакции, происходящие с участием СВ, значительно ускоряются в присутствии следовых количеств воды [14, 15]. Для установления влияния адсорбированной воды на параметры переноса водорода в реализации спиллера водорода был проанализирован перенос водорода в комплексе адсорбированной воды с заряженным каталитическим центром $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ (рис. 3). Для этого комплекса были выполнены DFT квантово-химические расчеты переходного состояния реакции обмена водорода между водородом адсорбированной воды и кислородом соседней гидроксильной группы каталитического центра (рис. 4). Также была рассчитана энергия активации такого переноса водорода, которая составляет 5.45 ккал/моль, что весьма близко к экспериментально найденной величине энергии активации

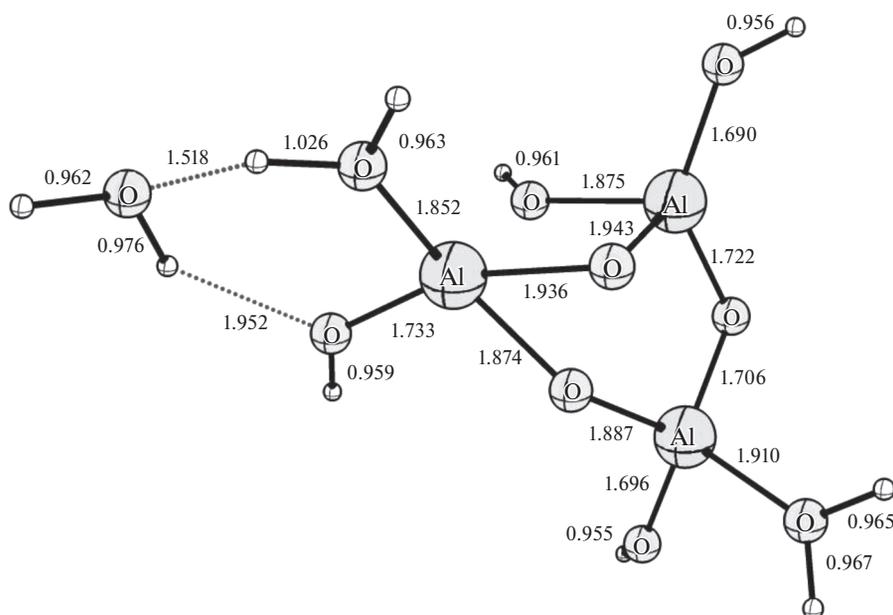


Рис. 3. Строение заряженного модельного каталитического центра $\text{NH}^+(\text{-Al-O-})_3(\text{OH})_6$ с адсорбированной молекулой воды (модель спилловера водорода).

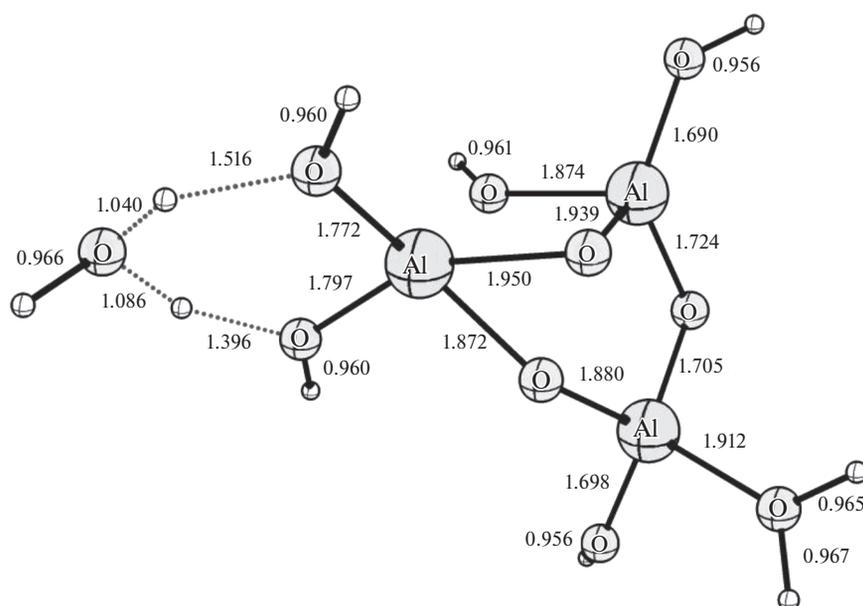


Рис. 4. Строение переходного состояния спилловера водорода на заряженном модельном каталитическом центре $\text{NH}^+(\text{-Al-O-})_3(\text{OH})_6$ с адсорбированной молекулой воды (модель спилловера водорода).

СВ по поверхности оксида алюминия [19]. На основании DFT квантово-химических расчетов реакции переноса водорода в исследованных модельных кислотных комплексах, образованных кластером оксида алюминия, сделан вывод о том, что механизм переноса водорода в комплексе ад-

сорбированной воды с заряженным каталитическим центром $\text{NH}^+(\text{-Al-O-})_3(\text{OH})_6$ корректно моделирует спилlover водорода по неорганическому оксидному носителю. Таким образом, спилlover водорода служит переносом положительно заряженных частиц, который сопровож-

дается образованием на поверхности носителя новых сильных кислотных центров бренstedовского типа.

Данная работа поддержана Программой фундаментальных исследований президиума РАН, “Молекулярная и клеточная биология и постгеномные технологии”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Conner W.C., Falconer J.L.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 759.
2. *Lachawiec A.J., Yang R.T.* // J. Phys. Chem. C. 2009, 113, 13933–13939.
3. *Cabria I., López M.J., Fraile S., Alonso J.A.* // Ibid. 2012. V. 116. P. 21179.
4. *Panayotov D.A., Burrows S.P., Yates J.T., Morris J.R.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 22400.
5. *Parambath V.B., Nagar R., Sethupathi K., Ramaprabhu S.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 15679.
6. *Conradie J., Gracia J., Niemantsverdriet J.W.* // Ibid. 2012. V. 116. P. 25362.
7. *Prins R., Palfi V.K., Reiher M.* // Ibid. 2012. V. 116. P. 14274.
8. *Борисов Ю.А., Золотарев Ю.А., Ласкателев Е.В., Мясоедов Н.Ф.* Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 407.
9. *Ahmed F., Alam Md.K., Suzuki Ai, Koyama M. et al.* J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 15676.
10. *Psofogiannakis G.M., Froudakis G.E.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 4047.
11. *Roland U., Salzer R., Stolle S.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1994. V. 84. P. 1231.
12. *Gutsze A., Roland U., Karger H.G.* // Ibid. 1997. V. 112. P. 417.
13. *Holmberg M., Lundström I.* // J. Appl. Surf. Sci. 1996. V. 93. P. 67.
14. *Roessner F., Roland U., Braunschweig T.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 1536.
15. *Stoica M., Caldararu M., Capritza A., Ionescu N.I.* // J. React. Kinet. Catal. Lett. 1996. V. 57. P. 81.
16. *Roland U., Winkler H., Bauch H., Steinberg K.-H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3921.
17. *Yang M., Nakamura I., Fujiimoto K.* // J. Applied Catal., General. 1996. V. 144. P. 221.
18. *Stumbo A.M., Grande P., Delmon B.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1997. V. 112. P. 211.
19. *Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 449.
20. *Zolotarev Yu.A., Dadayan A.K., Borisov Yu.A., Kozik V.S.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 5425.
21. *Bagrii E.I., Borisov Yu.A., Kolbanovskii Yu.A., Maksimov A.L.* // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59. № 1. P. 56.
22. *Дадаян А.К., Борисов Ю.А., Бочаров Э.В.* // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 3. С. 307. *Dadayan A.K., Borisov Yu.A., Bocharov E.V., Zolotarev Yu. A. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2019. V. 484. № 1. P. 15.
23. *Чукин Г.Д.* Структура оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО “Принта”, 2010. 288 с.
24. Gaussian 09W, Version 7.0, Copyright 1995 -09 Gaussian, Inc.
25. *Parr R.G., Yang Y.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford Univ. Press, 1989.
26. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
27. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
28. *Gonzalez C., Schlegel H.B.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 14. P. 5523.
29. *Schlegel H.B., Robb M.A.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. № 1. P. 43.
30. *Schlegel H.B.* Geometry optimization on potential energy surfaces, in Modern electronic structure theory, Ed. by *D.R. Yarkony Singapore:World Scientific Publishing, 1995.*

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 542.973:541.183;546.831;621-128.284;543.424

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ В НАНЕСЕННЫХ
ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

© 2021 г. О. П. Ткаченко^а, Р. А. Газаров^б, Л. М. Кустов^{а,с,*}

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

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

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

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

Поступила в редакцию 24.05.2020 г.

После доработки 29.05.2020 г.

Принята к публикации 29.05.2020 г.

Влияние окислительно-восстановительных обработок на состояние платины в системах $K_xH_{4-x}[SiW_{11}PtO_{39}]/ZrO_2-Al_2O_3$ и $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + K_xH_{4-x}[SiW_{11}PtO_{39}]/ZrO_2-Al_2O_3$ изучено методом DRIFTS с использованием CO в качестве тест-молекулы. Установлено, что в исходном прокаленном при 400°C нанесенном образце Pt-гетерополисоединения (ГПС) платина находится в состояниях Pt²⁺ и Pt⁺, а в исходном прокаленном при 400°C нанесенном смешанном образце Pt-ГПС + Ni-ГПС платина находится в состоянии Pt²⁺ и Pt⁰. Сравнением двух образцов показано, что смешивание Pt-ГПС с Ni-ГПС приводит к повышению термоустойчивости первого в редокс-циклах при 300°C.

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

DOI: 10.31857/S0044453721050289

Нанесенные катализаторы на основе гетерополисоединений (ГПС) с *d*-металлами во внутренней координационной сфере – эффективные катализаторы реакций кислотного и окислительно-восстановительного типов [1–7]. В кислотном катализе, в основном, используются соли гетерополикислот. Наиболее распространенными и значительными для катализа являются ГПС, относящиеся к 12-му ряду структуры Кеггина. Эти структуры сохраняются в процессах замещения гетероатомов внешней сферы, гидратации–дегидратации, растворения и в мягких редокс-условиях.

Цель данной работы – исследование состояния платины в нанесенных ГПС-системах и их термической стабильности в редокс-циклах. Окислительно-восстановительные обработки проводили *in-situ* при 300°C в статических условиях. Состояние платины изучали методом ИК-спектроскопии в диффузно рассеянном свете с использованием CO в качестве молекулы зонда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET “Protege” 460, оснащенный разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения [8], в интервале 6000–400 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹. Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. В качестве стандарта использовали порошок CaF₂. Изучены шесть образцов катализаторов фракции 0.25 мм. Перед измерением спектров образцы подвергали обработке в вакууме при температуре 400°C в течение 2 ч (скорость нагрева 5К/мин) для удаления физически адсорбированной воды. В качестве молекулы-теста на электронное состояние компонентов использовали монооксид углерода. Адсорбцию проводили при комнатной температуре и равновесном давлении CO (15 мм Hg). Интенсивность полос поглощения выражали в единицах Кубелки–Мунка. Сбор

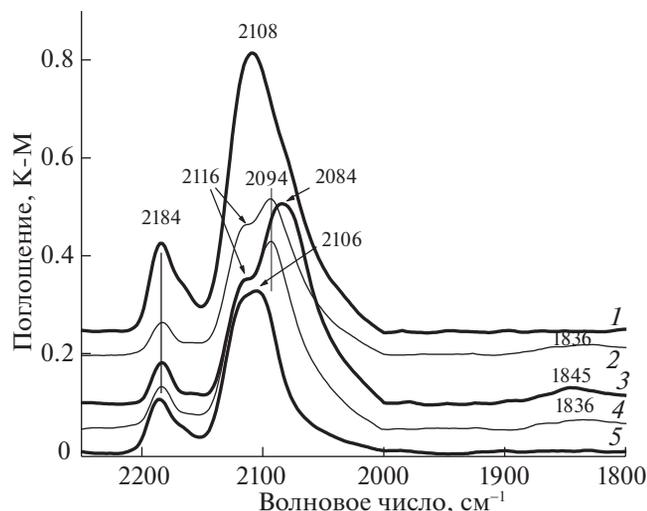


Рис. 1. ИК-спектры СО на образце I: 1 – окисленном *ex-situ*, 400°C; 2 – восстановленном *in-situ*, 300°C; 3 – реокисленном *in-situ*, 300°C; 4 – ревосстановленном *in-situ*, 300°C; 5 – реокисленном *in-situ*, 300°C.

и обработку данных проводили с помощью программы OMNIC. Спектры адсорбированного СО представляли в виде разности между записанными после и до адсорбции молекулы-теста.

Смешанные гетерополисоединения (ГПС) со структурой Кеггина, содержащие гетероатомы Pt, занимающие положение атома вольфрама в одном из фрагментов W_3O_{13} [9], готовили по стандартной методике [10]. Нанесенные образцы готовили пропиткой двойного оксида $ZrO_2-Al_2O_3$ водными растворами ГПС соединений [11]. Содержание Pt в нанесенных образцах ГПС составляло 1 мас. %. Приготовленные нанесенные ГПС высушивали и прокаливали при 400°C в токе воздуха.

В работе изучены два образца нанесенных калийных солей Pt–ГПС: образец I – $K_xH_{4-x}[SiW_{11}PtO_{39}]/ZrO_2-Al_2O_3$ (во внутренней координационной сфере гетерополианиона (ГПА) находится платина) и II – $K_xH_{6-x}[SiW_{11}NiO_{39}] + K_xH_{4-x}[SiW_{11}PtO_{39}]/ZrO_2-Al_2O_3$, содержащий два ГПС, в одном из которых во внутренней координационной сфере находится гетероатом никеля, а во втором – платины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены ИК-спектры диффузного отражения образца I, зарегистрированные в присутствии монооксида углерода после различных обработок. Видно, что в спектре прокаленного при 400°C образца наблюдаются две полосы: широкая с центром при 2108 cm^{-1} и узкая при 2184 cm^{-1} . Восстановление в H_2 при 300°C приводит к расщеплению широкой полосы на две с

максимумами при 2116 и 2094 cm^{-1} и появлению слабой полосы около 1836 cm^{-1} . В результате последующего реокисления при 300°C в спектре наблюдаются полосы при 2116 и 2084 cm^{-1} , а также хорошо заметная полоса при 1845 cm^{-1} . После следующего ревосстановления в спектре наблюдаются полосы при 2116, 2094 и 1836 cm^{-1} . Заключительное реокисление приводит к появлению в спектре полосы при 2106 cm^{-1} . Полоса при 2184 cm^{-1} не изменяет своего положения при всех обработках.

Полоса при 2184 cm^{-1} принадлежат линейным комплексам СО с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) носителя, координационно ненасыщенными катионами Al^{3+} и/или Zr^{4+} [12, 13]. Полоса при 2116 cm^{-1} принадлежит валентному колебанию связи $C\equiv O$ в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на катионах Pt^{2+} , полосы при 2108 и 2106 cm^{-1} – на катионах Pt^+ , в то время как полосы при 2094 и 2084 cm^{-1} – на частицах металлической платины разного размера или окружения. Полосы при 1836–1845 cm^{-1} принадлежат мостиковой форме адсорбции СО на Pt^0 [12–16]. Эти полосы наблюдаются в спектрах образца I в цикле восстановление–окисление–восстановление. В спектрах исходного прокаленного образца и образца после заключительного окисления мостиковые формы адсорбции СО отсутствуют.

На рис. 2 представлены ИК-спектры в процессе адсорбции–десорбции СО на образце I в последовательных редокс-циклах. Видно, что в ИК-спектрах СО образца I, независимо от предварительных обработок, при десорбции СО в вакууме первыми исчезают линейные карбонилы на координационно ненасыщенных катионах, в том числе и катионах платины, и мостиковые карбонилы на металлических частицах платины. Повышение температуры десорбции СО до 150°C в спектре исходного прокаленного образца (рис. 2а) наблюдается сдвиг полосы при 2108 cm^{-1} до 2091 cm^{-1} с плечом при 2060 cm^{-1} . Дальнейшее повышение температуры десорбции до 300°C приводит к ослаблению диполь-дипольного взаимодействия между двумя соседними молекулами адсорбированного СО, в спектре остаются полосы от синглетонов при 2082 и 2040 cm^{-1} , принадлежащие линейным монокарбонилам на частицах металлической Pt разной дисперсности. Восстановление исходного прокаленного образца приводит к появлению в спектре (рис. 2б) полосы при 1836 cm^{-1} , принадлежащей мостиковой форме адсорбции СО на кластерах металлической платины. Ступенчатое повышение температуры десорбции СО на первично восстановленном образце приводит к увеличению частоты колебаний первого синглетона до 2096 cm^{-1} (широкая поло-

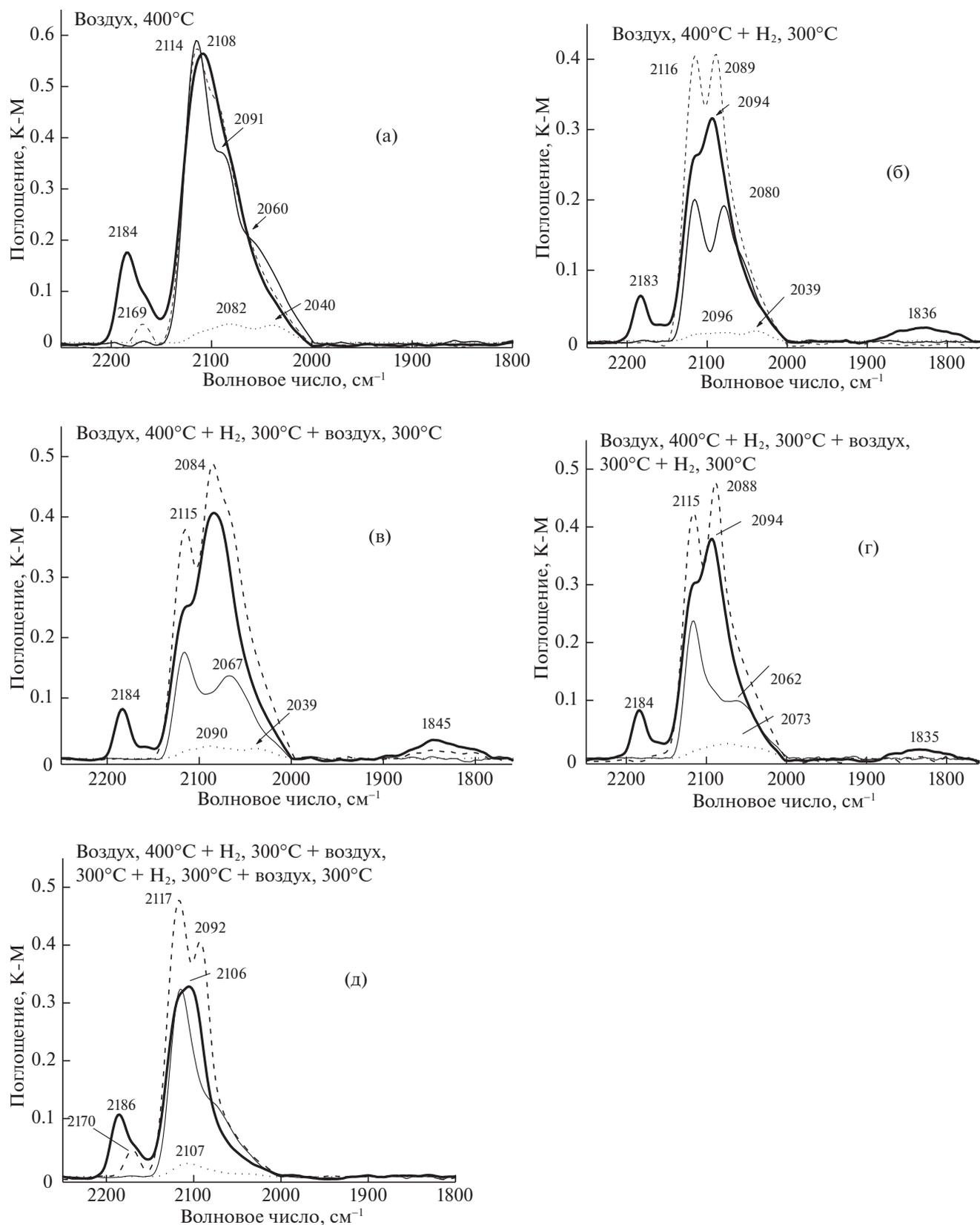


Рис. 2. DRIFT-спектры адсорбции–десорбции CO после различных обработок на образце I: жирная линия – адсорбция CO, 20°C, 15 мм Hg; тире, тонкая линия и точки – десорбция в вакуум 30 мин при 20, 150 и 300°C соответственно.

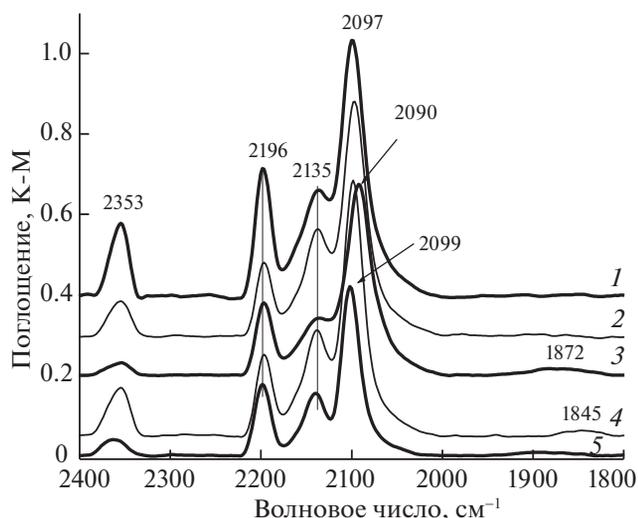


Рис. 3. ИК-спектры СО на образце II, окисленном *ex-situ*, 400°C (1); восстановленном *in situ*, 300°C (2); реокисленном *in-situ*, 300°C (3); ревосстановленном *in situ*, 300°C (4) и реокисленном *in situ*, 300°C (5).

са), положение второго синглтона остается неизменным (2039 cm^{-1}). Окисление восстановленного образца лишь слегка уменьшает размер более крупных частиц металлической платины (2090 и 2039 cm^{-1}) (рис. 2в). Последующее восстановление (рис. 2г) слегка увеличивает размер частиц металлической платины (широкая полоса с центром при $\sim 2073 \text{ cm}^{-1}$). Финальное окисление приводит к исчезновению мостиковой формы адсорбции СО, появлению в спектре после десорбции при 300°C полосы при 2107 cm^{-1} (рис. 2д), относящейся к комплексам СО с однозарядными платиновыми центрами (Pt^+-CO).

На рис. 3 приведены ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные в присутствии СО на смешанном образце II после различных обработок. Видно, что в спектре этого образца после прокаливании при 400°C наблюдаются четыре полосы: при 2353, 2196, 2135 и 2097 cm^{-1} . Восстановление в H_2 при 300°C приводит к более заметному расщеплению полос 2135 и 2097 cm^{-1} . В результате последующего реокисления при 300°C полоса при 2097 cm^{-1} сдвигается до 2090 cm^{-1} , и появляется слабая полоса при 1872 cm^{-1} . При последующем ревосстановлении в спектре не наблюдается существенных изменений, только вместо полосы при 1872 cm^{-1} появляется очень слабая полоса при 1845 cm^{-1} . Окончательное реокисление приводит к появлению в спектре полосы при 2099 cm^{-1} . Полосы при 2353, 2135 и 2198 cm^{-1} не изменяют своего положения при всех обработках.

Полоса при 2353 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в молекулах CO_2 , образу-

ющихся при окислении СО на катионах Ni^{2+} [12]. Полоса при 2196 cm^{-1} относится к линейным комплексам СО с ЛКЦ носителя [12, 13]. Полоса при 2135 cm^{-1} принадлежит валентному колебанию связи $\text{C}\equiv\text{O}$ в молекулах оксида углерода, линейно адсорбированных на катионах Pt^{2+} , а полоса 2099–2090 cm^{-1} – на металлической платине. Полосы при 1872 и 1845 cm^{-1} относятся к мостиковой форме адсорбции СО на Pt^0 [12–16].

На рис. 4 представлены ИК-спектры, зарегистрированные в процессе адсорбции-десорбции СО на образце II, подвергнутом последовательным окислительно-восстановительным обработкам. Видно, что в ИК-спектрах СО образец II, независимо от предварительных обработок, при десорбции СО в вакууме первыми исчезают полосы от адсорбированного CO_2 , линейных карбониллов на координационно ненасыщенных катионах носителя (ЛКЦ), в том числе и катионах платины, и мостиковые карбонилы на металлических частицах платины. В спектре исходного прокаленного образца (рис. 4а) после десорбции при 300°C остаются две полосы при 2135 и 2077 cm^{-1} , принадлежащие линейным монокарбонилам на катионах Pt^{2+} и частицах металлической Pt соответственно. Последующие окислительно-восстановительные обработки исходного прокаленного образца не приводят к каким-либо существенным изменениям в спектрах (рис. 4б–4д).

Таким образом, исследование ГП-соединений, содержащих гетероатомы Pt и Ni, частично замещающие W во внутренней координационной сфере ГПА, и нанесенные на $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, позволяет сделать следующие выводы.

1. В исходном прокаленном при 400°C нанесенном Pt-ГПС-образце платина находится в состояниях Pt^{2+} и Pt^+ . Обработка прокаленного образца в H_2 приводит к снижению интенсивности ИК-спектра СО, что, вероятно, связано с частичным разложением Pt-ГПС, приводящим к восстановлению платины до кластеров Pt^0 , о чем свидетельствует появление в спектре мостиковой формы адсорбции СО ($\text{Pt}-\text{CO}-\text{Pt}$). В ИК-спектрах СО после повторных обработок на воздухе и в H_2 относительная интенсивность полос от кластеров Pt^0 возрастает. Последующее окисление на воздухе приводит к диспергированию платины, о чем свидетельствует исчезновение мостиковой формы адсорбции СО.

2. В исходном прокаленном при 400°C нанесенном смешанном образце Pt-ГПС + Ni-ГПС платина находится в состоянии Pt^{2+} и Pt^0 . Существенных изменений в электронном состоянии платины в процессе редокс-цикла при 300°C не происходит. Изменяется лишь соотношение количества частиц платины в виде кластеров и ато-

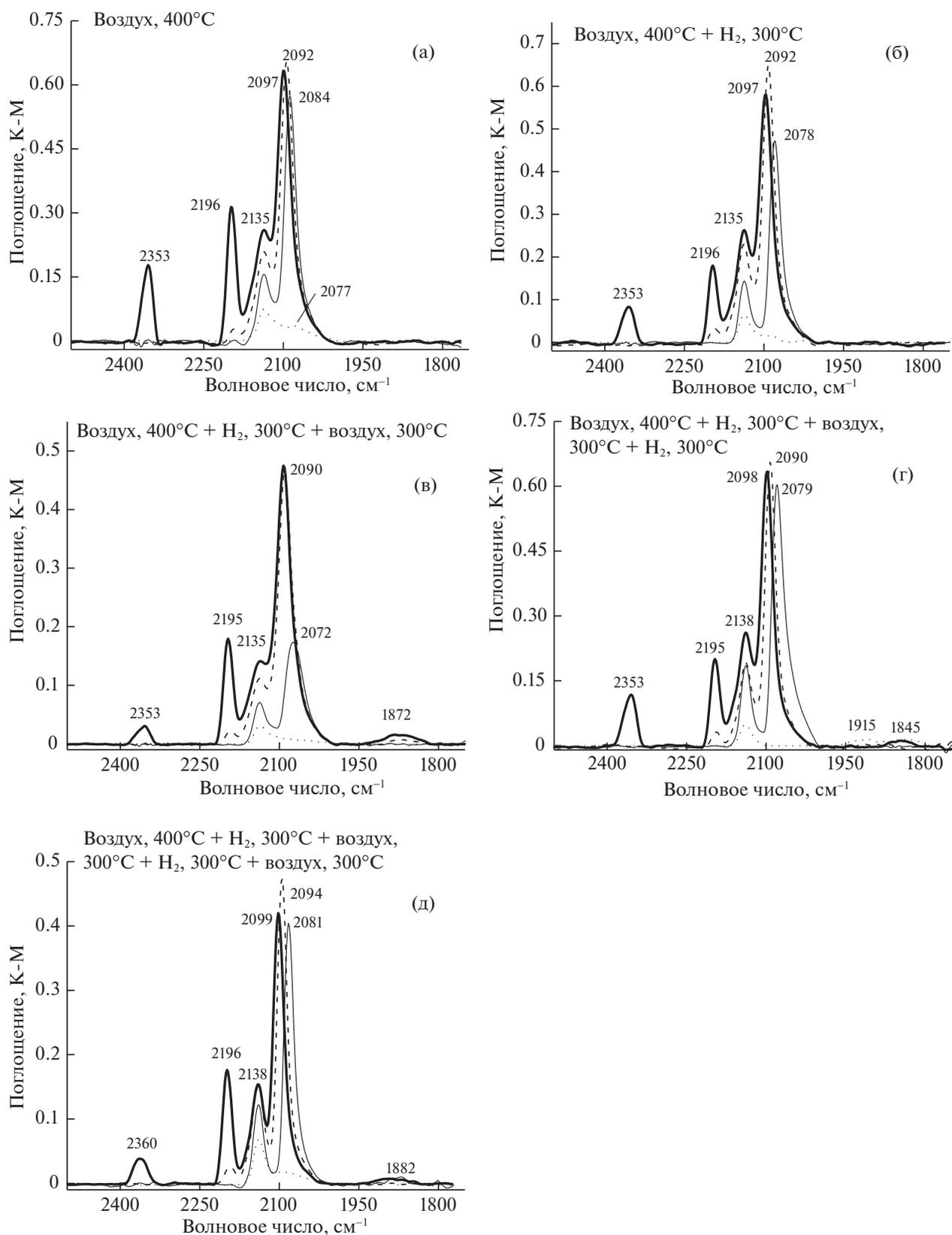


Рис. 4. DRIFT-спектры адсорбции–десорбции CO после различных обработок на образце II: жирная линия – адсорбция CO, 20°C, 15 мм Hg; тире, тонкая линия и точки – десорбция в вакуум 30 мин при 20, 150 и 300°C, соответственно.

мов, на что указывает исчезновение—появление мостиковых форм адсорбции CO.

3. Сравнение двух образцов I и II, нанесенных на один и тот же носитель, указывает на то, что смешивание Pt-ГПС с Ni-ГПС приводит к повышению термоустойчивости первого в редокс циклах при 300°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ono Y., Taguchi M., Gerile S., Suzuki S., Baba T.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1985. V. 20. P. 167.
2. *Na K., Okuhara T., Misono M.* // J. Catal. 1997. V. 170. P. 96.
3. *Misono M.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1987. V. 29. P. 269.
4. *Suzuki S., Kogai K., Ono Y.* // Chem. Lett. 1984. P. 699.
5. *Na K., Okuhara T., Misono M.* // Chem. Lett. 1993. P. 1141.
6. *Na K., Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 113.
7. *Кожевников И.В.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1417.
8. *Kustov L.M.* // Topics in Catal. 1997. V. 4. P. 131.
9. *Misono M.* // Chem. Commun. 2001. V. 13. P. 1141.
10. *Tourne C.* // Comp. Rend. Acad. Sci. Ser. C. 1968. V. 266. P. 702.
11. *Коровченко П.А., Газаров Р.А., Стахеев А.Ю., Кустов Л.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. Т. 48. С. 1261.
12. *Давыдов А.А.* // ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск, Наука, 1984; *Davydov A.A.* // Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces, Wiley Interscience Publ., 2003. 466 p.
13. *Hadjivanov K.I., Vayssilov G.N.* // Adv. Catal. 2002. V. 47. P. 307.
14. *Sheppard N., Nguyen T.T.* // in Advances in Infrared and Raman Spectroscopy. V. 5. Ch. 2 (Ed. by R.E. Hester, R.J.H. Clark. London: Heyden and Son, 1978.
15. *Bischoff H., Jaeger N.I., Schulz Ekloff G., Kubelkova L.* // J. Mol. Catal. 1993. V. 80. P. 95.
16. *Besoukhanova C., Guidot J., Barthomeuf D. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday. Trans.1. 1981. V. 77. P. 1595.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128:[546.171.5+547.235]

ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ 1,2-ДИГИДРОПИРИДАЗИН-3,6-ДИОНА
В ПРИСУТСТВИИ ИОНИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2021 г. С. А. Джумадуллаева^{а,*}, А. Б. Баяшов^а

^а *Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Республика Казахстан*

^{*}*e-mail: sveta.jumadullayeva@ayu.edu.kz*

Поступила в редакцию 24.06.2020 г.

После доработки 24.06.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Изучена каталитическая активность синтетических ионообменных смол в реакции *цис*-бутендиовой кислоты с гидразином (водная среда, температура 95°C, 2–4 ч) с образованием гетероциклического гидразида – 1,2-дигидропиридазин-3,6-диона. Установлено, что наиболее эффективными катализаторами процесса являются катиониты КУ-2-8 и КРФ-10П. На основании ИК-спектроскопических исследований предложен вероятный механизм процесса с образованием адсорбционных комплексов с участием фиксированных полимерносвязанных сульфониевых ионов и противоионов катионита.

Ключевые слова: *цис*-бутендиовая кислота, гидразин, иониты, внутримолекулярная дегидратация

DOI: 10.31857/S0044453721050101

1,2-Дигидропиридазиндионы и их производные находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов, обладающих антивирусной, кардиотонической, седативной, антибактериальной, анальгетической активностью, регуляторов роста растений, гербицидов, инсектицидов, полимерных и композиционных материалов, используются при создании флуоресцентных красок электропроводящих слоев органических светодиодах [1, 2]. Так например, 1,2-дигидропиридазин-3,6-дион является эффективным гербицидом и активным стимулятором роста растений [3]. На его основе осуществляется синтез ряда других физиологически активных веществ [4].

Синтез пиридазина и его диоксопроизводных осуществляют из 1,4-дикарбонильных соединений и гидразином по методу Пааля–Кнорра в присутствии серной кислоты или кислотной ионообменной смолы Амберлит 15 [5]. В работе [4] синтез 1,2-дигидропиридазин-3,6-диона осуществляют конденсацией 2,5-фурандиона с гидразином в ДМФА или спирте с последующей внутримолекулярной дегидратацией промежуточного моногидразида *цис*-бутендиовой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты.

Более перспективным представляется синтез гетероциклических гидразидов, осуществляемый в водной среде под действием твердых ионитных катализаторов [6]. Однако в литературе отсутствуют сведения о каталитических свойствах

ионитов в синтезе 1,2-дигидропиридазиндионов, а также о механизме реакции. Использование твердой ионообменной смолы в качестве катализатора имеет ряд преимуществ: катализатор легко отделяется от продуктов реакции, не требует нейтрализации и концентрирования, высокая селективность в отношении целевого продукта, смолу можно использовать многократно после соответствующей обработки, исключается возможность коррозии аппаратуры [7, 8].

Целью настоящей работы является изучение каталитической активности ряда синтетических ионитов в реакции *цис*-бутендиовой кислоты с водным гидразином, а также выявление оптимальных условий и механизма процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов использовали высокоосновный анионит АВ-17-8 (размер зерен 0.4–0.6 мм), слабоосновные аниониты АН-31 (0.4–2.0 мм), АН-1 (0.45–0.50 мм), сильнокислотный сульфокатионит КУ-2-8 (0.40–0.55 мм), фосфорнокислотный катионит КРФ-10П (0.5–1.0 мм), которые изготовлены АО “Олайнский химический завод Биолар” (Латвия). Иониты кондиционировали и переводили в H⁺ (ОН⁻)-форму по ме-

Таблица 1. Каталитическая активность ионитов в реакции гидразинолиза *цис*-бутендиовой кислоты (БК : ГГ : K_T : H_2O = 1 : 1.44 : 2 : 16, 95°C, 3 ч; Q – обменная емкость ионита)

Катализатор	Q , мг-экв г ⁻¹	Конверсия БК, %	Выход ДПД, %
АВ-17-8	3.7	84	41
АН-31	3.8	86	39
АН-1	3.6	87	33
КУ-2-8	4.0	93	90
КРФ-10П	3.9	92	79

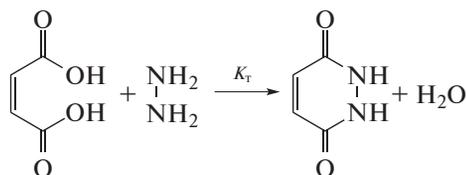
тоду [9]. Обменную емкость ионитов определяли в статических условиях по методу [10].

Опыты проводили в статической системе в термостатированном стеклянном реакторе объемом 250 см³, снабженном механической мешалкой, термометром и обратным холодильником. К водному раствору *цис*-бутендиовой кислоты добавляли гидразингидрат, воздушно-сухой ионит и перемешивали в течение 2–4 ч, нагревая на водяной бане при температуре 95°C. По истечении данного времени смесь охлаждали и отфильтровывали ионит от жидкой части. Водную фракцию упаривали досуха, сухой остаток перекристаллизовывали из абсолютного спирта. ИК-спектры исходных веществ и продукта реакции с КВг снимали на спектрометре Impact-410 фирмы “Melles Griot” (США) в области 400–4000 см⁻¹. Фотоколориметрический анализ выполнен на приборе Флюорат-02-5М (Люмэкс, Россия) [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В изученных условиях основным продуктом реакции *цис*-бутендиовой кислоты (БК) с гидра-

зингидратом (ГГ) был 1,2-дигидропиридазин-3,6-дион (ДПД)



Как видно из табл. 1, все испытанные катализаторы активны в изучаемом процессе – конверсия БК составляет 84–93%, а выход ДПД 33–90%. Наибольший выход ДПД (79–90%) при селективности конверсии БК в ДПД 94–97.8% получен на ионитах КУ-2-8 и КРФ-10П. При переходе от кислотных катионитов КУ-2-8 и КРФ-10П к основным анионитам АВ-17-8, АН-31 и АН-1 наблюдается заметное снижение активности и селективности катализаторов. Проявление каталитической активности анионитов в реакции, протекающей обычно в присутствии катализаторов кислотного характера, по-видимому, связано с модифицирующим влиянием субстрата – гидразингидрата [6]. Введение в реакционную смесь сильноосновного гидразингидрата нивелирует каталитическое действие ионитов с различными кислотно-основными свойствами.

Кроме состава и структуры на активность и селективность ионитов значительное влияние оказывают условия их использования. Как видно из табл. 2, для сульфокатионита КУ-2-8 в Н-форме в зависимости от времени контакта, соотношения реагентов и количества катализатора выход ДПД изменяется в пределах от 32 до 90%. Оптимальными условиями синтеза ДПД при 95°C являются: продолжительность опыта 3 ч, массовое соотношение реагентов БК : N_2H_4 : K_T : H_2O = 1 : 1.44 : 2 : 16.

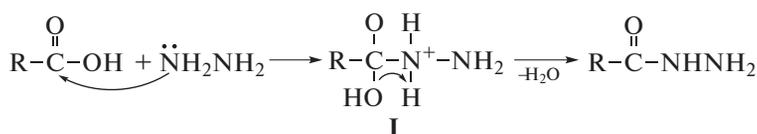
Согласно работам [1, 4] можно предположить, что реакция протекает через образование промежуточного моногидрида БК. Механизм взаимо-

Таблица 2. Синтез 1,2-дигидропиридазин-3,6-диона на катионите КУ-2-8 (Н) (95°C)

БК : ГГ : K_T : H_2O	τ , ч	Выход ДПД, %	БК : ГГ : K_T : H_2O	τ , ч	Выход ДПД, %
1 : 1.44 : 1 : 16	3.0	76	1 : 0.80 : 2 : 16	3.0	63
1 : 1.44 : 2 : 16	3.0	90	1 : 0.96 : 2 : 16	3.0	75
1 : 1.44 : 3 : 16	3.0	61	1 : 1.60 : 2 : 16	3.0	78
1 : 1.44 : 4 : 16	3.0	56	1 : 1.44 : 2 : 8	3.0	60
1 : 1.44 : 2 : 16	2.0	32	1 : 1.44 : 2 : 10	3.0	68
1 : 1.44 : 2 : 16	2.5	80	1 : 1.44 : 2 : 12	3.0	74
1 : 1.44 : 2 : 16	4.0	85	1 : 1.44 : 2 : 20	3.0	89

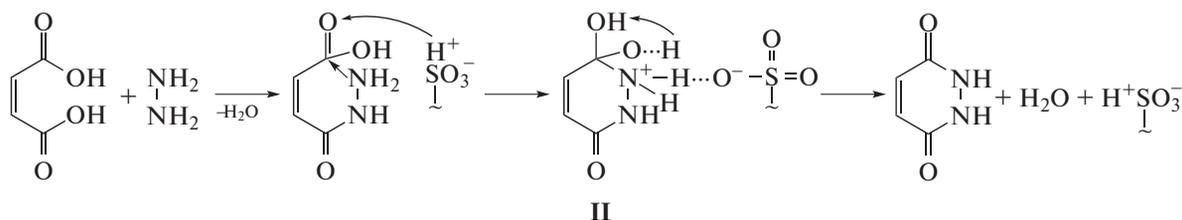
действия *цис*-бутендиовой кислоты с гидразином включает в себя присоединение нуклеофила (NH_2NH_2) по π -связи карбонильной группы, с

последующим отщеплением уходящей группы (ОН) в интермедиате I, с образованием моногидрида *цис*-бутендиовой кислоты



Следует отметить, что дальнейшая внутримолекулярная дегидратация моногидрида *цис*-бутендиовой кислоты осуществляется в присутствии кислотного катализатора КУ-2-8 в Н-форме. Из литературных данных [12, 13], можно предположить, что реакция внутримолекулярной дегидратации на сульфокатионите КУ-2-8 (Н) происходит по гетерогенному катализу, где за протекание процесса отвечают фиксированные полимерносвязанные сульфониевые ионы и ионы водорода H^+SO_3^- .

Переносчиками через границу раздела фаз в катионитах являются протоны. Поэтому адсорбция на катионитах осуществляется в результате переноса протона. По-видимому, присоединение протона катионита к атому кислорода С=О-группы моногидрида активирует карбонильную группу с образованием гидроксила и приводит к увеличению положительного заряда на атоме углерода, что способствует атаке нуклеофилом. Присоединение нуклеофила (NH_2 -группы) к углероду карбонильной группы обычно влечет за собой замыкание цикла и последующую быструю дегидратацию образующегося циклического интермедиата II



Существенную роль в понимании механизма реакции играют ИК спектроскопические исследования. В ИК-спектре взаимодействия БК с катионитом КУ-2-8 в Н-форме отсутствуют очень интенсивная полоса поглощения при 1740 см^{-1} , характеризующая валентное колебание карбонильной группы и полоса поглощения при 900 см^{-1} , относящаяся к неплоскостному деформационному колебанию ОН-группы *цис*-бутендиовой кислоты (рис. 1). В то же время появились очень интенсивные полосы около 1622 см^{-1} и 1603 см^{-1} соответствующие валентным колебаниям С=О- и С=С-групп дигидропиридазиндиона. Кроме того, на фоне собственных полос катионита появились интенсивные полосы с частотами около 1406 , 1451 , 1500 см^{-1} и ряд полос в диапазоне $3100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, которые относятся к симметричным и антисимметричным колебаниям адсорбционного комплекса $>\text{NH}_2^+$ иона дигидропиридазина с сульфогруппой катионита $>\text{NH}_2^+\text{SO}_3^-$

[13–15]. Непрерывное поглощение в области $2000\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ и $2400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ можно охарактеризовать образованием прочных мостиковых водородных связей между группами $>\text{NH}_2^+$ ионов дигидропиридазина и атомами кислорода сульфогруппы [13, 16]. Следовательно, в случае адсорбции $>\text{NH}_2^+$ иона дигидропиридазина катионитом, мостиковые Н-связи между сульфокислотными группами разрушаются, протоны присоединяются к кислороду карбонильной группы с образованием гидроксильных ионов, а сульфогруппы блокируются по типу $>\text{NH}_2^+\text{SO}_3^-$ (интермедиат II). Можно полагать, что адсорбционный комплекс $>\text{NH}_2^+\text{SO}_3^-$ распадается в результате переноса протона от NH_2 -группы к полимерносвязанной сульфогруппе с образованием целевого дигидропиридазиндиона и регенерацией активного центра катионита.

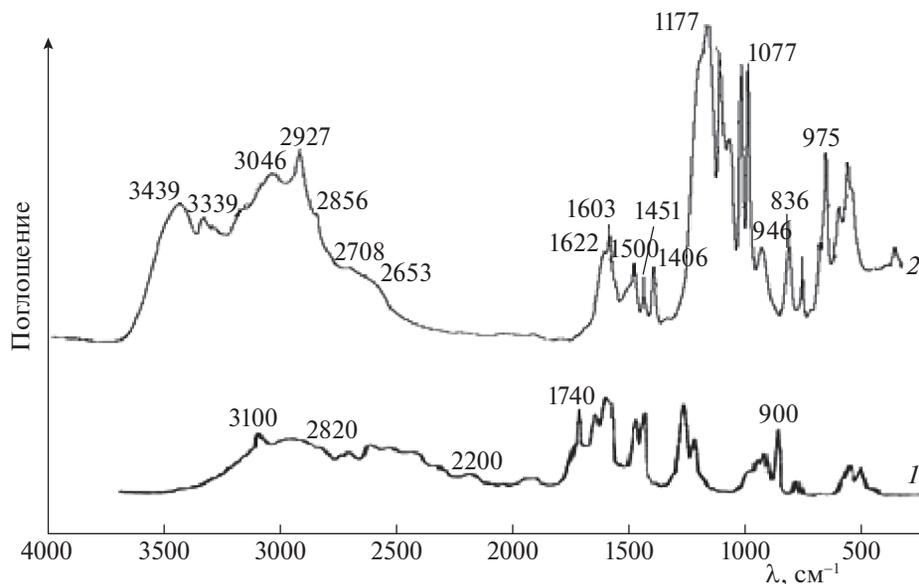


Рис. 1. ИК-спектры *цис*-бутендиовой кислоты (1) и продукта ее взаимодействия с катионитом КУ-2-8 в Н-форме (2).

Аналогичный механизм предложен для этерификации и гидролиза бензамида в присутствии катионита КУ-2-8, осуществляющийся через циклические переходные состояния с образованием комплекса ионов аммония с сульфогруппами катионита [12].

Сульфокислотный катионит КУ-2-8 после использования легко регенерируется с помощью 10%-ного раствора серной кислоты и сохраняет высокую каталитическую активность, что обеспечивает его многократное применение.

Таким образом, установлено, что наиболее эффективными катализаторами для селективного гидразиолиза *цис*-бутендиовой кислоты являются ионообменные смолы с кислотными свойствами КУ-2-8 и КРФ-10П. При этом конверсия *цис*-бутендиовой кислоты составила 84–93%, а выход ДПД – 79–90%. Найдены условия каталитического синтеза 1,2-дигидропиридазин-3,6-диона на катионите КУ-2-8 (Н) водной среде, обеспечивающие выход ДПД до 90%.

На основании результатов ИК-спектроскопических исследований предложен вероятный механизм реакции с участием фиксированных сульфониевых ионов и противоионов катионита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubinstein H., Parnarouskis M. // *J. Org. Chem.* 1971. V. 38. № 12. P. 2166.
2. Ünal D., Sarpınar E., Akçamur Y. // *Turk. J. Chem.* 2006. V. 30. P. 691.
3. Rizal G., Karki S., Garcia R. et al. // *Plos One.* 2015. V. 10. № 4. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0125092>
4. Vishnu J.R., Arun S., Ramendra P. *The Chemistry of Heterocycles.* Elsevier. 2019. 503 p. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-04877-X>
5. Scott L.T., Naples J.O. // *Synthesis.* 1973. V. 4. P. 209.
6. Джумакаев К.Х., Исаков Я.И., Джумадуллаева С.А. и др. // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 1. С. 216.
7. Джумадуллаева С.А., Алтынбекова М.О. // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. С. 1978. <https://doi.org/10.1134/S0036024413110083>
8. Джумадуллаева С.А., Баешов А.Б. // *Журн. общ. химии.* 2019. Т. 89. № 2. С. 187. <https://doi.org/10.1134/S1070363219020038>
9. ГОСТ 10896-7. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: Изд-во стандартов. 1998. 7 с.
10. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. М.: Химия, 1973. 216 с.
11. Смоленков А.Д., Родин И.А., Шпигун О.А. // *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 2. С. 133.
12. Джумакаев К.Х., Май И.И., Бекова Н.С. // *Кинетика и катализ.* 1989. Т. 30. № 6. С. 1491.
13. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1969. 310 с.
14. Dzhumadullaeva S.A., Baeshov A.B. Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. 2017. V. 426. № 6. P. 87. <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1483>
15. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
16. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:[54-386:[546.562+547.898]]

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)
С КРИПТАНДОМ[2.2.2] В ВОДНЫХ
И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

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

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

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 05.06.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Спектрофотометрическим и потенциометрическим методами изучены координационные равновесия в водно-этанольных растворах меди(II) и криптанда[2.2.2]. Показано, что ион меди(II) образует с криптандом[2.2.2] моноядерные, биядерные и протонированные комплексы. Константы устойчивости образующихся комплексов определены при $T = 298$ К и $\mu \rightarrow 0$ потенциометрическим методом в водных и водно-этанольных растворах. Установлено, что увеличение концентрации этанола в растворе приводит к повышению устойчивости моно- и биядерных комплексов меди(II) с криптандом[2.2.2] и снижению устойчивости протонированного комплекса. Показано, что рост отрицательного значения энергии Гиббса реакции образования моноядерного криптата меди(II) в водно-этанольных смесях определяется ослаблением сольватации иона комплексообразователя.

Ключевые слова: криптанд[2.2.2], комплексообразование, константа устойчивости, водно-этанольный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453721050162

Криптанты – циклические полидентантные лиганды, способные с высокой селективностью образовывать комплексы с ионами металлов [1], что определяет их практическое применение. Криптанты используются как катализаторы химических реакций в органической химии, экстрагенты для металлов, высокоселективные сорбенты, ионофоры, для аналитического определения микрокомпонентов в природных и промышленных объектах [2]. Использование неводных и смешанных растворителей позволяет повысить фактор селективности в различных процессах, поэтому оценка устойчивости комплексов металлов с криптанами при замене растворителя требуется для выбора оптимального состава среды для протекания реакций, процессов селективного разделения химических форм, для подбора пары металл–криптан в процессах межфазного переноса.

В обзорной статье [3] показано, что даже в водных растворах устойчивость криптантов с ионами переходных металлов изучена недостаточно, константы устойчивости этих комплексов для водно-органических и органических растворителей представлены единичными данными. Устойчивость комплексов меди(II) с криптандом[2.2.2] в водном растворе определена в работах [4, 5], в некоторых индивидуальных органических рас-

творителях – в [6–9]. Для водно-органических растворителей в литературе представлены данные об устойчивости криплатов меди(II) в 95%-ном (об. %) метаноле [10]. Остается открытым вопрос о составе образующихся в растворе комплексов при взаимодействии меди(II) с криптантом[2.2.2], поскольку с ионами *d*-металлов криптанты могут образовывать моноядерные, а также биядерные и протонированные координационные соединения [4, 7, 8].

В данной работе поставлена задача установления схемы координационных равновесий в растворах меди(II) с криптантом[2.2.2], определения констант устойчивости криплатов меди(II) различного состава в водных и водно-этанольных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение констант устойчивости комплексов меди(II) с криптантом [2.2.2] проводили при температуре 298 К методом потенциометрического титрования. Дозировку титранта осуществляли объемным способом с помощью пипеточного одноканального дозатора. Для измерений использовали комбинированный рН-электрод ЭСК-10601/7 со встроенным одноклю-

чевым электродом сравнения. Внутренний раствор электрода готовили на основе водно-этанольного растворителя соответствующего состава. В каждой точке состава водно-этанольного растворителя проводили два титрования по разным методикам.

Методика 1. В ячейку помещали раствор криптанда[2.2.2] и хлорной кислоты в мольном соотношении 1 : 1 (5×10^{-3} моль/л и 5×10^{-3} моль/л соответственно). Титрантом служил раствор перхлората меди(II) (5×10^{-2} моль/л).

Методика 2. В ячейку помещали раствор криптанда[2.2.2] и хлорной кислоты в мольном соотношении 2 : 1 (5×10^{-3} моль/л и 2.5×10^{-3} моль/л соответственно). Титрант – раствор перхлората меди(II) (7×10^{-2} моль/л).

Расчет констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрического титрования проводили по программе РНМЕТР [11]. При вычислении констант устойчивости комплексов в программе использован алгоритм итеративного поиска при заданных начальных приближениях констант минимума целевой функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\text{pH}_{\text{расч}} - \text{pH}_{\text{эксп}})^2 \omega_i, \quad (1)$$

где n – число экспериментальных точек, ω_i – весовой множитель, $\text{pH}_{\text{эксп}}$ и $\text{pH}_{\text{расч}}$ – значения pH раствора, измеренное экспериментально и рассчитанное при текущих значениях $\lg K_{\text{уст}}$.

Эксперимент проводили в отсутствие фонового электролита при малых концентрациях веществ. Ионная сила раствора в потенциометрической ячейке в конце титрования не превышала 0.025, поэтому полученные значения констант устойчивости комплексов принимали за стандартные значения этих величин ($\mu \rightarrow 0$). Экспериментальную погрешность определения констант оценивали, исходя из обработки результатов не менее двух параллельных опытов.

Электронные спектры поглощения измеряли на двухлучевом спектрофотометре UV-1800, сопряженном с ПК, по методу спектрофотометрического титрования водного раствора перхлората меди(II) (2×10^{-1} моль/л) и хлорной кислоты (1×10^{-3} моль/л) водным раствором криптанда[2.2.2] (5×10^{-2} моль/л). Измерения проводили при длине волны от 600 до 900 нм в диапазоне значений оптической плотности 0–1.2, используя кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения использовали бидистиллированную воду. Погрешность определения длины волны составляла ± 0.5 нм, погрешность измерения оптической плотности не превышала 0.003 ед.

В работе использовали криптанд[2.2.2] (фирма Merk KGaA, Германия, содержание основного компонента $\geq 99\%$), хлорную кислоту (“х.ч.”) без дополнительной очистки. Перхлорат меди(II) синтезировали из основного карбоната меди(II) “х.ч.” и хлорной кислоты. Концентрацию полученного исходного раствора перхлората меди(II) определяли титрованием этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА). Этанол (“ректификат”) очищали перегонкой при атмосферном давлении, остаточное содержание воды в азеотропе учитывали при приготовлении растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

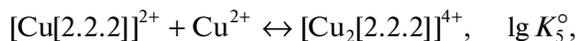
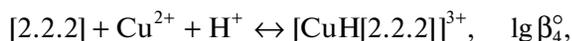
Криптанд[2.2.2] – объемный полициклический лиганд, узловые атомы азота которого соединены тремя оксиэтиленовыми цепочками, каждая из которых содержит два эфирных атома кислорода:



Размер внутримолекулярной полости криптанда[2.2.2] ($r = 0.14$ нм [12]) подходит для размещения небольшого катиона меди(II) ($r = 0.073$ нм [13]) с образованием в растворе моноядерных комплексов мольного состава 1 : 1. В работе [8] подтверждено образование в метанольной среде биядерного комплекса меди(II) с криптаном[2.2.2]. Возможность формирования протонированного комплекса катиона меди(II) с криптаном[2.2.2] в литературе не рассмотрена. Однако с криптанами [2.2.1] и [2.1.1] протонированные комплексы иона меди(II), согласно [4], в водном растворе могут образовываться. Поэтому вероятность образования с криптаном[2.2.2] протонированного комплекса в растворе нами не исключалась.

Обработка данных потенциометрического титрования с помощью программы РНМЕТР [11] с учетом образования в системе только моно- и биядерных комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2] приводила к неудовлетворительной сходимости расчетных и экспериментальных значений pH. Введение в расчетную схему реакции образования протонированного комплекса улучшало значение критериальной функции (1) программы РНМЕТР. Процессы комплексообразования сопровождалась реакциями протонирования криптанда[2.2.2] и процессами автопротолиза растворителя (HS), константы которых для водно-этанольных смесей приведены в [14] и [15] соответственно. Проверочные расчеты с введением в расчетную модель процесса образования $[\text{CuOH}]^+$, константа равновесия которого для водного раствора взята из [16], характеризовались ухудшением описания системы ввиду нечувствительности критериальной функции РНМЕТР [11] к этой форме.

Таким образом, при расчетах констант комплексообразования меди(II) с криптаном[2.2.2] учитывались следующие процессы, протекающие в растворе:



Методика 2 потенциометрического титрования обеспечивала достаточный выход всех трех комплексов, однако одновременный расчет констант их образования затруднителен ввиду высокой корреляции определяемых величин. Методика 1 не обеспечивала условий образования биядерного комплекса, с максимальным выходом образовывался протонированный криптан меди(II), что позволяло определять по методике 1 достоверно значение $\lg \beta_4^\circ$. Полученную величину $\lg \beta_4^\circ$ использовали при обработке результатов титрования по методике 2, рассчитывая значения $\lg K_3^\circ$ и $\lg K_5^\circ$.

Используя полученные для водного раствора константы образования криптанов меди(II), константы протонирования криптана[2.2.2] [14] и автопротолиза воды [15] построили диаграмму долевого распределения частиц в зависимости от pH раствора при различном соотношении $Cu^{2+} : [2.2.2]$ (рис. 1). Диаграммы показывают, что максимальный выход протонированного криптана меди(II) вне зависимости от соотношения металл : лиганд находится в диапазоне $pH \approx 6-7$. При сдвиге в щелочную область начинается преобладание в растворе непротонированных форм криптанов меди(II). Количественное соотношение в растворе $[Cu[2.2.2]]^{2+}$ и $[Cu_2[2.2.2]]^{4+}$ определяется соотношением исходных концентраций перхлората меди(II) и криптана[2.2.2].

Для подтверждения адекватности выбранной математической модели равновесных процессов сняты спектры поглощения растворов перхлората меди(II) и ее комплексов с криптаном[2.2.2]. Поскольку криптан[2.2.2] не поглощает свет в видимой и УФ-части спектра, затруднительно проводить спектрофотометрическое титрование его раствора раствором перхлората меди(II), обеспечивая тем самым достаточный выход комплекса $[Cu[2.2.2]]^{2+}$. При указанных в экспериментальной части условиях спектрофотометрического титрования выход моноядерного комплекса Cu^{2+} с криптаном[2.2.2] не превышал 0.18%, поэтому изменение спектра свидетель-

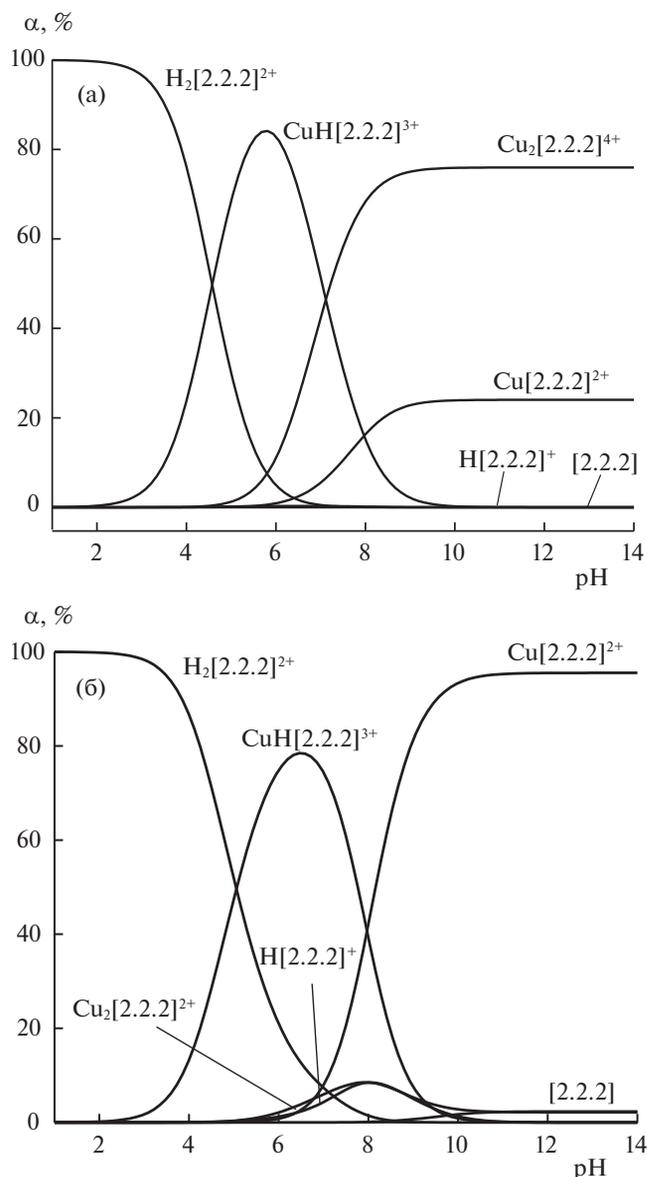


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения частиц в зависимости от pH при мольном соотношении $Cu^{2+} : [2.2.2]$, равном 2 : 1 (а), 1 : 1 (б).

ствовало о наличии других комплексных форм меди(II). В электронном спектре поглощения для октаэдрического аквакомплекса Cu^{2+} характерна низкоинтенсивная полоса при 600–900 нм с максимумом при 808 нм, соответствующая переходу $t_{2g} \rightarrow e_g$ [17]. При добавлении к раствору $Cu(ClO_4)_2$ в присутствии хлорной кислоты возрастающего количества криптана[2.2.2] наблюдается гипсохромный сдвиг этого пика (рис. 2).

При помощи программного обеспечения KEV [18] и констант устойчивости комплексов $[CuH[2.2.2]]^{3+}$ и $[Cu_2[2.2.2]]^{4+}$, определенных по данным потенциометрического титрования, бы-

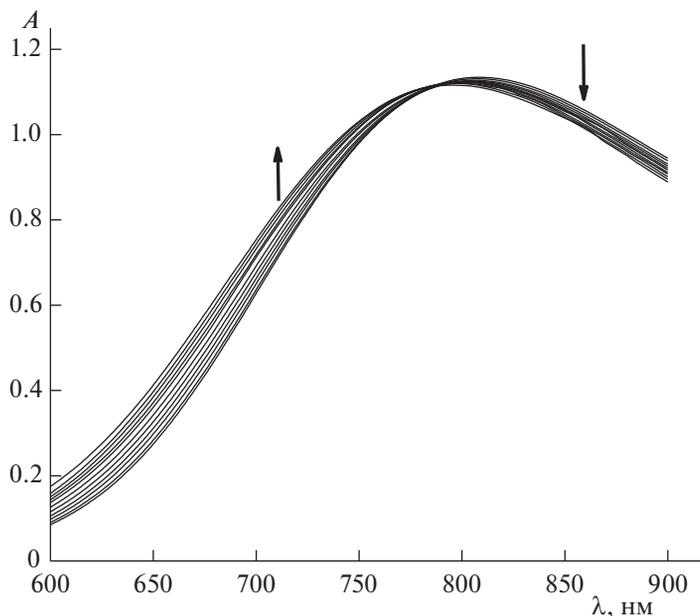


Рис. 2. Изменения электронного спектра раствора Cu(II) при добавлении криптанда[2.2.2].

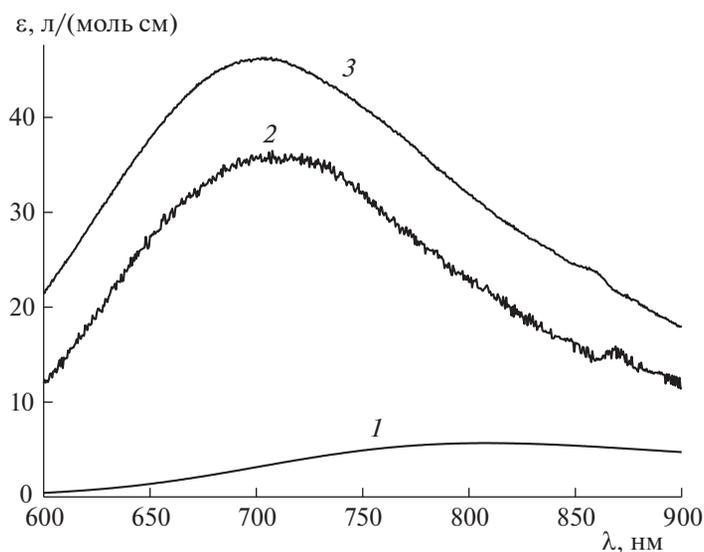


Рис. 3. Спектры водных растворов Cu(II) (1), протонированного комплекса Cu(II) с криптандом[2.2.2] (2) и биядерного комплекса Cu(II) (3) с криптандом[2.2.2].

ли рассчитаны спектры индивидуальных форм иона меди(II), сосуществующих в растворе (рис. 3). Кроме того, следует отметить, что комплексообразование существенно увеличивает интенсивность запрещенного по симметрии $d-d$ -перехода. Спектры протонированного и биядерного комплекса схожи между собой ($\lambda_{\max} = 707$ нм), в то время как светопоглощение комплекса $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$, включающего два иона меди, более значительно.

Значения констант образования моноядерных, протонированных и биядерных комплексов меди(II) с криптандом[2.2.2] в водных и водно-этанольных растворах приведены в табл. 1. Для водного раствора полученное значение $\lg K_3^\circ = 6.68$ согласуется с литературными данными $\lg K_3 = 7.1$ ($\mu = 0.05(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) [5] и $\lg K_3 = 6.81$ ($\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) [4]. Константы образования в водном растворе протонированного и биядерного комплексов меди(II) с криптандом[2.2.2] срав-

нить не с чем, поскольку в литературе отсутствуют даже оценочные значения этих величин. В [8] приводится константа образования $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$ $\lg K_5 = 4.56$ ($\mu = 0.05(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) в 100% метаноле.

Константа образования в водном растворе $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$ меньше констант устойчивости моноядерных комплексов меди(II) с криптандами [2.1.1] и [2.2.1], равных 7.78 и 7.56 лог. единиц соответственно [4]. При образовании комплексов размеры полостей криптантов [2.1.1] ($r = 0.08$ нм [12]) и [2.2.1] ($r = 0.11$ нм [12]) более соответствуют размеру иона меди(II), определяя этим больший выигрыш от криптанного эффекта.

При образовании биядерного комплекса с криптаном [2.2.2] размер иона Cu^{2+} и электростатические силы не позволяют второму катиону проникнуть внутрь полости. Координация второго иона меди(II) осуществляется с атомом азота вне сферы макроцикла с константой $\lg K_5^\circ = 3.42$, сопоставимой с константой устойчивости комплекса меди(II) с аммиаком ($\lg K_{\text{уст}}^\circ = 4.03$ [19]).

Данные рис. 4 показывают, что добавление в водный раствор этанола приводит к незначительному росту констант устойчивости моно- и биядерных комплексов меди(II) с криптаном [2.2.2]. Прирост в водно-этанольных смесях константы $\lg K_5^\circ$, характеризующей присоединение иона Cu^{2+} к моноядерному комплексу без вхождения в полость лиганда, соизмерим с ростом константы устойчивости моноаммиаката меди(II) [19] (рис. 4).

Константы протонирования криптантов характеризуются величиной, превышающей константы образования их комплексов с Cu^{2+} , однако при образовании протонированных комплексов меди(II) с различными криптандами не прослеживается зависимость величины $\lg \beta_4$ от протолитических свойств лиганда, а также от его размера. С ионом меди(II) криптанды [2.1.1] и [2.2.1] образуют в водном растворе протонированные комплексы с константами равными 15.29 и 12.70 лог. единиц соответственно ($\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) [4], имея практически равную устойчивость моноядерных комплексов с Cu^{2+} [4] и близкие значения констант протонирования ($\lg K_1 = 11.32$ ($\text{H}[2.1.1]^+$) и $\lg K_1 = 11.02$ ($\text{H}[2.2.1]^+$) ($\mu = 0.1(\text{Et}_4\text{NClO}_4)$) [4]), в то время как для $[\text{CuH}[2.2.2]]^{3+}$ в водном растворе величина $\lg \beta_4^\circ = 14.65$ при константе протонирования криптанда [2.2.2] $\lg K_1^\circ = 9.87$ [14]. При этом изменение $\lg \beta_4^\circ$ для протонированного комплекса с криптаном [2.2.2] при повышении концентрации этанола в растворе идет симбатно с уменьшением константы протонирования криптанда [2.2.2] [14]

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов меди(II) с криптаном [2.2.2] в водном и водно-этанольных растворах при $T = 298$ К и $X_{\text{EtOH}} = 0.0, 0.1, 0.2$ и 0.4 мол. доли

Константа	0.0	0.1	0.2	0.4
$\lg K_3^\circ \pm 0.09$	6.68	6.77	6.82	7.13
$\lg \beta_4^\circ \pm 0.08$	14.65	14.45	13.99	13.81
$\lg K_5^\circ \pm 0.09$	3.42	3.49	3.54	3.60

(рис. 4), что свидетельствует о превалирующем вкладе константы протонирования лиганда в изменение устойчивости его протонированного комплекса с медью(II).

Изменение устойчивости моноядерного комплекса меди(II) с криптаном [2.2.2] рассмотрим, исходя из изменения сольватационных характеристик реагентов:

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}3}^\circ = \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ([2.2.2]) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cu}^{2+}), \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}3}^\circ = -2.303RT(\lg K_{3\text{mix}}^\circ - \lg K_{3\text{w}}^\circ), \quad (3)$$

где $\lg K_{3\text{mix}}^\circ$ и $\lg K_{3\text{w}}^\circ$ — константа устойчивости в водно-этанольном растворителе и в воде.

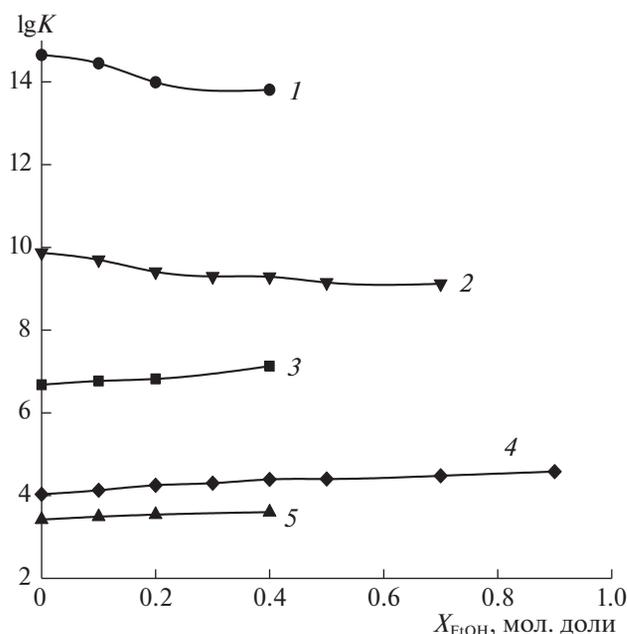


Рис. 4. Изменение констант устойчивости комплексов меди(II) и константы протонирования криптанда [2.2.2] в водно-этанольных растворах: 1 — $[\text{CuH}[2.2.2]]^{3+}$ ($\lg \beta_4^\circ$), 2 — $\text{H}[2.2.2]^+$ ($\lg K_1^\circ$), 3 — $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$ ($\lg K_3^\circ$), 4 — $[\text{CuNH}_3]^+$, 5 — $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$ ($\lg K_5^\circ$).

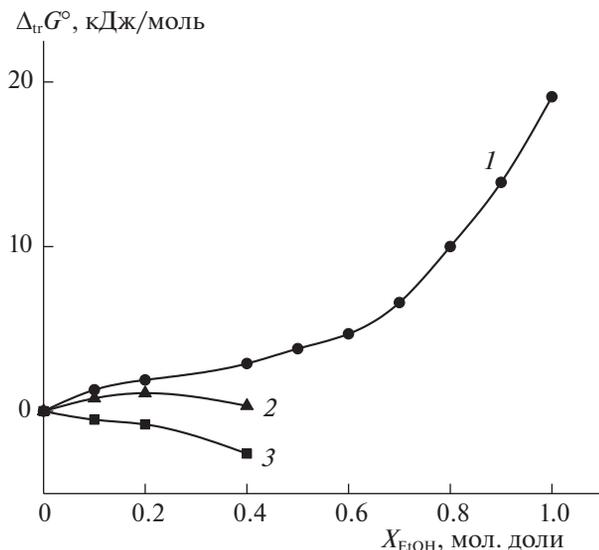


Рис. 5. Изменение энергии Гиббса реакции образования моноядерного комплекса меди(II) с криптандом[2.2.2] и пересольватации реагентов в растворителе вода–этанол: 1 – $\Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+})$, 2 – $(\Delta_r G^\circ([\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}) - \Delta_r G^\circ([2.2.2]))$, 3 – $\Delta_r G^\circ G_3$.

Данные о сольватации криптанда[2.2.2] в водно-этанольных растворах отсутствуют, однако ввиду того, что ион металла в моноядерном криптанном комплексе экранирован полостью от растворителя, значения изменения энергии Гиббса пересольватации частиц $\text{Cu}[2.2.2]^{2+}$ и [2.2.2] должны быть близки между собой. Расчеты с использованием значений ΔG° переноса Cu^{2+} из воды в водно-этанольный растворитель [20] показали, что изменение энергии Гиббса пересольватации криптанда[2.2.2] и криптанного комплекса меди(II) практически полностью компенсируют друг друга (рис. 5). Незначительное ослабление сольватации иона Cu^{2+} определяет малый рост устойчивости $\text{Cu}[2.2.2]^{2+}$ в области составов водно-этанольного растворителя 0.0–0.4 мол. доли EtOH. В области высоких концентраций этанола в растворе, согласно [20], начинается резкий рост $\Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+})$ (рис. 5), что предполагает более значительное возрастание устойчивости комплекса $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$. Это не противоречит данным работы [8], в которой показано, что константа устойчивости моноядерного комплекса меди(II) в 100%-ном метаноле на ~2 лог. единицы превышает значение $\lg K_3$ в водном растворе. При этом изменение $\Delta G^\circ(\text{Cu}^{2+})$ в водно-метанольном растворителе [21], так же как в водно-этанольном, наи-

более сильно происходит в области высоких концентраций спирта.

Ослабление сольватации иона меди(II) в водно-спиртовой среде способствует росту устойчивости и биядерного комплекса $[\text{Cu}_2[2.2.2]]^{4+}$. В области низких концентраций этанола изменение константы образования этого комплекса незначительно (табл. 1), при переходе от воды к 100%-ному метанолу $\lg K_5$ увеличивается на 1 лог. единицу [8]. При этом как в водно-этанольном растворителе, так и в 100%-ном метаноле [8] рост устойчивости моноядерного комплекса меди(II) с криптандом[2.2.2] относительно водного раствора в 2 раза превышает прирост устойчивости биядерного комплекса.

Таким образом, в работе установлена возможность образования в растворе не только моно- и биядерных комплексов меди(II) с криптаном[2.2.2], но и протонированного комплекса. Расчеты с использованием полученных констант устойчивости $[\text{Cu}[2.2.2]]^{2+}$ в водных и водно-этанольных растворах, позволили выявить определяющую роль изменения сольватного состояния иона-комплексобразователя в смешанном растворителе в изменении устойчивости его комплекса с макроциклом.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект 14.Z56.20.2026-МК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.-M.* // *Strukture and Bonding*. 1973. V. 16. P. 1.
2. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применение. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 363 с.
3. *Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D. et al.* // *Chem. Rev.* 1985. V. 85. № 4. P. 271.
4. *Amaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J.* // *Helv. Chim. Acta.* 1977. V. 60. № 8. P. 2633.
5. *Buschman H.-J., Cleve E., Schollmeyer E.* // *J. Coord. Chem.* 1997. V. 42. P. 127.
6. *Lewandowski A., Malinska J.* // *New J. Chem.* 1996. V. 20. № 6. P. 653.
7. *Arnaud-Neu F., Spiess B., Schwing-Weill M.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 21. P. 5641.
8. *Spiess B., Arnaud-Neu F., Schwing-Weill M.J.* // *Helv. Chim. Acta.* 1979. V. 62. № 5. P. 1531.
9. *Bessiere J., Lejaille M.* // *Anal. Lett.* 1979. V. 12. P. 753.
10. *Anderegg G.* // *Helv. Chim. Acta.* 1981. V. 64. № 6. P. 1790.
11. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // *Журн. неорган. химии.* 1986. Т. 31. № 1. С. 10.

12. *Lehn J.-M., Sauvage J.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6700.
13. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
14. *Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 4. С. 600.
15. *Woollej E.H., Hurkot D.G., Herber L.G.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 22. P. 3908.
16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
17. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
18. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
19. *Мухеев С.В., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1709.
20. *Senanayake G., Muir D.M.* // Electrochim. Acta. 1988. V. 33. P. 251.
21. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.49

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ
 Er^{3+} И Yb^{3+} С L-ГИСТИДИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. А. И. Лыткин^а, О. Н. Крутова^{а,*}, В. В. Черников^а, Н. В. Чернявская^а, Е. Д. Крутова^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г. Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.06.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 12.09.2020 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования L-гистидина с ионами Er^{3+} , Yb^{3+} при 298.15 К и значении ионной силы 0.5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов аминокислоты с ионами лантаноидов. Потенциометрическим методом определены константы устойчивости комплексов эрбия и иттербия с гистидин-ионом при 298.15 К и значении ионной силы 0.5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов аминокислоты с ионами Er^{3+} , Yb^{3+} состава LnL, при мольных соотношениях [металл]:[лиганд], равном 1 : 1.

Ключевые слова: калориметрия, аминокислота, энтальпии комплексообразования, эрбий, иттербий

DOI: 10.31857/S0044453721050204

Интерес к комплексным соединениям лантаноидов возрос за последнее десятилетие в связи с их применением в супрамолекулярной химии, а выявленная биологическая активность этих соединений (противомикробная, противораковая) позволяет использовать их в качестве химико-терапевтических препаратов [1]. Высокая комплексообразующая способность определяет каталитическую активность комплексов лантаноидов во многих процессах, что служит основой для проведения селективного органического синтеза и получения новых материалов и сенсоров. Комплексоны лантаноидов используются в качестве жидкостных сред в лазерах, применяются как парамагнитные сдвигающие реагенты в спектроскопии ЯМР, а также в мессбауэровской спектроскопии [2, 3].

Данная работа является продолжением исследования процессов комплексообразования различных биолангандов с лантаноидами [4, 5]. В качестве объектов исследования выбран L-гистидин. В литературе отсутствуют данные об определении энтальпий образования комплексов ионов Er^{3+} , Yb^{3+} с L-гистидином в водном растворе. Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение энтальпий процессов комплексообразования Er^{3+} , Yb^{3+} с L-гистидином при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5 (на фоне нитрата калия) при

мольном соотношении [металл] : [лиганд], равном 1 : 1. Рассчитаны термодинамические характеристики изучаемых процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали кристаллический препарат L-гистидина ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$) фирмы “Sigma” чистоты $\geq 99\%$ без дополнительной очистки. Исходное значение pH раствора создавали путем добавления к раствору аминокислоты рассчитанного количества бескарбонатного гидроксида калия, приготовленного по обычной методике [6]. Растворы нитратов Er^{3+} и Yb^{3+} готовили из перекристаллизованных препаратов марки “х.ч.”. Концентрацию Er^{3+} и Yb^{3+} в растворе определяли комплексонометрическим методом. Для поддержания заданного значения ионной силы использовали перекристаллизованный нитрат калия марки “х.ч.”.

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 потенцио-

Таблица 1. Экспериментальные данные потенциометрического титрования в системе Er^{3+} – L-гистидин при $I = 0.5$ (KNO_3), $T = 298.15$ К

pH(эксп)	$C^0(\text{Er}) \times 10^3$, моль/л	$C^0(\text{His}) \times 10^3$, моль/л	$C^0(\text{H}^+) \times 10^2$, моль/л	pH(расч)
2.322	9.691	9.691	2.562	2.315
2.328	9.678	9.678	2.544	2.330
2.350	9.656	9.656	2.514	2.347
2.358	9.634	9.634	2.484	2.366
2.384	9.613	9.613	2.455	2.385
2.402	9.593	9.593	2.426	2.410
2.410	9.579	9.579	2.407	2.420
2.440	9.567	9.567	2.390	2.438
2.473	9.545	9.545	2.360	2.469
2.488	9.524	9.524	2.332	2.485
2.517	9.501	9.501	2.299	2.517
2.567	9.474	9.474	2.262	2.551
2.586	9.446	9.446	2.223	2.590
2.605	9.432	9.432	2.204	2.612
2.654	9.406	9.406	2.168	2.661
2.687	9.386	9.386	2.140	2.704
2.754	9.357	9.357	2.100	2.765
2.811	9.327	9.327	2.059	2.834
2.903	9.298	9.298	2.018	2.926
3.075	9.249	9.249	1.950	3.111
3.458	9.198	9.198	1.881	3.480
4.078	9.165	9.165	1.834	4.093
4.887	9.114	9.114	1.763	4.910
5.256	9.061	9.061	1.691	5.237

Обозначения: $C^0(\text{Er})$, $C^0(\text{His})$, $C^0(\text{H}^+)$ – общие концентрации частиц в растворе, рассчитанные без учета реакций взаимодействия между частицами.

метрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью ± 0.1 К с помощью воздушного и водяного термостатов. Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при $I = 0.25$ (KNO_3). Полученная при обработке этих данных по методу наименьших квадратов величина $\text{tg}\alpha$ составляла 0.05833 В/ед pH. Проводили по три–четыре параллельных опыта. Расчет констант выполняли по программе РНМЕТР [7], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению зна-

чений pH с использованием модифицированного алгоритма Хука–Дживса. Критериальная функция имеет вид:

$$F = \sum (\lg[\text{H}^+]_{j,\text{эксп}} - \lg[\text{H}^+]_{j,\text{расч}})^2, \quad (1)$$

где $\lg[\text{H}^+]_{j,\text{эксп}}$, $\lg[\text{H}^+]_{j,\text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентраций H^+ , измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях pH. Расчет равновесных концентраций осуществляли по методу Бринкли. Экспериментальные данные потенциометрического титрования в системе Er^{3+} – L-гистидин при $I = 0.5$ (фоновый электролит KNO_3), $T = 298.15$ К представлены в табл. 1.

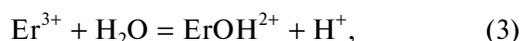
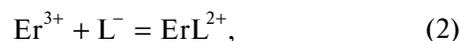
Измерения тепловых эффектов проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью кривой “температура–время” [8]. Работу калориметрической установки проверяли по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат KCl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х.ч.” из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения KCl(кр.) в воде $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [9] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

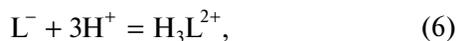
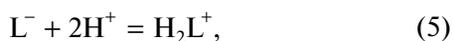
Экспериментально измеряли энтальпии процессов образования комплексных частиц в системе Er^{3+} и Yb^{3+} с гистидином при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5 (KNO_3). Величины pH контролировали с помощью прибора “Мультигест” ИПЛ-311. Совпадение расчетных и экспериментальных значений pH свидетельствовало о правильности выбора концентрационных условий проведения калориметрического эксперимента.

Расчет энтальпий образования комплексов Er^{3+} и Yb^{3+} с L-гистидином выполняли по программе “HEAT”, алгоритм которой описан в работе [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В изучаемой системе возможен учет протекающих следующих реакций:





Аналогичные процессы происходят в системе: ион Yb^{3+} —аминокислота.

Для того чтобы подобрать необходимые условия проведения калориметрического опыта проводили предварительный расчет по программе “RRSU” [7] с учетом всех протекающих процессов в системе (2)–(7). На основании результатов расчета строили зависимости равновесной концентрации частиц в растворе от рН при различных соотношениях [металл]:[лиганд]. Измеряли суммарный тепловой эффект. Условия подбирали таким образом, что бы вклад процесса (3) составлял $\approx 8\%$, его учитывали поправкой на тепловой эффект этого процесса. Молярную энтальпию изучаемого процесса определяли из соотношения:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_r \Delta_r H + \sum_{i=1}^n \alpha_i \Delta H_i,$$

где $\Delta_r H$ — энтальпия изучаемого процесса, α_r — полнота протекания исследуемого процесса, ΔH_i — тепловой эффект i -й побочной реакции в расчете на моль добавленного металла, α_i — поправка на тепловой эффект i -й побочной реакции (3)–(7). Проводили оптимизацию по полноте протекания изучаемых реакций. Варианты с участием высокоэнтальпийных и трудноучитываемых побочных процессов по возможности отвергали. В ходе опыта контролировали значения рН растворов. Измеренные и рассчитанные концентрации ионов водорода совпадали в пределах допустимых ошибок.

С целью определения энтальпий реакций комплексообразования использовали следующую методику. В калориметрический стакан помещали раствор нитрата Er^{3+} и Yb^{3+} , объемом 43.26 мл с заданным значением ионной силы 0.5 (нитрат калия). В ампуле находился раствор К-*L*-His. Измеряли также теплоты разведения раствора К-*L*-His в растворах фоновых электролитов. Расчет энтальпий реакций образования выполняли по программе “HEAT” [7]. Расчет $\Delta_r H$ изучаемых реакций осуществляли путем минимизации функции вида:

$$F = \sum (\Delta H^{\text{эксп}} - \Delta H^{\text{расч}})_i^2 \omega_i,$$

где ΔH — изменение энтальпии системы, обусловленное протеканием изучаемых реакций. Для нескольких параллельно протекающих реакций минимизируемая функция F — остаточная

сумма квадратов отклонений при решении системы линейных уравнений:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\text{эксп}} &= \Delta H_1/n_{\text{Bк}} - (1/C_{\text{Bк}}^0) \sum \Delta[A_n]_i \Delta_r H_n = \\ &= (1/C_{\text{Bк}}^0) \sum \Delta[A_m]_i \Delta_r H_m, \end{aligned} \quad (8)$$

где индексы n и m относятся соответственно к реакциям с известными и неизвестными величинами молярных тепловых эффектов $\Delta_r H_i$, по весовому МНК. В итерационной процедуре поиска минимума функции F , осуществляемой также модифицированным методом Хука–Дживса, участвуют в явном виде только $\lg K$ изучаемых реакций; $\Delta_r H_i^{\text{эксп}}$ — экспериментально измеренные энтальпии; $\Delta_r H_i^{\text{расч}}$ — энтальпии, рассчитанные по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_i^{\text{расч}} &= (\Delta[\text{HL}^\pm] \Delta_r H_4 + \Delta[\text{ErL}^{2+}] \Delta_r H_2 + \\ &+ \Delta[\text{ErOH}^{+2}] \Delta_r H_3 + \Delta[\text{OH}^-] \Delta_r H_w), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Delta[\text{ErL}^{2+}]$, $\Delta[\text{ErOH}^{+2}]$ и $\Delta[\text{HL}^\pm]$ — разности конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц; $\Delta_r H_4$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$ — энтальпии (кДж/моль) процессов (2)–(4); n — число опытов; ω_i — весовой множитель, определяемый по соотношению:

$$\omega_i = A/\sigma_i^2, \quad (10)$$

где A — произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение ω_i ; σ_i^2 — дисперсия.

По экспериментальным данным рассчитывали среднеарифметические значения тепловых эффектов по результатам трех-четырёх опытов. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента $t_\alpha = 3.18$ брали при доверительной вероятности 0.95.

Наиболее вероятные значения констант ступенчатой диссоциации *L*-гистидина представлены в работах [10–13], гидролиз ионов Er^{3+} и Yb^{3+} и энтальпии процесса (3) учитывали по данным [14], энтальпии процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах *L*-гистидином — по данным [15], термодинамические параметры диссоциации воды брали из работы [16].

Энтропии процессов комплексообразования Er^{3+} и Yb^{3+} с гистидином в водном растворе определяли при совместном использовании результатов термодинамических измерений и данных по константам комплексообразования (табл. 2).

Строение аминокислот обуславливает возможность образования самых различных форм комплексных соединений с ионами металлов [17–24]. Так, по данным рентгеноструктурного анализа, только карбоксильная группа может давать девять форм связывания молекулы с ионом

Таблица 2. Термодинамические характеристики образования комплексов Er^{3+} и Yb^{3+} с L-гистидином при $I = 0.5$ (нитрат калия) и $T = 298.15$ К

Процесс	$\lg \beta$	$-\Delta_r H$, кДж/моль	$-\Delta_r G$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/(моль К)
$\text{Er}^{3+} + \text{L}^- = \text{ErL}^{2+}$	4.63 ± 0.05	15.51 ± 0.33	26.43 ± 0.56	36.6 ± 2.3
$\text{Yb}^{3+} + \text{L}^- = \text{YbL}^{2+}$	5.11 ± 0.05	16.92 ± 0.33	29.17 ± 0.56	42.5 ± 2.3

металла. Наличие аминогруппы дает возможность образовать хелатные комплексы, а при наличии дополнительных донорных групп в боковой цепи количество возможных форм возрастает. Гистидин имеет в своем составе четыре донорные группы (карбоксильная и аминогруппы, пиридиновый и пиррольный атомы азота), т.е. является потенциально тетрадентатным лигандом. Наибольшее разнообразие в способах координации с L-гистидином проявляется в комплексах меди (II), которые благодаря большому биологическому значению наиболее изучены. Вследствие эффекта Яна–Теллера и значительного различия экваториальных и аксиальных положений по энергии связи основное влияние на свойства комплекса оказывает расположение донорных групп в экваториальной плоскости. Поэтому, не имея структурных данных, отрицать возможное участие аминогруппы или тридентатную координацию комплексов лантаноидов с L-гистидином нельзя.

Как видно из данных табл. 2, реакции комплексообразования всех изученных комплексов сопровождаются экзоэффектом и положительным изменением энтропии. Экзотермичность реакций указывает на то, что образование связей между лантаноидами и лигандом (L) – энтальпийно выгодный процесс, величина $\Delta_r H$ которого компенсирует затраты тепла, связанные с дегидратацией центрального иона и лиганда. Тепловой эффект образования комплексов LnL складывается, в основном, из вкладов процессов разрыва связей центрального иона с двумя или тремя молекулами воды, вытеснения некоторого количества молекул воды из гидратных оболочек лигандов, образования связей между центральным ионом и лигандами. Значительные положительные величины изменения энтропии в процессах образования комплексов соответствующих лантаноидов связаны с высвобождением большого количества молекул воды из гидратных оболочек исходных ионов, что существенно перекрывает эффект уменьшения числа частиц за счет собственно комплексообразования и приводит к увеличению энтропии.

Работа выполнена в рамках НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № FZZW-2020-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kremera C., Torresa J., Dom'inguez S., Medero A.* // Coordination Chemistry Reviews 2005. V. 249. P. 567. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.07.004>
2. *Woods M., Kovacs Z., Sherr A.D.* // J. Supramolecular Chem. 2002. V. 2. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S1472-7862\(02\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S1472-7862(02)00072-2)
3. *Bianchi A., Calabi L., Corana F. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 204. P. 309. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00237-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00237-4)
4. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К.* // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 811.
5. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Скворцов И.А.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 986.
6. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
7. *Васильев В.П., Борodin В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. С. 81.
8. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 130 (1). P. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6134->
9. *Kilday M.V.* // J. Reseach N.B.S. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
10. *Valenti L.E., De Pauli C.P., Giacomelli C.E.* // J. Inorg. Biochem. 2006. V. 100 (2). P. 192. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.11.003>
11. *Altun Y., Köseoglu F.* // J. Sol. Chem. 2005. V. 34 (2). P. 213. <https://doi.org/10.1007/s10953-005-2763-7>
12. *Kaczmarek P., Jeżowska-Bojczuk M., Bal W., Kasprzak K.S.* // J. Inorg Biochem. 2005. V. 99 (3). P. 737. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.12.006>
13. *Hayati Sari, Covington A.* // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50 (4). P. 1425. <https://doi.org/10.1021/je0500911>
14. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1978. С. 46.
15. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Журн. общ. химии. 1986. Т. 55. № 12. С. 2780.
16. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.

17. Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 684.
18. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 11. С. 1720.
19. Cisnetti F., Lebrun C., Delangle P. // Dalton Trans. 2010. V. 39. Is. 15. P. 3560.
<https://doi.org/10.1039/c003060k>
20. Prell J.S., Flick T.G., Oomens J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 1. P. 854.
<https://doi.org/10.1021/jp909366a>
21. Илакин В.С., Штырлин В.Г., Захаров А.В., Конькин А.Л. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 377.
22. Nagy N.V., Szabo-planka T., Rockenbauer A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 5227.
<https://doi.org/10.1021/ja021245+>
23. Ciunik Z., Clowaiak T. // Inorg. Chim. Acta. V. 44. № 1. P. 249.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91023-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91023-5)
24. Davies H.O., Cillard R.D., Hursthouse M.B., Lehman A. // Chem. Soc. Chem. Comm. 1993. № 9. P. 1137.
<https://doi.org/10.1039/c39930001137>

УДК 536.4

О СТРУКТУРЕ ЖИДКОЙ СИСТЕМЫ МОНОЭТАНОЛАМИН–ВОДА. ОПИСАНИЕ СМЕШАННЫХ СЕТОК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

© 2021 г. М. Н. Родникова^{a,*}, Г. М. Агаян^b, Н. К. Балабаев^c, И. А. Солонина^a, Е. В. Широкова^a

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

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

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

*e-mail: rodnikova@igic.ras.ru, mnrodnikova@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.06.2020 г.

После доработки 01.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Предложено описание смешанных сеток водородных связей в жидкой системе, образованной растворителями с пространственной сеткой водородных связей (вода–моноэтанолламин (МЭА)) топологическими методами. Такое описание позволяет сравнивать сетки разных систем и выбирать лучшую, в частности, для задач криобиологии. Сначала методом молекулярной динамики (МД) были получены координаты атомов в системе H_2O –МЭА. На основе МД-результатов смешанная сетка была описана методами теории графов и симплексов Делоне при 300 К во всем концентрационном интервале моноэтаноламина в воде. Для объяснения полученных закономерностей привлечены предыдущие работы авторов и литературные данные по структуре и взаимодействиям в исследуемой системе. Подчеркнута роль аминной группы молекулы МЭА в образовании стабильного комплекса МЭА · H_2O , входящего в смешанную сетку Н-связей исследуемой системы во всем концентрационном интервале. Результаты, полученные методом теории графов, сравнены с исследованием этой системы методом симплексов Делоне. Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными исследованиями смешанной сетки системы H_2O –ЭГ.

Ключевые слова: смешанные сетки водородных связей, жидкая система, моноэтанолламин, топологические методы

DOI: 10.31857/S0044453721050228

Водные растворы аминспиртов в последнее время широко применяются в криобиологии, в частности, для длительной консервации органов и клеток, из-за большого переохлаждения и устойчивости жидкой фазы [1]. Поэтому исследование и описание структур водных растворов аминспиртов является актуальной темой. Отметим, что отрицательное влияние аминной группы в молекуле аминспиртов на биологические системы значительно смягчено водой в водных системах.

Описание структуры жидкости – конденсированной, но подвижной фазы, достаточно трудная задача. В данной работе для описания смешанных сеток водородных связей в жидкой системе вода–моноэтанолламин (МЭА), применены топологические методы, которые были уже применены при описании системы вода–этиленгликоль (ЭГ) [2].

Прежде всего опишем компоненты нашей системы. Молекула МЭА подробно исследована методами квантовой химии [3, 4]. Показано образо-

вание 10 конформеров, из которых в газовой и жидкой фазах устойчивы *gosh*-конформеры. Благодаря наличию трех центров донорности и двух центров акцепторности протонов в молекуле МЭА показана возможность образования внутримолекулярной и межмолекулярной Н-связи, и наличия, также как и в воде, пространственной сетки водородных связей в жидкости. Таким образом, мы исследуем систему, состоящую из смеси двух растворителей: воды и МЭА, с пространственными сетками Н-связей [5]. Прежде чем переходить к описанию жидкой системы вода–МЭА, отметим, что благодаря наличию в молекуле аминной группы, МЭА является основным растворителем: pK_b реакции МЭА + H_2O равняется 4.75 [6], и электроно-донорные свойства молекулы достаточно велики [5]. Заметим также, что существование аминной группы влияет и на донорно-акцепторные свойства группы ОН в молекуле МЭА [7].

Фазовая диаграмма системы H_2O –МЭА была исследована методом дифференциальной скани-

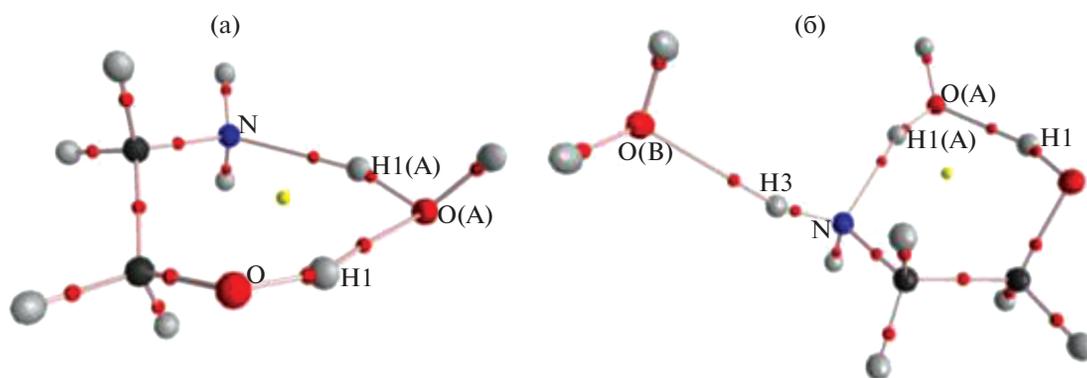


Рис. 1. Образование комплексов: а) МЭА · H₂O; б) МЭА · 2H₂O.

рующей калориметрии [8]. Показано наличие конгруэнтно плавящегося соединения МЭА · 2H₂O при 240 К, инконгруэнтно плавящегося – МЭА · H₂O при 250 К и образование при понижении температуры ограниченных твердых растворов разных составов. При быстром охлаждении растворы всех концентраций переходят в стекло ($T_g = 150$ К). Энтальпии смешения отрицательны во всем концентрационном интервале МЭА [9]. Значения избыточных термодинамических функций смешения имеют минимум на концентрационной зависимости при ~40 мол. % МЭА. Объемные свойства системы, рассчитанные из данных по плотности, имеют минимум в районе ~5 мол. % МЭА, что может указывать на гидрофобные эффекты в данном интервале концентраций МЭА [9]. Разбавленные водные растворы МЭА были исследованы методом диэлектрической спектроскопии с целью определения влияния МЭА на структуру и динамику воды [10]. Полученные результаты сравнены с аналогичными данными для водных растворов этиленгликоля (ЭГ) [11, 12]. Вывод из этих работ – легкое встраивание этих веществ при их малой концентрации в тетраэдрическую сетку Н-связей воды.

Эти две системы – H₂O–МЭА и H₂O–ЭГ, сильно отличаются друг от друга природой и силой взаимодействия компонентов. В работе [2] показано, что молекулы ЭГ легко входят в структуру воды до ~30 мол. % ЭГ, затем превалирует смешанная сетка Н-связей до ~55 мол. % ЭГ. При большей концентрации ЭГ вода входит в структуру жидкого ЭГ. Это понятно, так как у воды и ЭГ одинаковые реакционные группы – ОН. Молекула МЭА в своем составе кроме гидроксильной группы ОН имеет сильно основную аминную группу NH₂, которая реагирует с водой. Интересно, что в воде обе молекулы и ЭГ и МЭА имеют одинаковую конформацию g'Gg', хотя в чистых жидкостях они разные.

В работе [13] показано, что в кластерах МЭА · nH₂O при n = 1–4 образуется устойчивое соединение МЭА · H₂O интересной структуры рис. 1а.

Именно это соединение выступает как гидрофобная частица, объясняя минимум избыточного молярного парциального объема МЭА в разбавленных водных растворах [9]. Это показывает аналогию с водными растворами этилендиамина (ЭД), имеющего две аминные группы в молекуле, образующие устойчивое соединение в растворе ЭД · 2H₂O, выступающее как гидрофобная частица [14].

В исследуемой нами системе два компонента – МЭА и вода. Физико-химические свойства каждого компонента приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства H₂O и МЭА [15, 16]

Параметр	H ₂ O	МЭА
<i>M</i>	18	61
<i>μ</i> , D	1.83	2.27
<i>DN</i> _{SbCl₅}	18	41
<i>T</i> _{пл} , °C	0	10.3
<i>T</i> _{кип} , °C	100	170
<i>pK</i> _b	7	4.75
$\Delta T_{\text{перех}}$	40	38
$\rho(25^\circ\text{C}) \times 10^{-3}$, кг/м ³	0.99707	1.012
$\eta(25^\circ\text{C}) \times 10^3$, Па с	0.8903	18.95
<i>D</i> × 10 ⁵ , см ² /с	2.25	0.055
$\beta_T \times 10^{11}$, Па ⁻¹	45.28	39.6
$\Delta_{\text{вар}}H$, кДж/моль	40.66	49.83
$\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$, кал/(моль К)	28.2	26.9

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

Из таблицы 1 можно сделать следующие выводы. Большой дипольный момент и значительно большая электроно-донорная способность молекулы МЭА по сравнению с водой, что связано с наличием аминной группы в молекуле МЭА. Малая плотность у того и другого компонента, как у всех растворителей, имеющих пространственную сетку водородных связей. Большая разница в вязкостях и не только из-за разницы в молекулярном весе. Меньшая сжимаемость МЭА говорит о большей устойчивости пространственной сетки Н-связей в МЭА.

Данное предисловие было необходимо для объяснения полученных закономерностей в основной части работы – описание смешанной сетки водородных связей в системе H_2O –МЭА во всей области концентраций МЭА, и сравнения полученных результатов с данными о смешанной сетке Н-связей в системе H_2O –ЭГ [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы МЭА в последнее время широко применяются в криобиологии, в частности как криопротекторы для длительной криоконсервации биологических органов для трансплантации [1]. Сильное переохлаждение жидкой фазы в этой системе и стеклование ее при быстром охлаждении связано с наличием устойчивой пространственной сетки Н-связей в жидком водном растворе МЭА. Поэтому исследование смешанных сеток в этой системе, объяснение их свойств и концентрационных закономерностей крайне важно для получения оптимальных условий применения данной системы.

Описание структуры жидкости представляет большие трудности, так как жидкость является конденсированной, но подвижной фазой. Поэтому кроме пространственных координат необходима координата времени. Для описания смешанных сеток мы выбрали метод молекулярной динамики, теорию графов и метод симплексов Делоне.

Методом молекулярной динамики (МД) были получены траектории колебательно-усредненных (V) структур при температуре 300 К. Моделировались смеси моноэтаноламина с водой с различной мольной концентрацией компонентов в условии NPT-ансамбля при температуре 300 К и давлении 1 атм. В каждой системе в прямоугольной расчетной ячейке с периодическими граничными условиями было 1000 молекул с различным соотношением компонентов МЭА и H_2O . Для каждой концентрации были проведены расчеты 8-и независимых вариантов, отличающихся начальными конфигурациями и случайными взаимодействиями с виртуальными частицами столкновительного термостата. Методика подготовле-

ния и вывода молекулярных систем на стационарный режим описана в [17, 18]. Потенциалы для МЭА были взяты теми же, что уже использовались нами при моделировании жидкого МЭА [18], и еще ранее были предложены da Silva и др. [19] при моделировании чистого МЭА и его водного раствора. Для чистой воды существует большое число моделей. Каждая из них хорошо отражает те или иные экспериментальные характеристики воды. В обзоре [20] дан обзор 46 различных моделей воды. В настоящей работе, как и в [19] использовалась гибкая модель воды TIP3P, впервые предложенная Йоргенсенем и др. в 1983 году [21], и остающаяся одной из наиболее популярных моделей при описании взаимодействий биологических молекул с водой. Время релаксации систем до выхода на стационарный режим составляло не менее 200 пс. Продуктивные траектории рассчитывались до 3 нс и более с шагом 1 фс. Усреднение координат атомов для получения V-структур проводилось в интервале 0.1 пс. Траектории содержали V-структуры, записанные с шагом 10 пс. Анализировались водные растворы, содержащие от 0 до 100% МЭА. Конкретно: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 100 мол. % МЭА.

Все дальнейшие расчеты, приведенные в работе, проводились с V-структурами, отстающими друг от друга вдоль траектории на 60 пс. Всего для каждой концентрации рассматривалось 50 структур.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе исследования сеток водородных связей в растворах лежит критерий водородной связи, полученный методом МД из функций радиального распределения. Наличие водородной связи (межмолекулярной и внутримолекулярной) регистрировалось, если расстояние между кислородами двух гидроксильных групп или кислородом и азотом аминной группы не превышало 3.5 Å, а расстояние между кислородом одной из гидроксильных групп и протоном другой гидроксильной или аминной группы, а также азотом аминной группы и протоном гидроксильной или аминной группы не превышало 2.5 Å.

Свойства пространственных сеток Н-связей, полученных на основе критерия водородной связи, исследовались методом теории графов. Напомним некоторые понятия теории графов [22]. Будем считать молекулы веществ вершинами графов, а водородные связи между молекулами – неориентированными ребрами графа.

Последовательность ребер, при которой конец одного ребра является началом другого, называется цепью. Граф называется связным, если для каждой пары вершин существует цепь, которая их соединяет. Компонент связности графа – под-

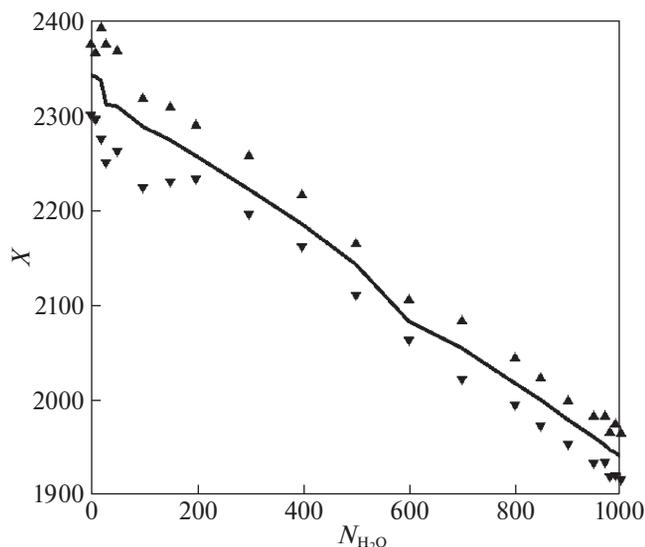


Рис. 2. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества пар молекул в одной структуре, связанных хотя бы одной водородной связью, в зависимости от количества молекул воды ($N_{\text{H}_2\text{O}}$) в растворе.

граф, в котором для любой пары вершин существует связывающая их цепь. Основным параметром, оценивающим сетку Н-связей внутри структуры, является размер максимального компонента связности графа, содержащий наибольшее число его вершин. Он описывается матрицей смежности. Наиболее полную информацию о сетке водородных связей содержит матрица смежности для V-структур, построенная с использованием критерия водородной связи. Это квадратная матрица, у которой число строк и столбцов равно числу вершин графа (числу молекул в системе). Элемент матрицы смежности с индексом (i, j) содержит 1, если i -молекула связана с j -молекулой водородной связью, и 0, если молекулы не связаны. Единицы в матрице могут быть заменены на некоторый положительный коэффициент, который выражает то или иное свойство этого ребра в графе.

Одной из основных задач этого исследования была проверка гипотезы о том, что все молекулы данной системы для всех концентраций образуют единую сетку водородных связей. Эта гипотеза подтвердилась. Полученные данные позволяют утверждать, что при рассматриваемой температуре в 300К практически все молекулы в растворах всех концентраций образуют единую трехмерную сетку водородных связей. Максимум одна молекула в растворе может не входить в эту сетку. Для нахождения компонентов связности графа рассматриваемых систем был использован алгоритм Тарьяна [23]. Результатом его работы является

количество компонентов связности в графе, их размер, а также список вершин с указанием их принадлежности к тому или другому компоненту связности.

На рис. 2 изображен график, отражающий число пар молекул в 1 структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь в зависимости от количества молекул воды в растворе. Черными треугольниками сверху и снизу графика отмечены максимальное и минимальное значение этого параметра, что позволяет оценить диапазон его изменения. Из этого рисунка видно, что с увеличением количества молекул воды в структуре, среднее количество водородных связей в системе уменьшается. Суммарное уменьшение составляет примерно 17%. Заметим, что в системе ЭГ– H_2O подобная зависимость имеет обратный характер [2]. На разницу между системами ЭГ– H_2O и МЭА– H_2O уже было указано выше. Если в системе ЭГ– H_2O молекулы воды встраиваются в сетку Н-связей ЭГ, то в системе МЭА– H_2O молекулы воды реагируют с молекулой МЭА, разрывая внутримолекулярную Н-связь ее и образуя две межмолекулярные Н-связи с одной молекулой воды. Образуется устойчивый комплекс МЭА · H_2O , показанный на рис. 1 [13]. Именно он встраивается в сетку воды.

В работе [13] исследована микросольватация молекулы МЭА n молекулами H_2O ($n = 1-4$). Показано образование разных комплексов, из которых наиболее устойчивы МЭА · H_2O и МЭА · $2\text{H}_2\text{O}$. Среди десяти комплексов МЭА · $2\text{H}_2\text{O}$ наиболее устойчив комплекс на рис. 1б.

Именно эти два комплекса отмечены на фазовой диаграмме. Образование этих комплексов уменьшает количество водородных связей в системе. Очень важно подчеркнуть, что основную роль играет водородная связь ОН (воды) – NH_2 (МЭА). Она носит отчасти ковалентный характер и упрочняет Н-связи вода–вода, что проявляется в гидрофобном характере малых добавок МЭА к воде вместе с образующейся устойчивой частицей МЭА · H_2O , которая, вписывается в пространственную сетку Н-связей как воды, так и МЭА [13].

На рис. 3 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул моноэтаноламина изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды – линией, состоящей из точек, сплошная линия – это количество водородных связей между молекулой воды и молекулой МЭА.

Из графика видно, что максимум водородных связей между разными молекулами несколько смещен в сторону большей, чем 50 мол. % концентрации воды. Из рисунка можно сделать вывод, что примерно в диапазоне 40–70 мол. % воды

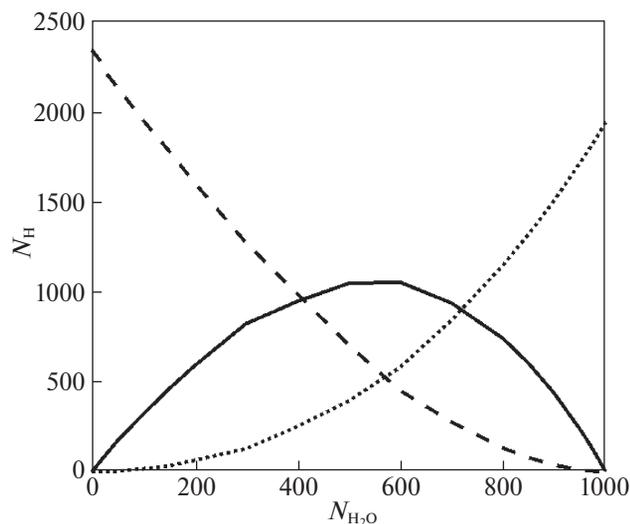


Рис. 3. Среднее количество водородных связей (N_H) в структуре, связывающих различные пары молекул в зависимости от количества молекул воды в растворе (N_{H_2O}): количество пар молекул моноэтаноламина изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды — линией, состоящей из точек, сплошная линия — это количество водородных связей между молекулами воды и моноэтаноламина.

превалируют смешанные водородные связи между молекулами МЭА и воды. Отметим, что данный рисунок похож на аналогичный рисунок в системе H_2O –ЭГ, только в системе H_2O –ЭГ несколько больший концентрационный интервал превалирования смешанных сеток (от 30 до 70 мол. % воды).

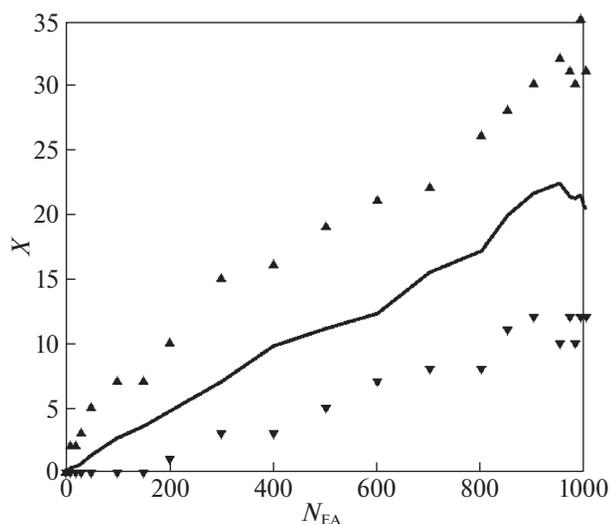


Рис. 4. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества молекул моноэтаноламина, имеющих внутримолекулярную водородную связь при увеличении количества молекул моноэтаноламина (N_{EA}).

Критерий водородной связи позволяет подсчитать количество молекул МЭА, имеющих внутримолекулярную водородную связь. Суммарное количество таких молекул приведено на рис. 4.

Из рисунка видно, что среднее количество молекул, имеющих внутримолекулярную Н-связь возрастает с концентрацией МЭА в растворе. Зависимость такая же, как и в системе H_2O –ЭГ, только внутримолекулярных водородных связей в три раза меньше при всех концентрациях.

На рис. 5 приведен график относительной частоты появления молекул с внутримолекулярной связью. Интересно, что с увеличением концентрации молекул МЭА она не меняется. В системе H_2O –ЭГ картина несколько иная. Частота появления внутримолекулярной Н-связи несколько увеличивается с концентрацией ЭГ и почти в два–три раза больше количество этих молекул, чем в системе H_2O –МЭА, при всех концентрациях.

Это объясняется тем, что каждая молекула МЭА приходит в раствор с внутримолекулярной Н-связью, а молекула ЭГ, в основном, образует внутримолекулярную Н-связь в присутствии воды, так как в водном растворе происходит конформационный переход ее молекулы из tGg' в $g'Gg'$ в конформацию, благоприятную для образования внутримолекулярной Н-связи [12].

Перейдем к рассмотрению ближайшего окружения каждой молекулы в растворе. Наиболее точным методом, позволяющим определить какие молекулы в данный момент времени находятся в непосредственной близости с выбранной молеку-

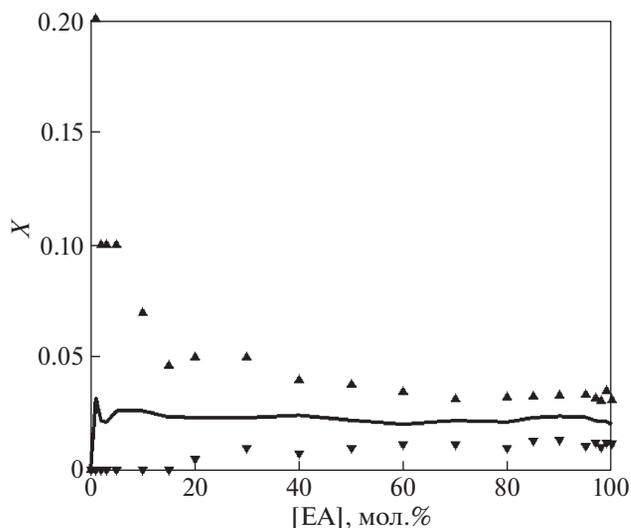


Рис. 5. Среднее значение (X) и диапазон изменения относительной частоты появления молекул моноэтаноламина с внутримолекулярной водородной связью в зависимости от концентрации моноэтаноламина (EA) в растворе.

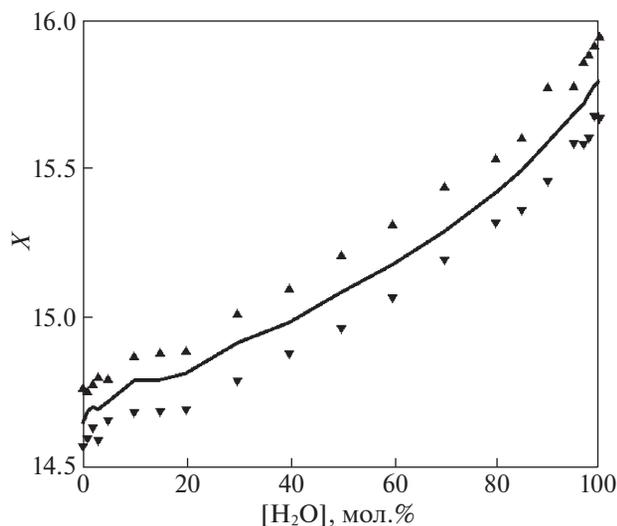


Рис. 6. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне в зависимости от концентрации воды.

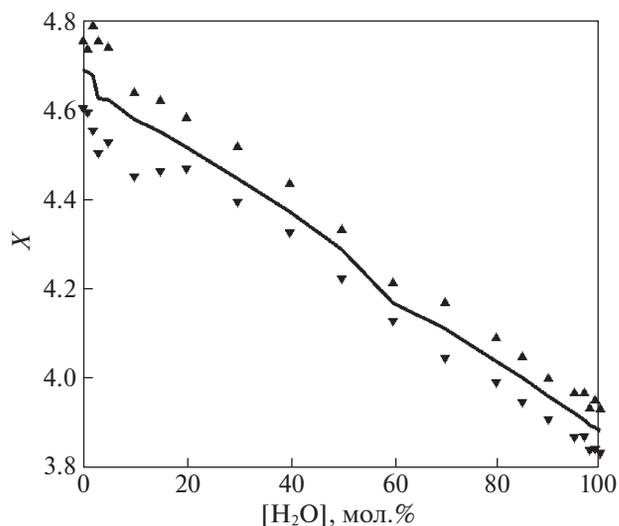


Рис. 7. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества водородных связей у одной молекулы в зависимости от концентрации воды.

лой, является построение сетки Делоне, в узлах которой находятся молекулы рассматриваемых жидкостей [24].

В настоящей работе рассматриваются точки в пространстве, соответствующие координатам центра масс молекул. Для этой трехмерной системы точек строится триангуляция Делоне и, соответствующее ей разбиение пространства на многогранники Вороного с учетом периодических граничных условий [24], заданных при расчетах методом молекулярной динамики.

Многогранники Вороного разбивают все пространство на области, в каждой из которых расстояние от любой ее точки до расположенной в ее центре молекулы меньше, чем до любой другой. Это позволяет разбить весь объем рассматриваемой жидкости на локальные объемы, относящиеся к каждой молекуле. Симплексы Делоне (в трехмерном пространстве тетраэдры), напротив, характеризуют межмолекулярное пространство, поскольку сферы, проведенные через вершины этих тетраэдров, не содержат никаких молекул, причем, эти сферы могут пересекаться [24].

Рассмотрим произвольную молекулу в структуре. Построение триангуляции Делоне в конкретный момент времени позволяет выделить все молекулы в ее ближайшем окружении и дает возможность построить матрицу смежности для такой сетки. Сравнение свойств сетки, построенной на основе критерия водородной связи, и сетки, построенной на основе триангуляции Делоне, является предметом исследования.

На рис. 6 представлено среднее значение (сплошная линия) и диапазон изменения количества соседей у произвольной молекулы на сетке

Делоне. При этом практически всегда молекула, которая оказывалась связанной с выбранной молекулой водородной связью, также являлась ее соседкой на сетке Делоне. В каждой структуре максимум один раз это свойство оказывалось не выполненным. Это соответствует очень редко встречающемуся расположению молекул, когда их центры оказываются достаточно далеко друг от друга, в то время как атом водорода одной из молекул и атом кислорода или азота другой молекулы расположены так, что критерий водородной связи выполнен.

Из рис. 6 видно, что количество соседей в чистом моноэтаноламине равно примерно 14.6. При увеличении количества добавленной воды этот показатель растет и становится равным 15.8. Таким образом, в окружении одной молекулы в среднем добавляется лишь один сосед. Картина аналогична той, что была найдена в системе H_2O –ЭГ [2].

Если посмотреть на среднее значение количества водородных связей у одной молекулы (рис. 7), то этот показатель, напротив, уменьшается с 4.68 в чистом МЭА до 3.88 в чистой воде.

В системе H_2O –ЭГ данная зависимость обратная – от 3.63 у чистого ЭГ до 3.88 у чистой воды. Это различие также объясняется образованием стабильного комплекса $\text{МЭА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в системе H_2O –МЭА. Подобного комплекса ($\text{ЭГ} \cdot \text{H}_2\text{O}$) нет в системе H_2O –ЭГ.

На рис. 8 приведен график среднего значения и диапазона изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне, которые не имеют с ней водородных связей.

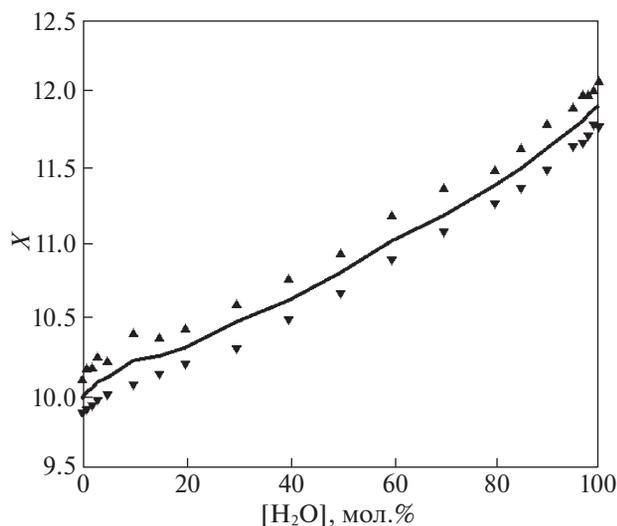


Рис. 8. Среднее значение (X) и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы, не связанных с ней водородной связью в зависимости от концентрации воды.

После рассмотрения соседей у одной молекулы в структуре без уточнения, какая это молекула — воды или МЭА, интересно посмотреть эти характеристики для каждого вида молекул. На рис. 9 приведены графики среднего количества соседей у молекулы МЭА на сетке Делоне (сплошная линия), имеющих с ней водородную связь (линия точек) и не имеющих с выделенной молекулой МЭА на сетке Делоне водородной связи (пунктир).

Обращает на себя внимание среднее количество соседей молекулы МЭА на сетке Делоне, которое возрастает на 6 единиц при увеличении количества воды в растворе. На рис. 10 приведены такие же графики для молекулы воды.

Общее увеличение среднего количества соседей для молекулы воды почти в 2 раза меньше, чем для молекулы МЭА. Среднее количество водородных связей у молекулы МЭА увеличивается примерно в полтора раза больше, чем у молекулы воды.

50 структур, по которым мы вычисляли все характеристики окружения молекул, выбирались из траектории с интервалом в 60 пс. Таким образом, общее время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Общее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы, говорит о подвижности молекул в растворе. На рис. 11 приведены графики среднего количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь — (линия из точек), пунктирная линия — это соседи на сетке

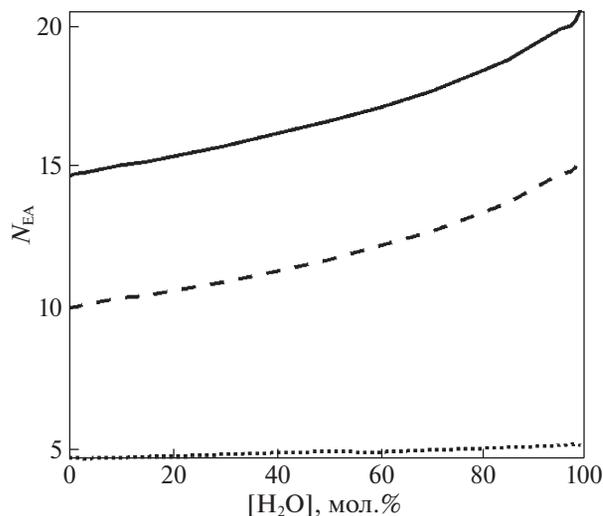


Рис. 9. Среднее количество соседей (N_{EA}) у молекулы моноэтаноламина на сетке Делоне — сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь — линия, состоящая из точек; пунктирная линия — это соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи в зависимости от концентрации воды.

Делоне, не имевшие с выделенной молекулой водородной связи.

Заметно, что все три графика имеют излом в точке, когда количество воды стало равно ~60 мол. %. Причем, до этой концентрации они меняются незначительно, а потом наблюдается быстрый рост показателя. Общее увеличение количества различных молекул, имевших водород-

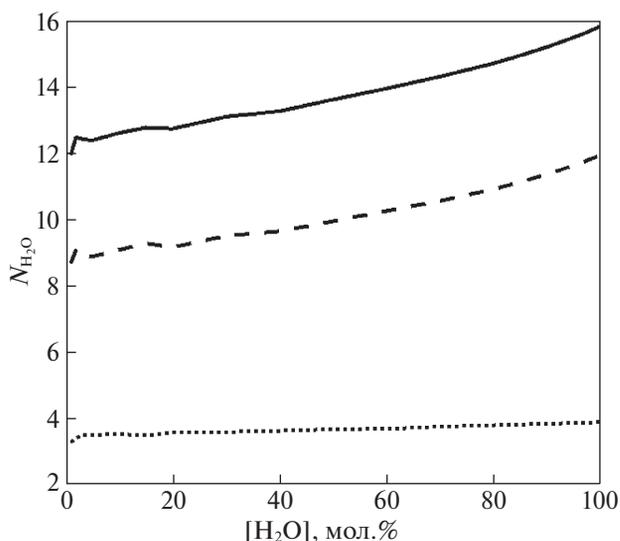


Рис. 10. Среднее количество соседей (N_{H_2O}) у молекулы воды на сетке Делоне — сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь — линия, состоящая из точек; пунктирная линия — это соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи в зависимости от концентрации воды.

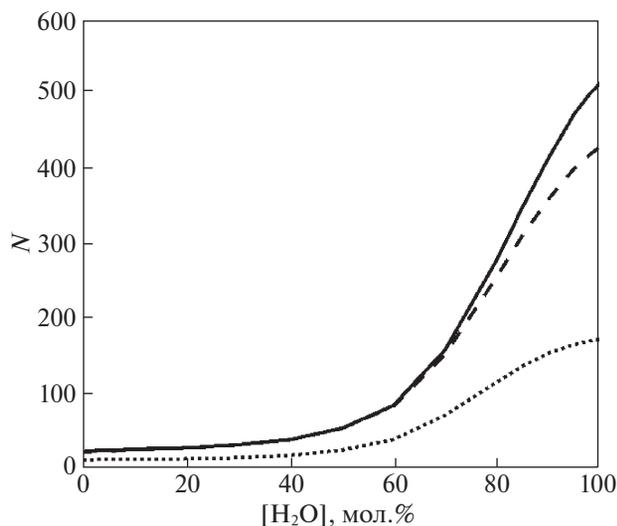


Рис. 11. Среднее количество различных молекул (N) в течение 3 нс моделирования, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия); имели с ней водородную связь — (линия из точек); являлись ее соседями на сетке Делоне, но не имели с ней водородных связей (пунктирная линия).

ную связь с данной молекулой при изменении мольной концентрации воды увеличилось в 18 раз. При этом общее число молекул, которые на сетке Делоне были в числе соседей данной молекулы в течение 3 нс увеличилось примерно в 25 раз. Отметим, что все три графика имеют излом при ~ 60 мол. % воды.

Аналогичные графики были построены для молекул МЭА и воды. Оба графика похожи на рис. 11. Излом зависимостей обнаружен при ~ 60 мол. % H_2O , общее количество различных молекул, которые были соседями молекул МЭА или воды за 3 нс увеличилось в 25 раз.

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водородной связи, интересным является такой показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных 50 структур вдоль траектории. На рис. 12 изображено среднее значение этого показателя в виде сплошной линии. Маленькие треугольники, как и прежде, изображают максимальное значение частоты появления водородной связи.

Видно, что в чистом моноэтанолаmine и в растворе, содержащем меньше 70 мол. % воды имеются водородные связи, которые встречаются практически во всех структурах. При этом рассмотренные структуры охватывают временной интервал 3 нс. Такие долгоживущие водородные

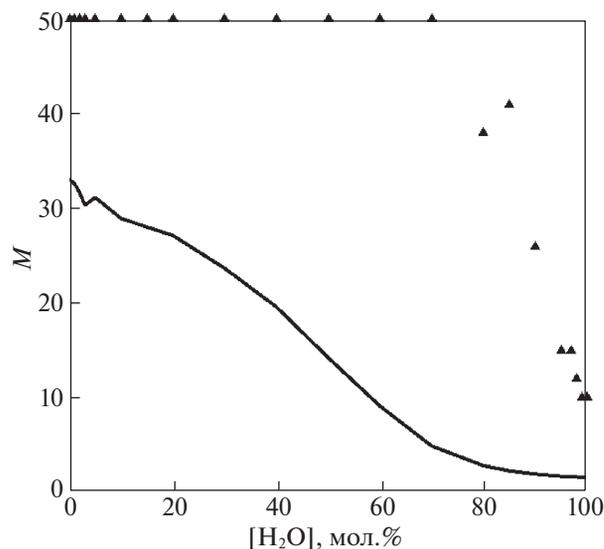


Рис. 12. Среднее значение частоты (M) появления водородной связи среди рассмотренных 50 структур (сплошная линия) в зависимости от концентрации воды. Черные треугольники — максимальное значение показателя.

связи если и разрываются, то не более чем на 60 пс, а затем восстанавливаются снова.

Таких водородных связей достаточно много, поскольку среднее значение частоты остается больше трети от максимального значения вплоть до концентрации воды в 30 мол. %. Аналогичный показатель рассмотрен и для соседних молекул на сетке Делоне рис. 13.

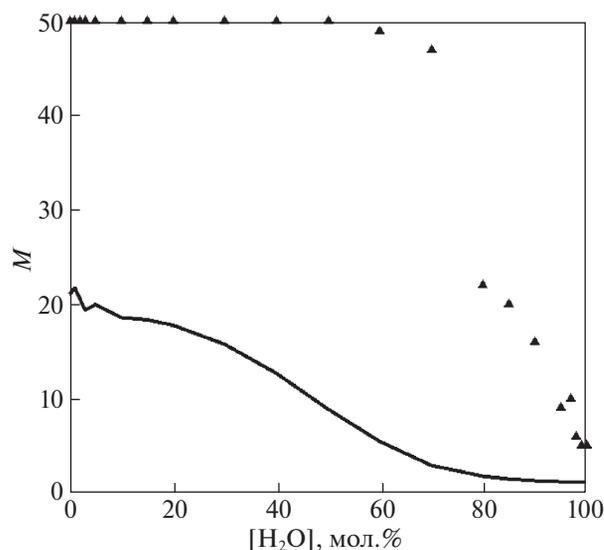


Рис. 13. Среднее значение (M) частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур (сплошная линия) в зависимости от концентрации воды. Черные треугольники — максимальное значение показателя.

Если рассмотреть на этом рисунке максимальное значение частоты соседства, то видно, что вплоть до ~70 мол. % воды в растворе есть пары молекул, которые оказывались соседними во всех рассмотренных структурах. Сравнение полученных данных рис. 12 и 13 с аналогичными показателями в системе H_2O –ЭГ показывает схожесть, но до значительно меньшей концентрации воды – до 30 мол. % воды [2]. Напомним, что рассматривались структуры во временном интервале 3 нс.

В работе [25] мы уже оценивали времена жизни водородной связи чистых веществ – воды и моноэтаноламина на примере V-структур, рассчитанных методом МД при близкой температуре 293 К. Однако, траектории в той работе были менее продолжительными: для воды – менее 500 пс, а для МЭА – менее 1 нс. Соответствующее время жизни Н-связи в воде оценивалось в 75 пс, а для МЭА этот параметр установить не удалось.

Таким образом, система H_2O –МЭА исследована методами молекулярной динамики, теории графов и симплексов Делоне при 300 К. Методом теории графов показано, что во всем концентрационном интервале этой системы все молекулы связаны в смешанную пространственную сетку водородных связей.

Получены следующие характеристики сеток:

а) среднее количество пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь;

б) среднее количество Н-связей в структуре, связывающих различные пары молекул;

в) среднее количество молекул МЭА, имеющих внутримолекулярную Н-связь;

г) среднее значение относительной частоты появления молекул МЭА с внутримолекулярной Н-связью. Максимальные и минимальные значения этих величин.

Сравнение концентрационных зависимостей полученных величин с аналогичными данными в системе H_2O –ЭГ, полученными нами ранее [2], показывает разную картину – среднее значение количества молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь уменьшается с увеличением концентрации воды в растворе МЭА, а в растворе ЭГ – увеличивается. Подробно рассмотрено влияние аминной группы молекулы МЭА на взаимодействие вода – МЭА в системе H_2O –МЭА с привлечением ранних работ авторов и литературных данных. Показано образование достаточно стабильного комплекса МЭА · H_2O , разрывающего внутримолекулярную связь в молекуле МЭА и образующего связи одной молекулы H_2O с ОН- и NH_2 -группами одной молекулы МЭА. Именно поэтому концентрационная зависимость (рис. 2) имеет такой характер.

Симплексы Делоне, характеризующие межмолекулярное пространство, позволяют выделить ближайшее окружение молекулы в системе и получить следующие характеристики:

а) среднее количество соседей у одной молекулы на сетку Делоне;

б) среднее количество водородных связей у одной молекулы;

в) среднее количество соседних молекул, не связанных с выбранной молекулой Н-связью, а также эти величины для молекулы МЭА и воды.

Результаты, полученные методом симплексов Делоне, дополняют картину полученную теорией графов. Сравнение с системой H_2O –ЭГ показывает схожесть, но изменения наклонов концентрационных зависимостей и ряд других характеристик различны.

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baudot A., Sacela C., Daurte M.L., Fausto R.* // *Cyobiology* 2002. V. 44. P. 150.
2. *Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии*. 2021. № 7. В печати.
3. *Raudino A., Millefiore S.* // *J. Mol. Structure* 1979. № 51. P. 295.
4. *Millifiore S., Raudino A., Zucarello F.* // *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 1980. B. 123. S. 67.
5. *Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67. С. 275.
6. *Лурье Ю.Ю.* “Справочник по аналитической химии”. М.: Химия, 1971.
7. *Vorobyov I., Yappert M.C., DuPre D.B.* // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 668.
8. *Klapshin Yu.P., Solonina I.A., Rodnikova M.N. et al.* // *Mendeleev Communications*. 2020. V. 30. № 4. P. 534.
9. *Touhara H., Okazaki S., Okino F., Tanaka H. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. V. 14. P. 145.
10. *Родникова М.Н., Спивак Г.В., Ястремский П.С., Маркова В.Г.* // *Журн. структур. химии*. 1987. Т. 28. С. 148.
11. *Ястремский П.С., Харькин В.С., Гончаров В.С. и др.* // Там же. 1983. Т. 24. С. 91
12. *Matsugami M., Takamuku T., Otomo T., Yamaguchi T.* // *J. Phys. Chem.* 2006. V. 110. P. 12372.
13. *Huang Z., Dai Y., Wang H., Yu L.* // *J. Mol. Model.* 2011. V. 17. P.2781.
14. *Родникова М.Н., Исаев А.Н., Засыпкин С.А.* // *Координац. химия*. 1991. Т. 17. С.1467.

15. Родникова М.Н., Самигуллин Ф.М., Солонина И.А., Сироткин Д.А. // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 2. С. 276.
16. Лобышев В.И., Калининченко Л.П. Изотопные эффекты D₂O в биологических системах М.: Наука, 1978.
17. Белащенко Д.К., Родникова М.Н., Балабаев Н.К., Солонина И.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1171.
18. Балабаев Н.К., Белащенко Д.К., Родникова М.Н. и др. // Там же. 2015. Т. 89. № 3. С. 401.
19. da Silva E.F., Kuznetsova T., Kwamme B., Merz Jr K.M. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 3695.
20. Guillot B. // J. Mol. Liquids. 2002. V. 101. P. 219
21. Jorgansen W.L., Chandraskhar J., Madura J.D., Impey Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
22. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1968.
23. Tarjan R.E. // SIAM J. Comput. 1972. V. 1. № 2. P. 146.
24. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск СО РАН, 2000.
25. Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K. // J. Mol. Liquids 2019. V. 283. С. 374.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.6.018.462

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА
НАТРИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ

© 2021 г. Л. В. Шеина^{а,*}, Е. В. Карасева^{а,**}, В. С. Колосницын^а

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

*e-mail: sheina.l.v@gmail.com

**e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 16.06.2020 г.

После доработки 28.10.2020 г.

Принята к публикации 30.10.2020 г.

Оценена растворимость и изучены физико-химические свойства (электропроводность, вязкость и относительная плотность) растворов перхлората натрия в сульфолане в широком концентрационном и температурном диапазонах. Установлено, что растворимость NaClO_4 в сульфолане (0.53 моль/л) значительно ниже растворимости LiClO_4 (2.77 моль/л). Удельные электропроводности растворов перхлоратов натрия и лития равных концентраций в сульфолане сопоставимы, а вязкость растворов перхлората натрия выше, чем растворов перхлората лития. Показано, что коррелированная электропроводность растворов перхлората натрия в сульфолане выше, чем растворов перхлората лития, что указывает на более высокую степень электролитической диссоциации перхлората натрия. Сделан вывод, что энергии активации электропроводности и вязкого течения сульфолановых растворов перхлората натрия выше, чем перхлората лития, что обусловлено большим размером сольватированных ионов Na^+ , по сравнению с сольватированными ионами Li^+ . Анодная устойчивость раствора перхлората натрия в сульфолане составляет 5.45 В отн. Na/Na^+ электрода сравнения, что на 0.2–0.5 В превышает анодную устойчивость растворов перхлората натрия в органических карбонатах.

Ключевые слова: сульфолан, перхлорат натрия, электролитные растворы, натриевые аккумуляторы

DOI: 10.31857/S0044453721050241

Преимуществом литий-ионных и литий-серных аккумуляторов являются высокие удельные энергия и мощность, недостатком — высокая цена [1, 2]. Высокая стоимость литиевых аккумуляторов во многом объясняется растущим спросом на литий и ограниченностью запасов литийсодержащего сырья. Содержание натрия в недрах планеты на три порядка превосходит содержание лития, цены на натрий существенно ниже цен на литий, и поэтому натрий-ионные и натрий-серные аккумуляторы рассматриваются как перспективные направления развития “пост-литиевых” технологий хранения энергии.

Натрий-ионные и натриевые аккумуляторы уступают литий-ионным и литиевым аналогам по удельной энергии, поскольку удельная электрохимическая емкость и стандартный электродный потенциал металлического натрия ($Q_{\text{Na}} = 1166 \text{ (мА}\cdot\text{ч)/г}$, $E(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71 \text{ В}$) меньше удельной емкости и стандартного электродного потенциала лития ($Q_{\text{Li}} = 3860 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$, $E(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.05 \text{ В}$). Имея неоспоримое преимущество по

экономическим показателям, натрий-ионные аккумуляторы несомненно будут востребованы в областях, где не так важны энергетические характеристики, а решающим фактором является стоимость источника энергии, например, в стационарных системах хранения энергии [1–4].

Важной задачей разработки натрий-ионных и натрий-серных аккумуляторов является создание стабильных электролитов. Согласно библиографическому анализу, проведенному Vignagooban К. с соавт. [5], за последние 25 лет наблюдается рост исследований по электролитам для натриевых и натрий-ионных аккумуляторов. Наиболее изученными жидкими электролитными системами являются электролитные растворы на основе органических карбонатов, их смесей, а также смесей с некоторыми эфирами (глимами, тетрагидрофураном) [5–7]. В качестве электролитных солей исследуются такие соли натрия, как перхлорат (NaClO_4), тетрафторборат (NaBF_4), трифторметансульфонат (NaSO_3CF_3), гексафторфосфат

(NaPF_6) и бис(трифторметансульфонил)имид ($\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$).

Сульфоны, благодаря высокой электрохимической устойчивости, давно признаны перспективными электролитными растворителями и соразтворителями для электролитов высоковольтных литиевых и литий-ионных аккумуляторов [8, 9]. Еще более перспективно применение электролитных растворов на основе сульфонов в натриевых аккумуляторах, поскольку более низкий электродный потенциал натрия может быть компенсирован применением в положительных электродах высокопотенциальных электродных материалов. Однако свойства растворов солей натрия в сульфонах практически не изучены. Наиболее ранние публикации [10, 11] посвящены изучению электропроводности сильно разбавленных растворов перхлората натрия в водно-сульфоляновых смесях при 30 и 35°C. В последнее десятилетие появились работы, в которых сульфолян предлагается в качестве соразтворителя в электролитных системах на основе карбонатов [12], в смесях с ионными жидкостями [13] и в полимерных электролитах [14] с целью повышения термической устойчивости электролитов и пожаробезопасности натрий-ионных аккумуляторов в целом.

Целью данной работы являлись оценка растворимости и изучение физико-химических свойств растворов перхлората натрия в сульфоляне в широком концентрационном и температурном диапазонах и сравнение со свойствами растворов перхлората лития в сульфоляне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраметиленсульфон (сульфолян) (99%, Sigma-Aldrich) осушали двойной вакуумной перегонкой. Перхлорат натрия получали реакцией нейтрализации гидроокиси натрия ("х.ч.", ГОСТ 4328-77) хлорной кислотой ("х.ч.", ТУ 6-09-2878-84). Соль очищали перекристаллизацией из водного раствора и осушали в вакууме при температуре 100°C в присутствии цеолитов (4 Å). Содержание воды в соли контролировали методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы поглощения в области 3450–3620 см^{-1} , соответствующей валентным симметричным колебаниям гидроксильной группы. Спектры поглощения твердой соли снимали в таблетках с мелкокристаллическим бромидом калия (KBr) на ИК-спектрометре Shimadzu IR Prestige 21. Использовали бромид калия марки FT-IR grade, $\geq 99\%$ (Sigma Aldrich), который дополнительно прокачивали при 600°C и снимали его спектр. В спектре прокаленного KBr полосы валентных колебаний гидроксильных групп отсутствовали. Для исключения адсорбции атмосферной влаги в мелкокристаллический бромид калия подготовку образцов (взятие навески

NaClO_4 , перетирание с KBr в агатовой ступке, загрузку образца в пресс-форму и прессование таблеток) проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха. Система осушки атмосферы внутри перчаточного бокса позволяет поддерживать влажность на уровне 10–20 ppm.

Приготовление электролитных растворов осуществляли объемно-весовым методом в перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха (содержание H_2O 10–20 ppm). Содержание влаги в электролитных растворах устанавливали методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с использованием автоматического титратора Titroline®7500 KF trace (SI Analytics). Содержание воды в 0.53 М растворе NaClO_4 в сульфоляне по результатам кулонометрического титрования составляло 45 ± 4 ppm.

Удельную электропроводность электролитных растворов определяли в кондуктометрических ячейках с платиновыми черненными электродами, откалиброванных по стандартным растворам KCl [15]. Для измерения относительной плотности и кинематической вязкости использовали стеклянные пикнометры и вискозиметры Убеллоде [16], модернизированные для работы с безводными растворами.

Электрохимическую устойчивость растворов перхлоратов натрия и лития в сульфоляне определяли методом циклической вольтамперметрии (ЦВА) в трехэлектродной стеклянной ячейке с платиновым рабочим электродом ($S = 0.092 \text{ см}^2$) относительно Na/Na^+ (для раствора NaClO_4 в сульфоляне) и относительно Li/Li^+ (для раствора LiClO_4 в сульфоляне) в диапазоне потенциалов –100–6000 мВ при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$). Скорость развертки потенциала варьировалась от 2 до 100 мВ/с.

Растворимость перхлората натрия в сульфоляне при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ оценивали методом последовательного растворения навесок и разбавления насыщенного раствора соли до исчезновения донной фазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость перхлората натрия в сульфоляне при $25 \pm 1^\circ\text{C}$, оцененная методами растворения навески соли и последовательного разбавления насыщенного раствора, составила около 0.43 моль/кг, что соответствует 0.53 моль/л. Это значение значительно ниже, чем растворимость перхлората лития в сульфоляне (2.77 моль/л [17]).

Физико-химические свойства растворов NaClO_4 в сульфоляне, изученные в температурном диапазоне 30–60°C, суммированы в табл. 1 и 2.

Удельные электропроводности растворов перхлоратов натрия и лития в сульфоляне практиче-

Таблица 1. Удельная электропроводность растворов перхлората натрия в сульфолане

C_{NaClO_4} , моль/л	$\chi \times 10^3$, Ом ⁻¹ см ⁻¹				
	293.15 К	303.15 К	313.15 К	323.15 К	333.15 К
0.014	0.042	0.115	0.145	0.178	0.214
0.034	0.129	0.260	0.329	0.404	0.486
0.270	1.042	1.352	1.710	2.109	2.575
0.532	1.410	1.868	2.410	3.020	3.497

Таблица 2. Динамическая вязкость и относительная плотность растворов перхлората натрия в сульфолане

C_{NaClO_4} , моль/л	$\eta \times 10^3$, Па с				ρ , г/см ³			
	303.15 К	313.15 К	323.15 К	333.15 К	303.15 К	313.15 К	323.15 К	333.15 К
0.014	—	—	—	—	1.2734	1.2658	1.2550	1.2465
0.034	—	—	—	—	1.2748	1.2666	1.2572	1.2482
0.068	11.06	8.46	6.61	5.25	1.2764	1.2681	1.2583	1.2508
0.135	11.89	9.10	7.19	5.71	1.2797	1.2717	1.2629	1.2542
0.270	13.93	10.53	8.28	6.46	1.2892	1.2818	1.2729	1.2647
0.532	18.87	13.96	10.59	8.05	1.3080	1.2983	1.2908	1.2803

Таблица 3. Энергии активации электропроводности ($E_{\text{акт}}(\chi)$) и вязкого течения ($E_{\text{акт}}(\eta)$) растворов перхлоратов натрия и лития [15] в сульфолане (303.15–333.15 К)

C_{NaClO_4} , моль/л	$E_{\text{акт}} \pm 0.1$ кДж моль ⁻¹		C_{LiClO_4} , моль/л	$E_{\text{акт}} \pm 0.1$ кДж моль ⁻¹	
	$E_{\text{акт}}(\chi)$	$E_{\text{акт}}(\eta)$		$E_{\text{акт}}(\chi)$	$E_{\text{акт}}(\eta)$
0.068	17.2	20.7	0.069	17.1	20.3
0.135	17.2	20.4	0.136	16.8	20.6
0.270	18.0	21.4	0.268	15.7	20.5
0.532	17.7	23.8	0.527	15.6	20.8

ски совпадают (рис. 1а), а вязкость растворов перхлората натрия (рис. 1б) выше вязкости растворов перхлората лития равной концентрации [15]. Электропроводность, исправленная на вязкость (корректированная электропроводность), растворов перхлората натрия выше, чем растворов перхлората лития (рис. 1в). Это указывает на то, что степень диссоциации перхлората натрия в сульфолане выше, чем перхлората лития.

С увеличением концентрации соли энергия активации электропроводности перхлората натрия в сульфолане изменяется слабо, а энергия активации вязкого течения увеличивается. Энергии активации электропроводности и вязкого течения сульфолановых растворов перхлората натрия выше, чем растворов перхлората лития равных концентраций (табл. 3). Этот факт может быть следствием большего размера сольватированных сульфоланом ионов натрия, по сравнению с размерами сольватированного иона лития.

Сравнительный анализ литературных [10, 11, 15, 18–21] и полученных нами экспериментальных данных показал, что предельная эквивалентная электропроводность (λ_0) растворов перхлората натрия в сульфолане, как и в других апротонных растворителях (АДР), незначительно выше, чем растворов перхлората лития (табл. 4), а константы ассоциации этих солей примерно равны.

Удельная электропроводность растворов NaClO_4 и LiClO_4 в сульфолане в 3–6 раз ниже удельной проводимости растворов этих солей в карбонатных растворителях. Но значения корректированной электропроводности этих растворов отличаются незначительно (табл. 5). Это указывает на то, что причиной низкой электропроводности растворов перхлоратов натрия и лития в сульфолане является высокая вязкость, которая в 4–6 раз превышает вязкость карбонатных растворов. Различия в физико-химических свойствах растворов перхлоратов натрия и лития коррели-

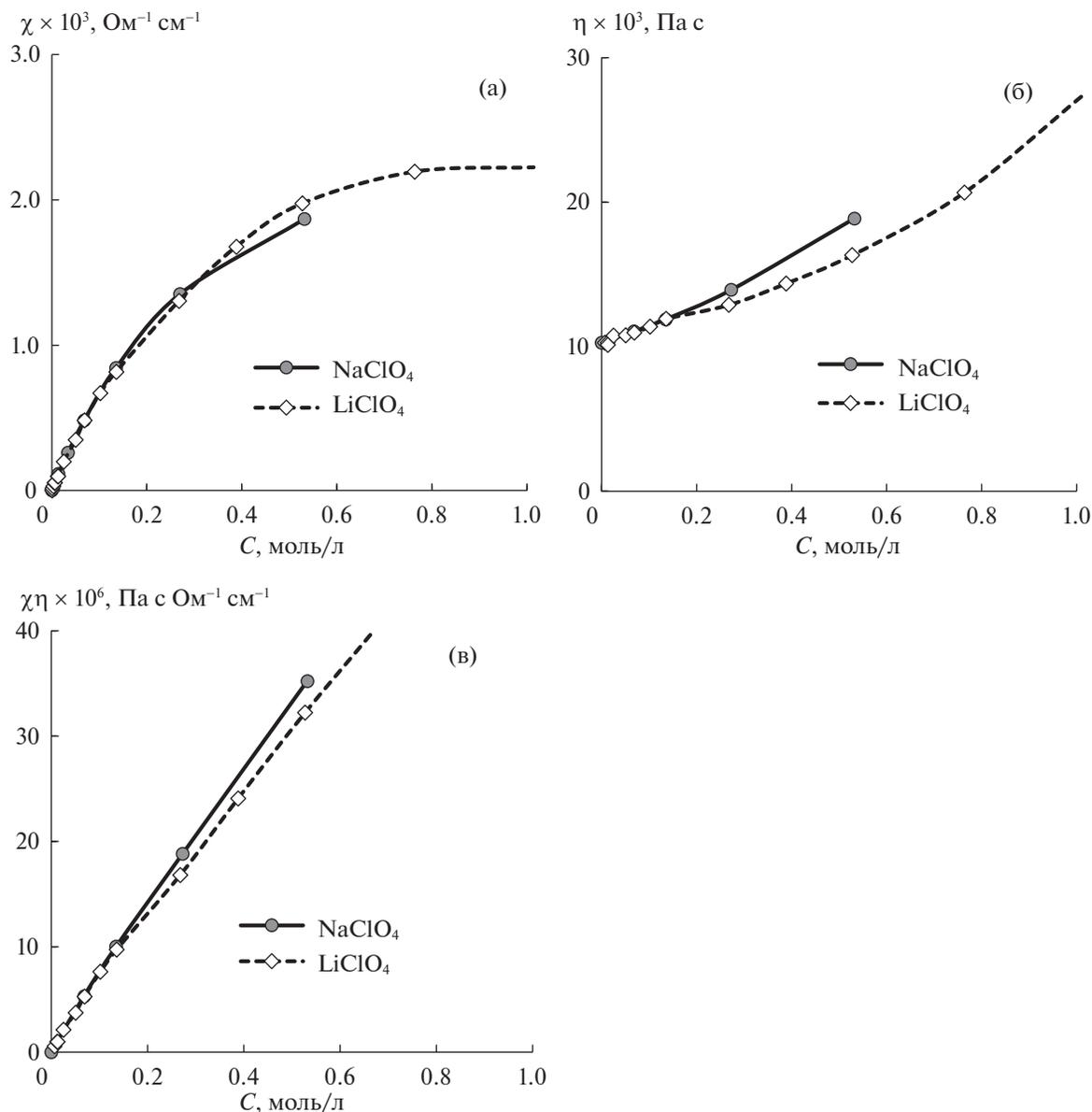


Рис. 1. Изотермы (303.15 К) удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б) и скорректированной электропроводности (в) растворов перхлората натрия и перхлората лития в сульфолане.

руют с размерами катионов, катион натрия примерно на 25% больше катиона лития.

Различия в электропроводностях перхлората лития и перхлората натрия в сульфолане и пропиленкарбонате обусловлены как различиями в степенях ассоциации солей, так и различиями в ионной подвижности (табл. 4). В концентрированных растворах эти тенденции сохраняются. Поскольку сульфолан обладает более слабыми донорными свойствами, по сравнению с пропиленкарбонатом, различия в энергии сольватации катионов лития и натрия в сульфолане проявляются в меньшей степени, чем в пропиленкарбонате. Эта гипотеза подтверждается сравнением

величин электропроводности, исправленной на вязкость, растворов LiClO_4 и NaClO_4 в сульфолане и пропиленкарбонате (табл. 5), показывающим, что различия в ионных концентрациях растворов солей в сульфолане существенно ниже, чем в пропиленкарбонате.

Известно, что сульфолан отличается высокой устойчивостью к окислению, но может подвергаться восстановлению. Наши исследования электрохимической стабильности растворов литиевых солей в сульфолане показали, что их анодная устойчивость составляет от 5.0 до 5.8 В (относительно Li/Li^+) в зависимости от аниона соли [15].

Таблица 4. Предельная молярная электропроводность (λ_0) и константы ассоциации ($K_{\text{асс}}$) перхлоратов натрия и лития в сульфолане (SL), пропиленкарбонате (PC), гамма-бутиролактоне (γ -BL) и ацетонитриле (AN) при 298.15 K [10, 15, 18–21]

АДР	$\lambda_0 \times 10^4, \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$		$K_{\text{асс}}, \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1}$	
	NaClO ₄	LiClO ₄	NaClO ₄	LiClO ₄
SL (303.15 K)	10.35 [10]	9.50 [15]	–	24.7 [15]
PC	28.30 [19]	26.75 [19]	6.9 [20]	1.2 [19] 3.67 [21]
γ -BL [18, 20]	40.07	39.18	2.85	4.43
AN [18, 20]	180.38	173.29	19.4	19.6

Таблица 5. Удельная электропроводность, динамическая вязкость и скорректированная электропроводность растворов NaClO₄ и LiClO₄ в PC, в смесях PC с этиленкарбонатом (EC), диметилкарбонатом (DMC) и в диметилсульфоксиде (DMSO) при 298.15 K

АДР	Соль	$C_{\text{соли}}, \text{ моль/л}$	$\chi \times 10^3, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\eta \times 10^3, \text{ Па с}$	$\chi\eta \times 10^6, \text{ Па с Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	Ссылка
SL (303.15 K)	NaClO ₄	0.532	1.9	18.9	35.3	
	LiClO ₄	0.524	2.0	16.3	32.6	[15]
PC	NaClO ₄	1.0	6.4	6.9	44.9	[7]
	LiClO ₄	1.0	8.2	3.9	32.0	[22]
EC : PC	NaClO ₄	1.0	8.0	5.0	45.0	[7]
EC : PC : DMC	NaClO ₄	1.0	10.0	3.5	35.0	[7]
DMC	LiClO ₄	1.0	9.44	1.75	16.5	[23]
DMSO	LiClO ₄	1.0	9.45	3.82	36.1	[23]

Изучение электрохимической устойчивости растворов перхлоратов натрия и лития в сульфолане равных концентраций методом ЦВА на платиновом электроде показало, что анодная (окислительная) устойчивость раствора NaClO₄ в сульфолане составляет 5.45 В (относительно Na/Na⁺), а LiClO₄ в сульфолане 5.65 В (относительно Li/Li⁺) (рис. 2). Мы полагаем, что разница окислительных потенциалов растворов перхлоратов натрия и лития (~0.2 В) может быть обусловлена разницей стандартных электродных потенциалов лития и натрия ($E(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.05 \text{ В}$, $E(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.71 \text{ В}$).

Следует отметить, что катодное осаждение натрия из растворов NaClO₄ в сульфолане осуществляется с трудом (рис. 2а) – пик катодного тока при скорости поляризации 2 мВ/с очень незначительный (0.1 мА/см²). Отсутствие ответного пика анодного тока, вероятно, указывает на активное взаимодействие электрохимически осажденного натрия с сульфоланом. Напротив, для LiClO₄ в сульфолане при той же скорости поляризации (рис. 2б) наблюдаются значительные (3.0 мА/см²) пики катодного тока и ответного

анодного тока, соответствующие процессам катодного осаждения и анодного растворения лития.

Анодная устойчивость раствора перхлората натрия в сульфолане на 0.2–0.5 В выше анодной устойчивости растворов перхлората натрия в органических карбонатах (табл. 6).

Таким образом, проведенные исследования показали, что растворимость перхлората натрия в сульфолане при комнатной температуре (0.53 моль/л) ниже, чем перхлората лития (2.77 моль/л). Удельные электропроводности растворов перхлоратов натрия и лития равных концентраций практически совпадают, а вязкость растворов перхлората натрия выше вязкости растворов перхлората лития. Скорректированная (исправленная на вязкость) электропроводность растворов перхлората натрия в сульфолане выше, чем растворов перхлората лития, что указывает на более высокую степень электролитической диссоциации перхлората натрия. Энергии активации электропроводности и вязкого течения сульфолановых растворов перхлората натрия выше, чем перхлората лития, что обусловлено большим размером сольватированных ионов Na⁺, по сравнению с сольватированными ионами Li⁺. Окислительная

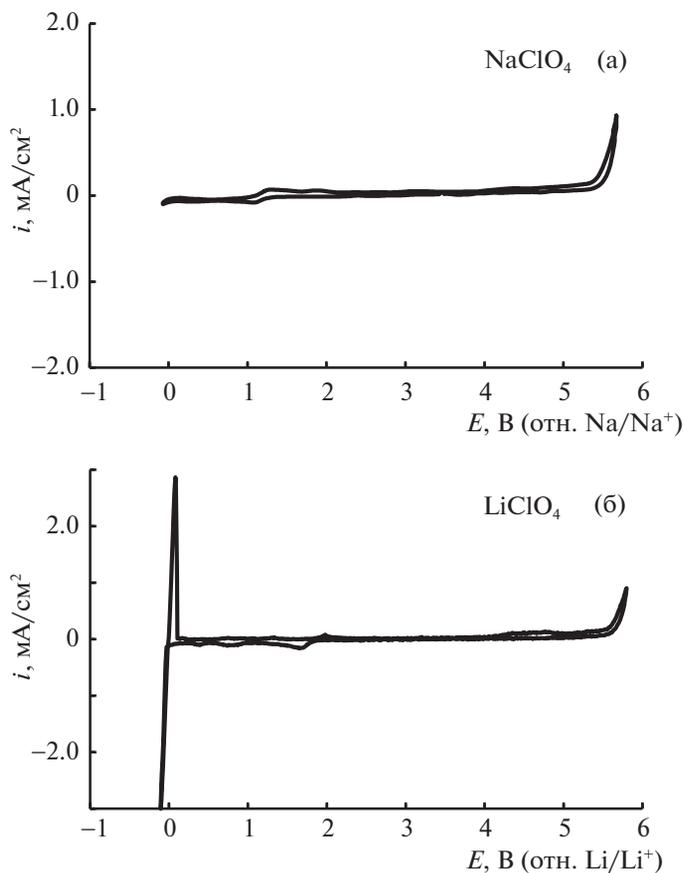


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы (на Pt электроде) растворов 0.53 М NaClO₄ (а) и 0.52 М LiClO₄ (б) в сульфолане. Температура 22 ± 1°С, скорость развертки потенциала 2 мВ/с.

устойчивость раствора перхлората натрия в сульфолане составляет 5.45 В (отн. Na/Na⁺), что на 0.2–0.5 В превышает окислительную устойчивость растворов перхлората натрия в органических карбонатах.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № АААА-А20-120012090022-1 “Развитие методов повышения эффективности аккумулярования электрической энергии в электрохимических системах различного типа. Разра-

Таблица 6. Окислительная (анодная) устойчивость растворов перхлората натрия в карбонатных растворителях (РС, ЕС, DMC, диэтилкарбонате (DEC)) и тетраглиме [6, 24–27]

Электролит	Рабочий электрод	$E_{\text{окисл.}}$, В (отн. Na/Na ⁺)	Ссылка
1 М NaClO ₄ в тетраглиме	нерж. сталь	3.7	[24]
1 М NaClO ₄ в РС	нерж. сталь	5.02	[25]
1 М NaClO ₄ в РС	Al	5.0	[26]
0.5 М NaClO ₄ в ЕС : РС	нерж. сталь	4.5	[6]
1 М NaClO ₄ в ЕС : РС	Al	5.1	[26]
1 М NaClO ₄ в ЕС : DMC	нерж. сталь	4.6	[25]
1 М NaClO ₄ в ЕС : DMC	Al	5.0	[26]
1 М NaClO ₄ в ЕС : DMC (30 : 70)	углерод GDL	4.5	[27]
1 М NaClO ₄ в ЕС : DEC	нерж. сталь	4.7	[25]
1 М NaClO ₄ в ЕС : DEC	Al	4.9	[26]
0.5 М NaClO ₄ в ЕС : РС : DMC	нерж. сталь	4.6	[6]

ботка новых электролитов и электродных материалов для суперконденсаторов, литиевых и литий-ионных аккумуляторов, повышающих их удельную энергию, мощность и длительность эксплуатации”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li F., Wei Z., Manthiram A. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 9406.
<https://doi.org/10.1039/c8ta11999f>
2. *Кулова Т.Л., Скундин А.М.* // *Электрохимическая энергетика.* 2016. Т. 16. № 3. С. 122.
<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-3-122-150>
3. *Kuzu S., Kageura J., Matsumoto S. et al.* // *SUMITOMO KAGAKU (English Edition).* V. 2013. Report 3. P. 1.
4. *Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S.* // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. P. 947.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201200691>
5. *Vignarooban K., Kushagra R., Elango A. et al.* // *Intern. J. of Hydrogen Energy.* 2016. 41 (4). P. 2829.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.090>
6. *Lee Y., Lee J., Kim H. et al.* // *J. Power Sources.* 2016. V. 320. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.070>
7. *Ponrouch A., Monti D., Boschin A. et al.* // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3 (1). P. 22.
<https://doi.org/10.1039/c4ta04428b>
8. *Xu K.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11503.
<https://doi.org/10.1021/cr500003w>
9. *Borodin O., Behl W., Jow T.R.* // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 8661.
<https://doi.org/10.1021/jp400527c>
10. *Petrella G., Sacco A., Castagnolo M. et al.* // *J. Solution Chemistry.* 1977. V. 6 (1). P. 13.
<https://doi.org/10.1007/BF00650788>
11. *Petrella G., Castagnolo M., Sacco A.* // *Z. Naturforsch.* 1975. V. 30a. P. 533.
12. *Thanh V.D., An P.L.B., Binh T.T. et al.* // *Science & Technology Development Journal.* 2019. V. 22 (3). P. 335.
<https://doi.org/10.32508/stdj.v22i3.1682>
13. *Sulfolane based binary sodium ion electrolyte and preparation method thereof* // Patent CN 105811001 A. 2016.
14. *Vondrák J., Musil M., Sedlářiková M. et al.* // *Electrochem. Energy Technol.* 2016. V. 2. P. 6.
<https://doi.org/10.1515/eetech-2016-0002>
15. *Колосницын В.С., Шеина Л.В., Мочалов С.Э.* // *Электрохимия.* 2008. Т. 44. № 5. С. 620.
16. *Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н.* *Экспериментальные методы химии растворов: денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы.* М.: Наука, 1997. 351 с.
17. *Karaseva E.V., Kuzmina E.V., Kolosnitsyn D.V. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2019. V. 296. P. 1102.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.019>
18. *Chernozyuk T., Kalugin O.* // *Chemistry & Chemical technology.* 2016. V. 10 (1). P. 9.
19. *Salomon M.* // *J. of Solution Chemistry.* 1990. V. 19 (12). P. 1225.
<https://doi.org/10.1007/BF00652547>
20. *Salomon M., Plichta E.* // *Electrochim. Acta.* 1984. V. 29 (6). P. 731.
21. *Moumouzias G., Ritzoulif G.* // *Bes Bunsenges. Phys. Chem.* 1998. V. 102 (5). P. 786.
22. *Nwokobia F.U., Cookey G.A., Abia A.A.* // *J. Appl. Chem.* 2015. V. 8 (2). P. 35.
<https://doi.org/10.9790/5736-08223541>
23. *Edimeh A.I., Cookey G.A., Maduelosi J.N., Abia A.A.* // *Chem Sci Rev Lett.* 2017. V. 6 (23). P. 1773.
24. *Kim J.-S., Lee S.-W., Liu X. et al.* // *Current Applied Physics.* 2011. V. 11. S11.
25. *Chen J., Huang Z., Wang C. et al.* // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 9809.
<https://doi.org/10.1039/c5cc02901e>
26. *Ponrouch A., Marchante E., Courty M. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 8572.
27. *Bhide A., Hofmann J., Dúrr A. K. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16 (5). P. 1987.
<https://doi.org/10.1039/C3CP53077A>

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ДОПИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ НА ГИДРАТАЦИЮ И СОСТОЯНИЕ КИСЛОРОДО-ВОДОРОДНЫХ ГРУПП В СЛОЖНОМ ОКСИДЕ $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$) СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА© 2021 г. Н. А. Тарасова^{a,*}, А. О. Галишева^a, И. Е. Анимитса^{a,b,**}^a Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Россия^b Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

**e-mail: Irina.Animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 09.07.2020 г.

После доработки 09.07.2020 г.

Принята к публикации 16.09.2020 г.

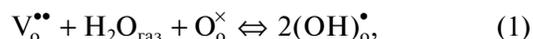
Проведен синтез соединений BaLaInO_4 и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$), характеризующихся структурой Раддлесдена–Поппера. Доказана способность исследуемых фаз к гидратации, при этом единственной формой кислородно-водородных групп являются энергетически неэквивалентные гидроксо-групп. Установлено, что введение магния и цинка приводит к увеличению степени гидратации по сравнению с недопированной фазой и перераспределению вкладов от различных OH^- -групп: увеличивается доля изолированных OH^- -групп и снижается доля OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи.

Ключевые слова: структура Раддлесдена–Поппера, термогравиметрия, ИК-спектроскопия**DOI:** 10.31857/S0044453721050265

Развитие экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики предполагает создание различных электрохимических устройств, в том числе, топливных элементов, для работы которых необходимы являются новые материалы, характеризующиеся комплексом функциональных свойств [1]. Сложные оксиды, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов ТОТЭ [2, 3]. При этом использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких как понижение рабочих температур (до 300–500°C) и увеличение эффективности ТОТЭ [4–6].

Большинство известных протонных проводников – это сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 или производной от нее. Возможность возникновения протонных дефектов в этих соединениях обусловлена наличием в их структуре вакансий кислорода $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, которые могут быть заданы введением акцепторного допанта. В катионную подрешетку сложного оксида, чаще всего состава $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, вводится элемент с меньшей

степенью окисления, и наличие акцепторной примеси компенсируется появлением вакансий кислорода $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = 1/2[\text{M}'_\text{B}]$. При обработке в атмосфере, содержащей пары воды, в структуре таких соединений формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости [7]:



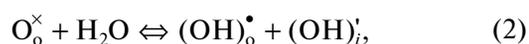
где $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ – вакансия кислорода, O_O^\times – атом кислорода в регулярной позиции, $(\text{OH})_\text{O}^\bullet$ – гидроксо-группа в подрешетке кислорода.

Концентрация OH^- -групп, их состояние (участие в водородных связях, места расположения и т.д.), температурные пределы гидратации определяют поведение протонной проводимости. Поэтому знание этих характеристик представляется важной задачей для выяснения закономерностей формирования протонной проводимости.

Наиболее изученными с точки зрения протонной проводимости являются акцепторно допированные цераты и цирконаты бария [8]. Однако концентрация протонов в их структуре определя-

ется уровнем кислородного дефицита, задаваемого концентрацией допанта, и не превышает 10–15 мол. %. Кроме того, они претерпевают ряд фазовых превращений, что является неблагоприятным фактором с точки зрения совместимости с компонентами топливных элементов. Соответственно, проблема поиска материалов, характеризующихся высокими значениями протонной проводимости, остается актуальной.

Соединения с блочно-слоевой структурой, в том числе, со структурой Раддлесдена–Поппера, являются перспективными с точки зрения возможности реализации в них протонной проводимости. Наличие в структуре таких соединений ($A'A''BO_4$) оксидных слоев $[A, A'-O]$, разделяющих октаэдры $[BO_6]$ перовскитных блоков $[A_{3/4}A'_{1/4}B'O_4]$, предполагает возможность поглощения из газовой фазы больших количеств воды при гидратации:



где $(OH)_o^{\bullet}$ – гидроксо-группа в регулярной позиции кислорода, а $(OH)_i'$ – гидроксо-группа, расположенная в солевых блоках.

До недавнего времени, в аспекте ионного переноса соединения со структурой Раддлесдена–Поппера с изучались только как кислородно-ионные проводники [9–13]. Однако, в течение последних лет была показана возможность протонного переноса в таких соединениях [14, 15], в том числе, в составах на основе $BaLaInO_4$ [16, 17]. Было установлено, что при температурах ниже $500^{\circ}C$ в атмосфере с повышенным содержанием паров воды фазы на основе $BaLaInO_4$ демонстрируют 100% протонный перенос, а допирование катионных подрешеток La и In приводит к росту значений электропроводности на ~1.5 порядка величины. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов, в том числе, влияние природы допанта на количество поглощаемой воды и состояние кислородо-водородных для этих систем на настоящий момент еще не установлены.

В настоящей работе изучена возможность проведения акцепторного допирования фазы $BaLaInO_4$ в подрешетке In на атомы Mg и Zn, а также влияние допирования на процессы гидратации и состояние кислородно-водородных групп. Выполнен сравнительный анализ с результатами, полученными ранее при проведении донорного допирования в подрешетке In на атомы Ti, Zr [17] и Nb [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $BaLaInO_4$, $BaLaIn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3.95}$ и $BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных $BaCO_3$, La_2O_3 , In_2O_3 , MgO, ZnO. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении темпера-

туры ($800^{\circ}C$ – $1350^{\circ}C$) и многократных перетираниях в агатовой ступке в среде этилового спирта. Время отжига на каждой стадии составляло 24 ч.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Advance D8 в CuK_{α} -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка производилась в интервале $2\theta = 20^{\circ}$ – 80° с шагом $0.05^{\circ}\theta$ и экспозицией 1 с на точку. Расчеты параметров решетки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы FullProf Suite.

Безводные образцы были получены путем выдержки вещества при высоких температурах ($1300^{\circ}C$) с последующим охлаждением в атмосфере сухого воздуха ($p_{H_2O} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм) и закалкой при 100 – $150^{\circ}C$. Гидратированные образцы были получены путем медленного охлаждения от $1000^{\circ}C$ до $200^{\circ}C$ со скоростью 1 К/мин в атмосфере влажного воздуха ($p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$ атм).

Парциальное давление паров воды задавали циркуляцией воздуха через порошок оксида фосфора P_2O_5 для создания сухой атмосферы ($p_{H_2O} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм), а также через насыщенный раствор KBr для создания влажной атмосферы ($p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$ атм). Для предотвращения карбонизации керамики воздух был предварительно очищен от CO_2 путем циркуляции через реактив АС-КАРИТ, содержащий твердую щелочь, в случае сухой атмосферы, либо через 30% раствор NaOH в случае влажной атмосферы.

Термический анализ предварительно гидратированных образцов проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolus (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические измерения (ТГ), и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия МС), в интервале температур 25 – $1000^{\circ}C$ и скоростью нагрева 10 К/мин.

Для идентификации кислородно-водородных групп использовали метод ИК-спектроскопии. Исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 400 до 4000 см^{-1} методом диффузного отражения с использованием приставки Smart Diffuse Reflectance.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы $BaLaInO_4$, $BaLaIn_{0.9}Mg_{0.1}O_{3.95}$ и $BaLaIn_{0.9}Zn_{0.1}O_{3.95}$ являются однофазными и характеризуются ромбической симметрией (пространственная группа $Pbca$). Значения параметров решетки, полученные для $BaLaInO_4$, хорошо согласуются с описанными ранее в литературе [19]. Введение магния и цинка в подрешетку ин-

Таблица 1. Параметры, объем (V), приведенный к перовскитному объему (V_p) и свободный объем (V_f) элементарных ячеек

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	V , (Å ³)	V_p , (Å ³)	V_f , (Å ³)
BaLaInO ₄	12.932(3)	5.906(1)	5.894(2)	450.195(8)	112.54(3)	39.41
BaLaIn _{0,9} Mg _{0,1} O _{3,95}	12.931(4)	5.890(7)	5.888(2)	448.533(6)	112.13(0)	39.66
BaLaIn _{0,9} Zn _{0,1} O _{3,95}	12.928(3)	5.891(2)	5.871(3)	447.177(0)	111.87(7)	39.56

дия приводит к изменению объема элементарной ячейки (таблица 1). Значения объема элементарной ячейки допированных образцов близки между собой и ниже значения для недопированного образца, что обусловлено меньшими ионными радиусами металлов-допантов ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72$ Å, $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74$ Å, $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80$ Å [20]) относительно радиуса замещаемого металла.

Гидратация как недопированного, так и допированных образцов приводила к изменению их симметрии с ромбической на моноклинную ($P2/m$), гидролизного разложения фаз не было обнаружено. В качестве примера обработки полученных в работе рентгенографических данных методом полнопрофильного анализа Ритвелда, на рис. 1 приведена рентгенограмма для гидратированного образца BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95} · n H₂O.

Для определения количества поглощаемой воды из газовой фазы для предварительно гидратированных образцов BaLaInO₄ · n H₂O и BaLaIn_{0,9}M_{0,1}O_{3,95} · n H₂O (M = Mg, Zn) были проведены термические и масс-спектрометрические исследования. По убыли массы была определена степень гидратации. Для удобства сравнения данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу сложного оксида (рис. 2). Совместно с ТГ-кривыми представлены результаты масс-спектрометрии (МС) для BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95} · n H₂O.

Как для недопированного, так и для допированных образцов основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 200–700°C, что, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, обусловлено выходом H₂O. Выделения других возможных летучих веществ (CO₂, O₂) не было обнаружено. Значения степени гидратации для допированных образцов близки (~0.78 моль для BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95} и ~0.83 моль для BaLaIn_{0,9}Mg_{0,1}O_{3,95}) и выше, чем значение для недопированного BaLaInO₄ (~0.62 моль).

Поскольку введение акцепторного допанта (Mg²⁺, Zn²⁺) приводит к образованию в структуре вакансий кислорода:



то можно было предположить, что рост степени гидратации при допировании обусловлен взаимодействием вакансий с водой (уравнение 1). Од-

нако, исходя из концентрации вакансий кислорода, заданной уровнем допирования, можно было ожидать увеличение степени гидратации на 0.05 моль воды для допированных образцов BaLaIn_{0,9}M_{0,1}O_{3,95}[V₀]_{0,05} · n H₂O относительно недопированного. Так как наблюдаемое увеличение степени гидратации составляет в среднем ~0.2 моль воды, это позволяет предполагать, что рост степени гидратации при допировании обусловлен иным фактором.

Известно, что способность к гидратации для сложных оксидов определяется не только присутствием в структуре вакансий кислорода, но и наличием достаточного пространства в кристаллической решетке для размещения гидроксо-групп. В качестве критерия оценки данного параметра была выбрана величина свободного объема элементарной ячейки. В работе для всех исследуемых образцов на основе полученных значений объема элементарной ячейки были рассчитаны значения объема псевдокубической ячейки (V_p) $a_p = a/2$, $b_p = b/\sqrt{2}$, $c_p = c/\sqrt{2}$, а также значения свободного объема элементарной ячейки (V_f). Он определялся как разность между общим (приведенным) объемом ячейки и суммой объемов, занимаемых индивидуальными ионами в ячейке, и был рассчитан по следующей формуле:

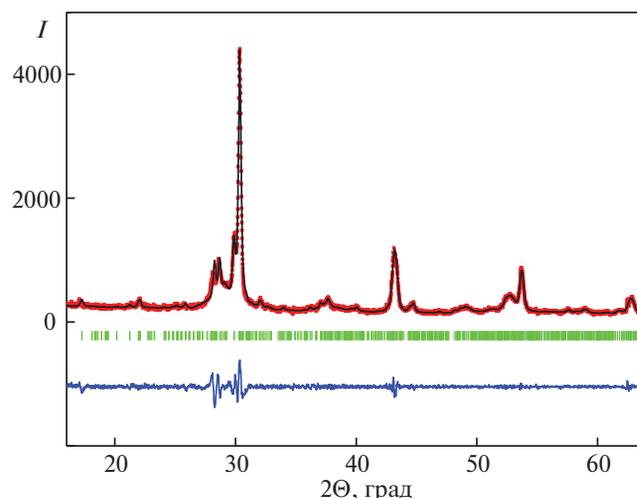


Рис. 1. Рентгенограмма гидратированного образца BaLaIn_{0,9}Zn_{0,1}O_{3,95} · n H₂O; экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи).

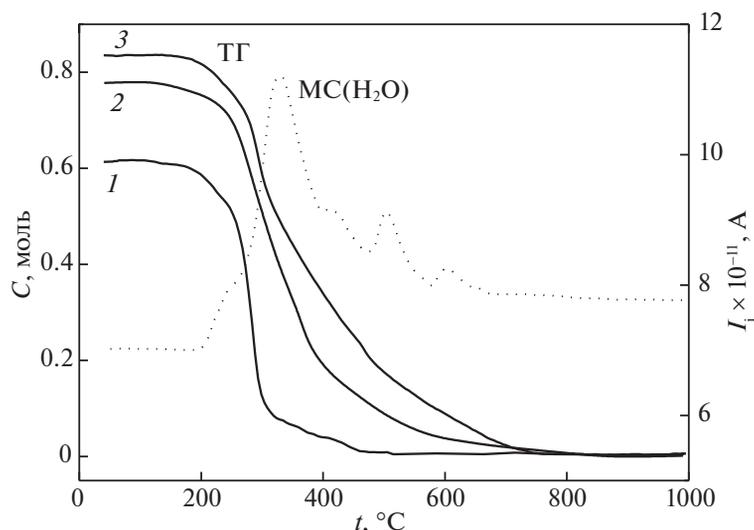


Рис. 2. Данные термогравиметрии (ТГ) для образцов $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3), а также данные масс-спектрометрии (МС) для образца $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, C – водопоглощение, I_i – ионный ток.

$$V_f = V_p - \sum m_i (4/3) \pi r_i^3, \quad (4)$$

где V_p – это объем псевдокубической ячейки, m_i – коэффициент химического состава, r_i – ионный радиус.

Как видно (таблица 1), введение допанта, обладающего меньшим радиусом, приводит к увеличению свободного объема элементарной ячейки, то есть, к увеличению в кристаллической решетке пространства, доступного для размещения гидроксо-групп, что, в итоге, обуславливает рост степени гидратации при допировании.

Возвращаясь к анализу результатов термогравиметрии и масс-спектрометрии, необходимо отметить, что как для недопированного, так и для допированных образцов процесс выделения воды происходит ступенчато. ТГ-кривые представляют суперпозицию слабо разрешившихся ступеней, что подтверждает наличие нескольких сигналов на МС-кривой. Очевидно, это обусловлено наличием в структуре гидратированных образцов энергетически неэквивалентных гидроксо-групп, то есть, гидроксо-групп, вовлеченных в различные по силе водородные связи. Введение допанта приводит к уменьшению вклада низкотемпературного эффекта и росту вклада высокотемпературного эффекта. Иными словами, допирование приводит к перераспределению вкладов OH^- -групп.

Для анализа природы кислородно-водородных групп в работе были получены ИК-спектры гидратированных образцов (рис. 3). Сигнал 1420 см^{-1} , регистрирующийся в области валентных колебаний, отвечает деформационным колебаниям гидроксо-групп, связанных с атомами металла $\text{M}-\text{OH}$ [21, 22]. Отсутствие в данной области (ниже 2000 см^{-1}) сигналов, относящихся к

колебаниям молекулярной воды и катионам гидроксония ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) позволяет говорить о том, что единственной формой существования протона в структуре исследуемых образцов являются OH^- -группы.

Асимметричный вид широкой полосы в области валентных колебаний $2800\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наложении нескольких сигналов, то есть, о наличии OH^- -групп с различным кристаллографическим положением, и, соответственно, с разной степенью их участия в водородных связях. Полосы 2800 и 3520 см^{-1} соответствуют колебанию OH^- -групп, вовлеченных в сильные и более слабые водородные связи соответственно. Узкая полоса с большей частотой $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие изолированных OH^- -групп.

Сопоставляя данные ИК-спектроскопии с результатами, полученными методом термогравиметрии, необходимо отметить, что основной сигнал на ТГ-кривых, лежащий в температурном интервале $200\text{--}350^\circ\text{C}$, соответствует выделению наименее термически стойких OH^- -групп, то есть групп, вовлеченных в сильные и слабые водородные связи. Высокотемпературный сигнал на ТГ-кривых ($350\text{--}700^\circ\text{C}$) соответствует потере изолированных OH^- -групп, являющихся наиболее термически стойкими. Величина этой ступени для допированных образцов была значительно больше, по сравнению с недопированной фазой.

Возвращаясь к анализу результатов ИК-спектроскопии, видно, что введение допанта приводит к уменьшению интенсивности сигнала 2800 см^{-1} относительно недопированного образца, то есть, к снижению доли наименее термически стойких, вовлеченных в сильные водородные

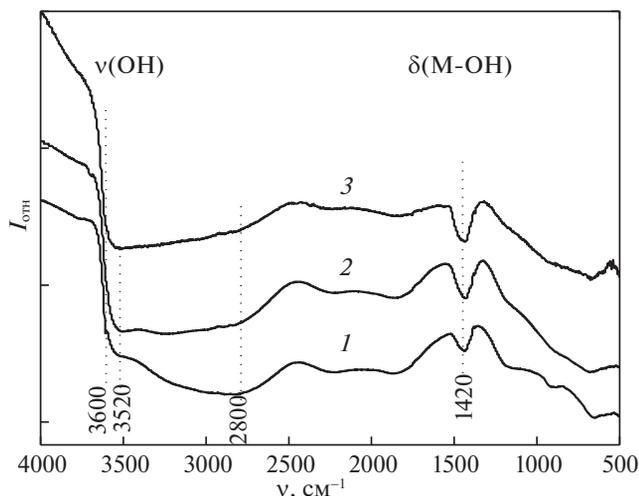


Рис. 3. ИК-спектры гидратированных образцов $\text{BaLaInO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3); $I_{\text{отн}}$ — относительная интенсивность.

связи OH^- -групп, что хорошо коррелирует с результатами ТГ. Иными словами, введение акцепторного допанта приводит к перераспределению вкладов от различных OH^- -групп. Других форм кислородно-водородных групп при допировании не образуется.

Необходимо отметить, что помимо акцепторного допирования подрешетки индия, осуществленного в данной работе, ранее нами была изучена возможность донорного допирования данной подрешетки. Было установлено, что замещение In^{3+} на Ti^{4+} и Zr^{4+} [17], а также на Nb^{5+} [18], приводит к росту степени гидратации вследствие увеличения в кристаллической решетке пространства, доступного для размещения гидроксо-групп (объема элементарной ячейки), а также к перераспределению вкладов от различных OH^- -групп. Как и для акцепторно-допированных образцов ($\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$), для донорно-допированных образцов ($\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{4.05}$, $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{4.05}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{4.10}$) наблюдалось уменьшение доли OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи.

Таким образом, в работе осуществлен синтез образцов BaLaInO_4 , $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$, характеризующихся структурой Раддлестена–Поппера, рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено, что введение магния и цинка приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, но увеличению свободного объема. Доказана способность исследуемых фаз к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы, при этом, единственной формой кислородо-водородных групп являются энергетически неэквивалентные OH^- -груп-

пы. Показано, что независимо от вида допирования (донорного/акцепторного), увеличение в кристаллической решетке пространства, доступного для размещения гидроксо-групп, приводит росту степени гидратации для допированных образцов относительно BaLaInO_4 , что сопровождается снижением доли OH^- -групп, вовлеченных в сильные водородные связи. Это позволяет говорить о том, что гетеровалентное допирование подрешетки индия позволяет увеличить концентрацию протонов в структуре гидратированных образцов и является благоприятным фактором с точки зрения реализации протонного переноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Al-Khori K., Bicer Y., Koç M. // J. of Cleaner Production. 2020. V. 245. 118924.
2. Belmonte M. // Advanced Engineering Materials. 2006. V. 8. P. 693.
3. Fabbri E., Bi L., Pergolesi D., Traversa E. // Advanced Materials. 2012. V. 24. P. 195.
4. Marrony M., Dailly J. // ECS Transactions. 2017. V. 78. P. 3349.
5. Shim J.H. // Nature Energy. 2018. V. 3. P. 168.
6. Colomban Ph. // Solid State Ionics. 2019. V. 334. P. 125.
7. Iwahara H. // ISSI Letters. 1992. V. 2. P. 11.
8. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 73222.
9. Fujii K., Shiraiwa M., Esaki Y. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 11985.
10. Yang X., Liu S., Lu F., Xu J., Kuang X. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6416.
11. Shiraiwa M., Fujii K., Esaki Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. F1392.
12. Ishihara T., Yan Yu., Sakai T., Ida S. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 262.
13. Yang X., Liu S., Lu F., Xu J., Kuang X. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 6416.
14. Tarasova N., Animitsa I. // Solid State Ionics. 2015. V. 275. P. 53.
15. Li X., Shimada H., Ihara M. // ECS Transactions. 2013. V. 50. P. 3.
16. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A., Korona D. // Materials. 2019. V. 12. 1668.
17. Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A., Pryakhina V. // Solid State Sciences. 2020. V. 101. 106121.
18. Tarasova H.A., Галишева А.О., Анимитца И.Е., Корона Д.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. С. 590.
19. Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya. // Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 1999. V. 10. P. 160.
20. Shannon R.D. Acta Crystallographica. 1976. V. A32. P. 155.
21. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 205 с.
22. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУР AlOOH-Zn-ZnO-LDH

© 2021 г. С. С. Тимофеев^а, А. С. Ложкомоев^{а,*},
С. О. Казанцев^а, И. Н. Тихонова^а, М. И. Лернер^{а,б}

^а Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики прочности и материаловедения, 634055, Томск, Россия

^б Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Томск, Россия
*e-mail: asl@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 23.10.2020 г.

Исследованы закономерности окисления композитных наночастиц Al/AlN/Zn в воде при различных температурах реакции. Показано, что при температурах реакции от 40 до 80°C процесс характеризуется индукционным периодом, при 90°C процесс окисления происходит без индукционного периода. При этом состав конечных продуктов также различается за счет более полного превращения Zn при повышенных температурах. Были определены оптимальные условия реакции, позволяющие синтезировать нанокompозит состава AlOOH-Zn-ZnO-LDH . Установлено, что в результате реакции наночастиц Al/AlN/Zn с водой образуется двойной слоистый гидроксид алюминия и цинка (LDH). Полученный нанокompозит представляет собой агломераты, состоящие из наночастиц псевдобемита, пластин оксида цинка и LDH, а также остаточного цинка в виде наноразмерных включений. На примере грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов показана антимикробная активность нанокompозита AlOOH-Zn-ZnO-LDH в составе полимерной матрицы.

Ключевые слова: композитные наночастицы, окисление в воде, металлооксидные агломераты, антимикробная активность

DOI: 10.31857/S0044453721050277

Наночастицы металлов и их оксидов активно применяют для получения новых антибактериальных материалов для борьбы с раневой инфекцией [1, 2]. В настоящее время известны различные полимерные покрытия, мази, гели и перевязочные материалы, содержащие наночастицы металлов и оксидов металлов. С точки зрения антимикробной активности наиболее перспективными являются материалы, содержащие цинк, медь, железо, титан, серебро, их оксиды и композиции [3–5]. Следует отметить, что одним из успешных путей по борьбе с раневой инфекцией и улучшению заживления ран можно считать применение композиционных материалов на основе наночастиц, которые обладают свойствами как сорбентов, так и антисептиков. Такое сочетание позволяет успешно удалять из раны экссудат с патогенной микрофлорой и обезвреживать ее. Так, например, в работе [6] предложены материалы на основе оксигидроксида алюминия, модифицированного коллоидным серебром, а в работе [7] продемонстрировано их применение в хирургической практике.

Еще одним примером являются композиции на основе соединений цинка, которые часто используют в качестве антимикробных компонентов в составе лечебных препаратов для подавления пролиферации микроорганизмов, в том числе резистентных штаммов бактерий [8–13]. Кроме того, интерес представляют системы, в которых отдельные наночастицы Zn могут самостоятельно проявлять антимикробный эффект [14, 15].

На наш взгляд, одним из перспективных способов получения нанокompозитов с сорбционными и антимикробными свойствами является окисление водой двухкомпонентных наночастиц на основе Al и биоактивного металла: Zn , Cu , Ag и др., полученных совместным электрическим взрывом двух проволок [9, 16–22]. Продукты окисления таких наночастиц представляют собой сложные системы, объединенные наночастицами структурами оксигидроксида алюминия и соединениями второго металла. Однако, в настоящее время, особенности формирования таких нанокompозитов и их антимикробные свойства изучены слабо.

В настоящей работе исследованы закономерности формирования нанокompозитов при реакции электровзрывных наночастиц Al/AlN/Zn с водой, проведен анализ структурных характеристик и показана оценка антимикробного действия гибридных материалов, на основе полученных нанокompозитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наноструктур AlOOH–Zn–ZnO–LDH

В качестве прекурсора для создания нанокompозитов были использованы наночастицы Al/AlN/Zn, полученные совместным электрическим взрывом проволок Al и Zn в атмосфере N₂ по методике, описанной в [9, 10]. Известно, что пара металлов Al–Zn при окислении способна образовывать сорбционные материалы с положительным зарядом поверхности, которые могут проявлять высокую активность к бактериям и обладать антимикробными свойствами. Особенностью таких материалов является наличие складчатых наночастиц псевдобемита с высокой удельной поверхностью и бактерицидного компонента на основе наночастиц цинка или оксида цинка, объединенных в иерархически организованные структуры [8, 9].

Синтез нанокompозитов осуществляли реакцией окисления наночастиц Al/AlN/Zn в дистиллированной воде. В отличие от наночастиц Al/Zn, полученных электрическим взрывом в атмосфере Ag, наличие фазы AlN способствует более полному протеканию реакции Al и AlN за счет повышенного pH реакционной среды в результате гидролиза AlN с выделением аммиака.

Для проведения синтеза в термостатированный реактор заливали 500 мл дистиллированной воды. При достижении установленной температуры в реактор вносили порошок наночастиц Al/AlN/Zn и проводили реакцию окисления при постоянном перемешивании верхнеприводной механической мешалкой (BioSan MM-1000) с установленной частотой вращения 300 об/мин. Масса образца наночастиц, вносимого в реактор составляла 5.0 ± 0.01 г. Для определения оптимальных параметров синтеза реакцию окисления проводили при разных температурах в ряду: 40, 50, 60, 70, 80, 90°C с точностью поддержания установленной температуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Ход реакции окисления водой наночастиц Al/AlN/Zn контролировали по изменению величины pH реакционной смеси. По окончании реакции продукты отфильтровывали на беззольном фильтре (синяя лента) и промывали дистиллированной водой до достижения нейтральной реакции промывных вод. Осадок сушили при температуре $105 \pm 1^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу до постоянной массы.

Определение структурных характеристик

Для исследования размеров и морфологии наночастиц прекурсора и продуктов окисления Al/AlN/Zn использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) с применением электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL).

Средний размер частиц определяли статистической обработкой ПЭМ-изображений наночастиц. Для построения диаграммы распределения по размеру учитывались размеры не менее 1500 наночастиц. Подсчет частиц проводили на серии микрофотографий наночастиц при увеличении $\times 50000$.

Текстурные характеристики исследовали методом тепловой десорбции азота. В качестве анализатора удельной поверхности использовали прибор “Сорбтометр М” (ЗАО “Катакон”, Россия). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью оригинального программного обеспечения, поставляемого совместно с оборудованием.

Определение фазового состава

Фазовый состав прекурсора и продуктов окисления определяли методом качественного рентгенофазового анализа (РФА). В качестве аналитического прибора использовали рентгеновский дифрактометр XRD-6000 (Shimadzu) на CuK_α-излучении с использованием баз данных PCPDF-WIN, а также программы профильного анализа POWDER CELL 2.4 и программного комплекса Crystallografica.

Определение антимикробной активности

Оценку антимикробной активности синтезированного нанокompозита AlOOH–Zn–ZnO–LDH (НК) проводили с использованием следующих штаммов бактерий: факультативно-анаэробные грамположительные кокки *S. aureus* ATCC 6538P и грамотрицательные палочки факультативные анаэробы *E. coli* ATCC 25922, предоставленные НИИ генетики и селекции промышленных микроорганизмов НИЦ Курчатовский институт (Россия).

Определение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) проводили модифицированным методом серийных разведений в бульоне [23, 24]. Для каждого тестируемого штамма бактерий приготовили ряд двойных разведений НК. Рабочую суспензию НК готовили с использованием жидкой питательной среды – бульона Мюллера–Хинтона (МНВ). Таким образом, подготовили по 7 пробирок суспензии НК, концентрации которого отличались в 2 раза с каждым разведением. Одновременно для каждого тести-

руемого вида бактерий подготовили по одной контрольной пробирке с 1 мл бульона (контроль роста) и пробирке с 2 мл бульона для контроля стерильности питательной среды.

Суточные агаровые культуры тестируемых штаммов с помощью стерильной бактериологической петли перенесли в стерильные полимерные пробирки с крышкой, содержащие по 3 мл стерильного 0.9% раствора хлорида натрия и тщательно перемешали на вихревом миксере. Мутность бактериальных суспензий измеряли с помощью оптического прибора Денси-Ла-Метр и корректировали до значения 0.5 единицы стандарта мутности по McFarland (1.5×10^8 КОЕ/мл) стерильным физраствором. Для приготовления рабочего инокулюма бактериальную суспензию каждого штамма с концентрацией 1.5×10^8 КОЕ/мл разбавили в 100 раз, добавив по 300 мкл бактериальной суспензии к 29.7 мл стерильного бульона МНВ в два стерильных флакона объемом 50 мл и тщательно смешали.

Далее в каждую пробирку, содержащую по 1 мл двойных разведений суспензии НК и одну контрольную пробирку (контроль роста), внесли по 1 мл бактериальной суспензии концентрацией 10^6 КОЕ/мл. Конечная концентрация бактериальной суспензии в каждой пробирке составила примерно 5×10^5 КОЕ/мл. После инокуляции пробирки с образцами инкубировали в термостате при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение суток. На следующий день оценивали мутность суспензий в экспериментальных и контрольных пробирках. Минимальная концентрация НК, при которой подавлялся видимый рост бактерий в пробирке, принимался за МИК.

Для оценки состояния тестируемых бактерий без воздействия наночастиц, из пробирок с МИК и соседней с ней более высокой концентрацией нанокompозита отобрали пробы по 1 мл и приготовили десятикратные разведения бактерий 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} с помощью МНВ. Далее произвели посев 200 мкл каждого разведения в чашки Петри на плотную питательную среду агар Мюллера–Хинтона (МНА). Посевы инкубировали при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение суток, после чего осуществляли визуальный осмотр, и подсчет выросших колоний с учетом разведения. Наличие роста бактерий в посевах указывает на бактериостатическое действие данной концентрации нанокompозита, отсутствие – бактерицидное.

Поскольку принято считать, что практически МИК не является “рабочей концентрацией” [25], поэтому дополнительно провели тест по оценке влияния на бактерии следующих концентраций нанокompозита – 1 МИК, 2 МИК, 3 МИК. В пробирки с бульоном МНВ, содержащие бактериальные суспензии *E. coli* ATCC 25922, *S. aureus* ATCC 6538 P с концентрацией 5×10^5 КОЕ/мл внесли

навески НК в вышеуказанных концентрациях. Пробирки с контролем роста содержали только бактериальные суспензии соответствующих штаммов в концентрации 5×10^5 КОЕ/мл. После инкубирования образцов в термостате при $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение суток, проводили визуальный осмотр и посев десятикратных разведений (10^{-1} – 10^{-3}) проб из каждой пробирки на плотную питательную среду МНА. Результаты посевов оценивали через сутки инкубирования в термостате.

Получение гибридных материалов

Для приготовления гибридных материалов (ГМ), содержащих НК, в качестве основы использовали смесь полиэтиленгликолей ПЭГ 400 и ПЭГ 20 000 в соотношении 1 : 9. Выбор основы обусловлен тем, что смесь ПЭГ 400 и ПЭГ 20000 хорошо наносится на кожу, равномерно распределяется на ней, не препятствует газообмену кожи, не нарушает деятельность желез и нетоксична. В качестве вспомогательного вещества для более однородного распределения компонентов в объеме и улучшения антибактериального действия использовали диметилсульфоксид (ДМСО). Содержание ДМСО варьировали от 5.0 до 25.0 мас. %. Процентное содержание НК в ГМ принимали равным ранее установленной минимальной бактерицидной концентрации (МБК). Основу предварительно нагревали на водяной бане до расплавления твердой фракции, а затем охлаждали до $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Для получения гомогенной массы, навеску НК смешивали с равной по объему частью основы и тщательно перемешивали. Затем добавляли оставшуюся часть основы, ДМСО и еще раз тщательно перемешивали.

Антимикробное действие экспериментальных составов ГМ исследовали методом лунок и методом дорожки по Флемингу [2, 17, 26]. Степень чувствительности тестируемых микроорганизмов к экспериментальным образцам определяли по ширине зон задержки роста вокруг лунки и канавки, выраженные в миллиметрах. В качестве тест-культур использовали *S. aureus* ATCC 6538, *E. coli* ATCC 25922 и *P. aeruginosa* ATCC 9027, предоставленные НИИ генетики и селекции промышленных микроорганизмов НИЦ Курчатовский институт (Россия).

Для одновременной оценки антимикробного спектра действия ГМ по методу Флеминга в стерильные чашки Петри наливали по 20 мл МНА и охлаждали до полного застывания среды. В застывшей питательной среде МНА стерильным скальпелем по центру чашки диаметрально вырезали и удаляли дорожку шириной 10 мм. В образовавшуюся канавку закладывали тестируемый образец ГМ. Для осуществления отрицательного контроля в другие чашки в канавку закладывали

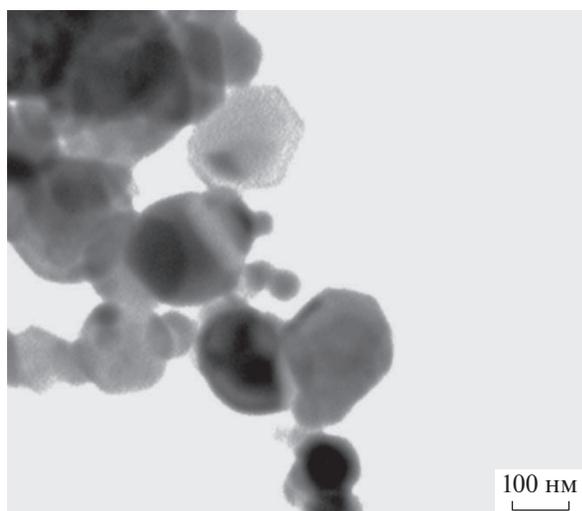


Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц Al/AlN/Zn.

основу, не содержащую наночастицы. Затем во всех чашках по поверхности агара перпендикулярно к канавке с помощью бактериальной петли засеивали культуры трех исследуемых штаммов микроорганизмов. Посевы помещали на сутки в термостат при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$. После этого проводили оценку результатов по образованию зон задержки роста у каждого штамма бактерий возле канавки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлено ПЭМ-изображение наночастиц Al/AlN/Zn, полученных электрическим взрывом Al и Zn проволок в атмосфере азота, на котором видно, что они имеют сферическую форму (частицы алюминия и цинка) и форму ограниченных пластин (частицы нитрида алюминия).

Одной из особенностей данных наночастиц является наличие частиц-янусов с разделенными компонентами в виде зон, обогащенных алюминием и цинком.

На рис. 2 показана дифрактограмма наночастиц Al/AlN/Zn, на которой присутствуют пики, соответствующие фазам Al, Zn и AlN. Наночастицы Al/AlN/Zn имеют удельную поверхность $15 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний размер 61 нм.

Для изучения закономерностей окисления водой наночастиц Al/AlN/Zn, а также для определения оптимальных параметров проведения реакции, были получены интегральные кривые изменения величины pH реакции окисления наночастиц Al/AlN/Zn при температуре от 40° до 90° в воде. Они имели характерную S-образную форму с выраженным индукционным периодом. Установлено, что с увеличением температуры реакции индукционный период сокращался с 30 до 1 мин, а при температуре более 80°C индукционный период отсутствовал. Время реакции при температуре более 80°C уменьшалось со 180 до 30 мин (рис. 3).

При взаимодействии нитрида алюминия с водой выделялся аммиак, который хорошо растворялся в воде и увеличивал pH среды, повышая тем самым скорость окисления металлического алюминия:



Стоит отметить, что часть цинка в реакционной смеси реагировала с раствором аммиака с образованием аммиачного комплекса гидроксида тетраамминцинка(II):

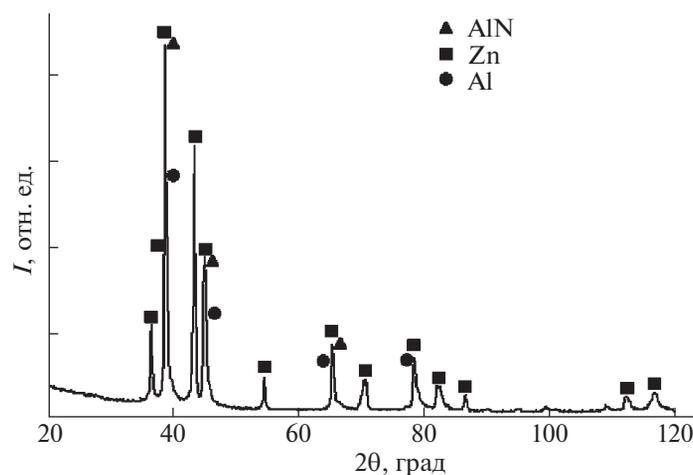
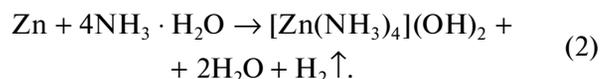


Рис. 2. Дифрактограмма наночастиц Al/AlN/Zn.

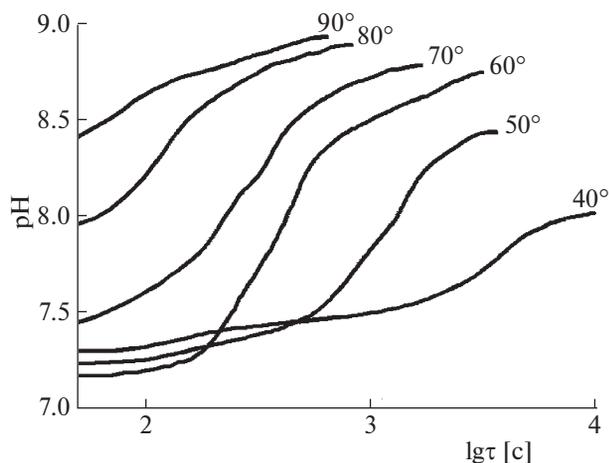
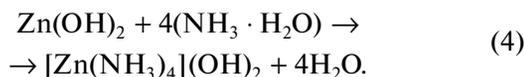


Рис. 3. Интегральные кривые изменения pH при реакции наночастиц Al/AlN/Zn с водой.

Поскольку гидроксид тетраамминцинка(II) не устойчив в условиях эксперимента, то происходила реакция разложения с образованием гидроксида цинка и аммиака:



Кроме того, протекала реакция взаимодействия гидроксида цинка и гидрата аммиака с повторным образованием гидроксида тетраамминцинка(II) и воды:



Одновременно протекал процесс образования слоистого двойного гидроксида (LDH) цинка и алюминия в условиях эксперимента по механизму водного осаждения в щелочной среде, описанному в работе [27]. Образование LDH может протекать циклически до полного превращения гидроксида цинка при температуре от 60° до 90°С в условиях эксперимента, что подтвердилось при РФА продуктов реакции и (рис. 4).

При температуре 90°С реакция протекала в одну стадию. Вероятно, при температуре 90°С происходил гидролиз AlN и в то же время окисление наночастиц Al и Zn. При снижении температуры реакционной среды ниже 80°С можно было наблюдать разделение стадий превращения по времени.

При анализе дифрактограмм продуктов окисления было установлено, что при температуре 40°С в продуктах присутствуют частицы непрореагировавшего алюминия. С ростом температуры наблюдалось увеличение интенсивности пиков оксида цинка и уширение пиков аморфной фазы псевдобемита, в то же время, уменьшалось содержание цинка и алюминия.

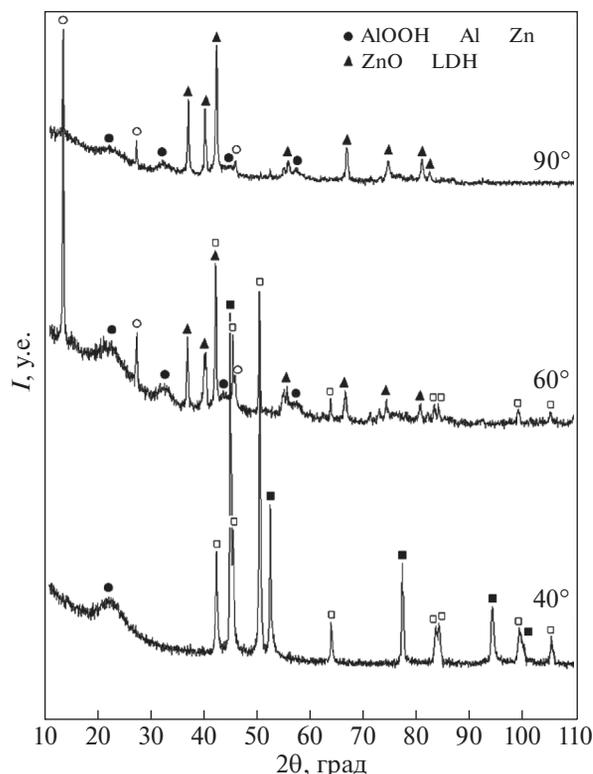


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов окисления наночастиц Al/AlN/Zn.

С увеличением температуры реакционной среды увеличивалась скорость реакции наночастиц Al/AlN/Zn в воде, и, как следствие, образовывалось большее количество оксида цинка и гидроксида алюминия, что подтверждалось данными РФА на рис. 4.

Установлено, что в образцах, полученных при температуре 40 и 60°С присутствовали частицы непрореагировавшего цинка. На основании интенсивности пиков дифрактограмм анализируемых образцов можно сделать вывод, что количество непрореагировавшего цинка уменьшалось с ростом температуры реакции. При температуре 90°С в продуктах реакции не наблюдалось наличия не связанного цинка.

При температуре реакции выше 60°С наблюдалось образование кристаллической фазы гидроксида алюминия, что в дальнейшем отрицательно могло повлиять на снижение активности синтезируемого компонента по отношению к микроорганизмам. При температуре реакции ниже 60°С процесс окисления наночастиц Al/AlN/Zn протекал значительно медленнее, в результате чего по окончании реакции остались непрореагировавшие частицы прекурсора Al и Zn. Было установлено, что увеличение времени реакции более 60 минут при температуре 40°С привело к образованию кристаллического три-

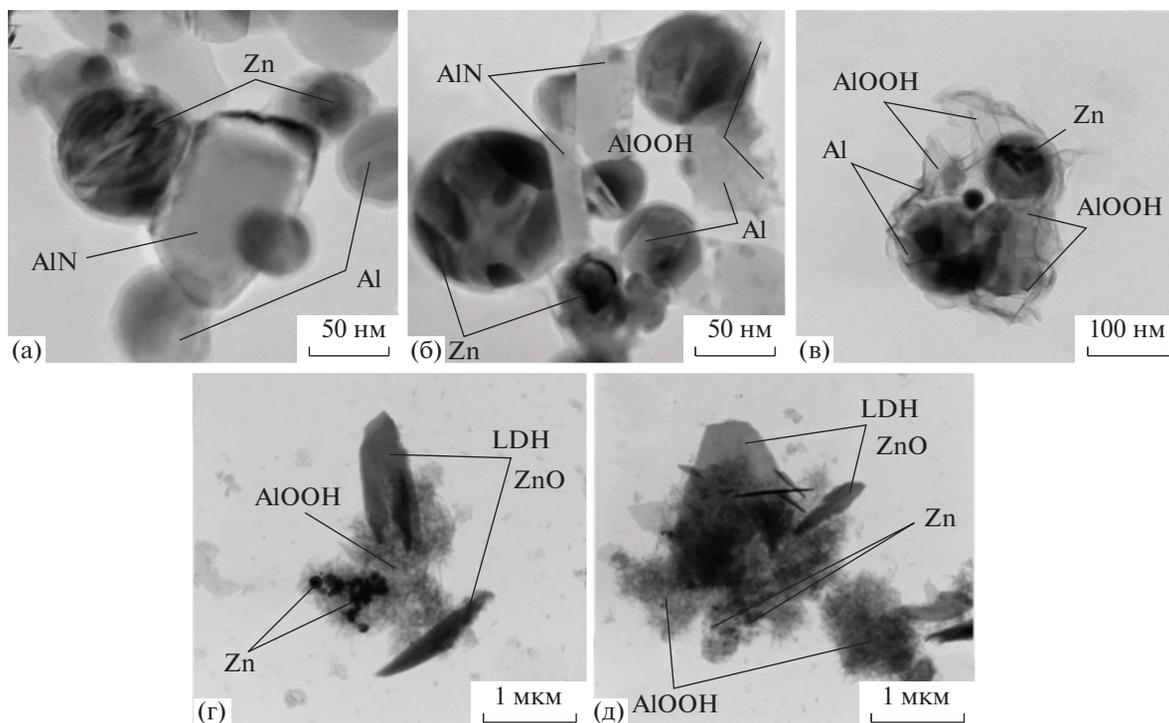


Рис. 5. ПЭМ-изображения продуктов окисления наночастиц Al/AlN/Zn в водно-спиртовом растворе. Обозначения см. текст.

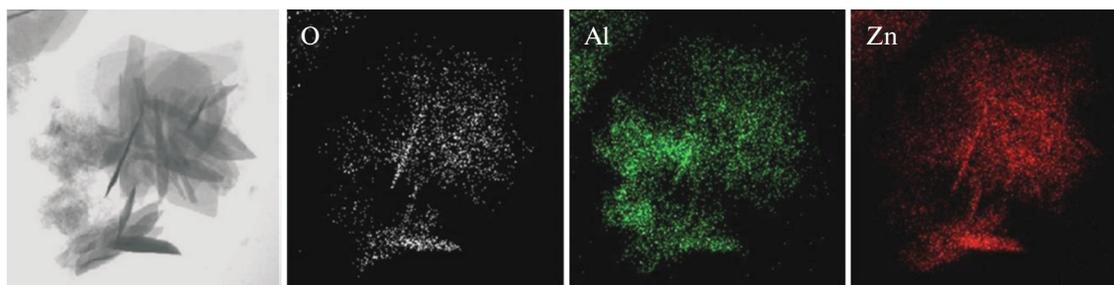


Рис. 6. ПЭМ-изображение продуктов превращения в воде наночастиц Al/AlN/Zn и энергодисперсионный элементный анализ в режиме картирования.

гидроксида алюминия с низкой величиной удельной площади поверхности, что так же могло повлиять на снижение активности НК по отношению к микроорганизмам.

Учитывая вышеизложенное, оптимальными параметрами для синтеза НК были выбраны: температура реакции 60°C и время реакции 60 мин. НК, полученный в таких условиях, содержит сорбент, представленный фазой AlOOH и антибактериальные компоненты ZnO и Zn, а также двойной гидроксид LDH.

Для исследования закономерностей формирования наноконструктур при окислении водой электровзрывных наночастиц Al/AlN/Zn, были получены и охарактеризованы промежуточные продукты реакции. Реакцию проводили в водно-спиртовом растворе с содержанием воды 10 мас.

% при температуре 60°C. На рис. 5 представлены ПЭМ-изображения, демонстрирующие процесс окисления наночастиц Al/AlN/Zn в водно-спиртовом растворе. Для того, чтобы получить более детальную картину процесса окисления прекратили реакцию с помощью холодного этанола. Проанализировав ПЭМ-изображения продуктов, полученных в разные временные отрезки реакции, весь процесс превращения условно разделили на пять стадий. На рис. 5а показано самое начало процесса превращения, сопровождающееся гидратацией оксидной пленки металлических наночастиц. Одновременно происходило окисление алюминия и гидролиз нитрида алюминия. На рис. 5б можно увидеть образовавшиеся нанолепестки псевдобемита. Затем, по мере разрушения целостности частицы, открывался доступ воды вглубь частицы и происходил рост продуктов

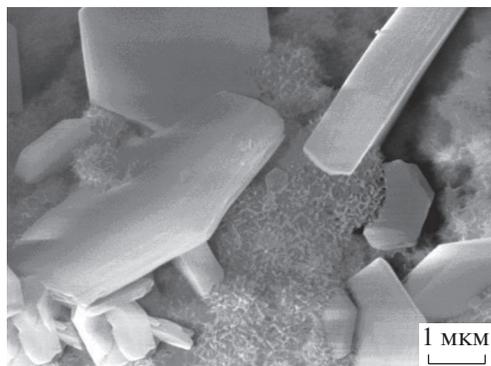


Рис. 7. СЭМ-изображение продуктов окисления наночастиц Al/AlN/Zn.

окисления (рис. 5в), а также образование пластинок ZnO и LDH, которые трудно различить на ПЭМ (рис. 5г). Образование оксида цинка происходило одновременно с окислением алюминия, в результате чего происходила агломерация продуктов. Реакция протекала до полного превращения алюминия (рис. 5д).

В результате окисления частиц Al/AlN/Zn в водно-спиртовом растворе было показано, что ограниченное содержание воды в смеси с этанолом существенно изменяет скорость окисления металлов, что в конечном счете влияет на глубину превращения металлических наночастиц. Определение элементного состава продуктов превращения Al/AlN/Zn в воде в режиме картирования позволило установить, что состав агломератов наночастиц преимущественно представлен композитом из наночастиц и нанопластинок, состоящих из AlOOH, ZnO, Zn и LDH (рис. 6).

Полученный нанокompозит имеет мезопористую структуру, обусловленную наличием шелевидных пор, образованных наночастицами бемита. Величина удельной площади поверхности полученных нанокompозитов составила $200 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, анализируя физико-химические и текстурные свойства можно охарактеризовать продукты окисления наночастиц Al/AlN/Zn как систему пористых нанокompозитов AlOOH–Zn–ZnO–LDH (рис. 7).

Методом серийных разведений были определены МИК и МБК нанокompозитов для двух штаммов бактерий *E. coli* ATCC 25922, *St. aureus* ATCC 6538 P, которые составили 17 мг/мл и 51 мг/мл, соответственно.

Образцы ГМ, содержащие 5.1 мас. % НК обладают умеренным антимикробным действием к тестируемым культурам микроорганизмов: зона лизиса составляет в среднем от 11 до 14 мм. При этом чувствительность бактерий возрастает в следующем порядке: *P. aeruginosa* ATCC 9027 < *S. aureus* ATCC 6538P < *E. coli* ATCC 25922 (рис. 8).

При оценке чувствительности микроорганизмов к основанию было установлено, что сама основа ГМ, представленная смесью ПЭГ и ДМСО, обладает слабым антимикробным действием по отношению ко всем тестируемым штаммам микроорганизмов. Это связано с индивидуальной восприимчивостью тест-культур к ДМСО [28].

Таким образом, исследован процесс окисления композитных наночастиц Al/AlN/Zn в воде при различных температурах реакции. Показано, что при взаимодействии наночастиц Al/AlN/Zn с водой при температуре 60°C в течение 60 мин образуются пористые нанокompозиты AlOOH–Zn–ZnO–LDH, представляющие агломераты, состоящие из наночастиц псевдобемита, слоистого двойного гидроксида алюминия и цинка, оксид цинка и наноразмерных включений цинка. Установлено, что повышение температуры реакции до 90°C приводит к ускорению реакции и полному превращению цинка. Снижение температуры реакции до 40°C не позволяет получить продукты реакции, которые будут содержать оксид цинка и LDH, заявленные для получения эффективного антибактериального композита. На основе полученных нанокompозитов разработан эксперимен-

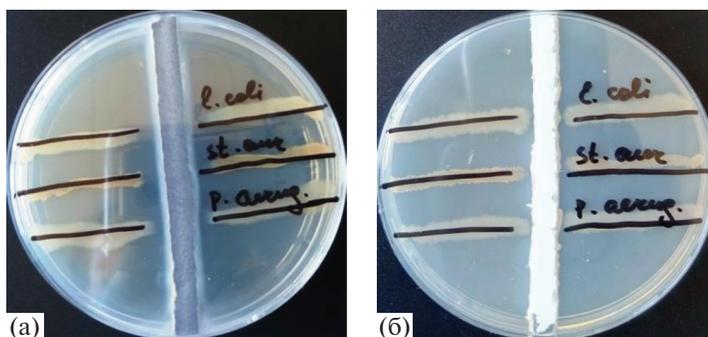


Рис. 8. Оценка антимикробного спектра действия ГМ по методу Флеминга: а – ГМ с нанокompозитом, 5.1 мас. %, б – аптечная мазь с оксидом цинка 10 мас. %.

тальный состав антимикробного гибридного материала: наноструктуры AlOOH-ZnO-Zn-LDH – 5.1% (масс.), ДМСО – 15–24.9 мас. %, смесь ПЭГ 400 и ПЭГ 20 000 – 70–79.9 мас. %.

Стоит отметить, что наноструктуры AlOOH-ZnO-Zn-LDH в составе гибридных материалов проявляют все же умеренную антимикробную активность. Ограничение антимикробной активности может быть обусловлено не высоким уровнем диффузии компонентов и экранирующим действием полимерной основы. Для получения наиболее эффективных составов гибридных материалов с наноструктурами AlOOH-ZnO-Zn-LDH необходим подбор основы с низким экранирующим действием.

Антимикробный гибридный материал разработан в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0007 и Плана НИР Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра на 2020 г., тема Эколан М-1.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент WO 2011/033040 A3, Aleksandrovic V. [RS/DE]; Ruthsweg 10, 22307 Hamburg (DE). Schlundt C.R. [DE/DE]; WeiBenburger Str. 14, 22049 Hamburg (DE). Werner K. [DE/DE]; Hasenwiete 5, 25336 Klein Norderndende (DE). Woost M. [FR/DE]; Struckholt 28, 22337 Hamburg (DE), 16.09.2009.
2. Бабушкина И.В. // Саратовский научно-медицинский журн. 2011. Т. 7. № 2. С. 530.
3. Бабушкина И.В., Мамонова И.А., Гладкова Е.В. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундаментальных исследований. 2017. № 4–3. С. 501.
4. Фролова А.В., Генералов И.И. // Вестн. ВГМУ. Т. 11. № 4. 2012.
5. Добрейкин Е.А. Экспериментальное обоснование сочетанного применения наночастиц меди и низкоинтенсивного лазерного излучения при хирургическом лечении инфицированных ожоговых ран кожи: дис. ...канд. мед. наук. Саратов, 2014.
6. WO 2011/071417 A 1, Lerner M. I. [RU/RU]; Glazkova E.A. [RU/RU]; Psakhie S.G. [RU/RU]; Kirilova N.V. [RU/RU]; Svarovskaya N.V. [RU/RU] Bakina O.V. [RU/RU]; ISPMS SB RAS; пр. Академический, 2/4, Томск, 63402 1, Tomsk (RU), 16.06.2011
7. Тазин Д.И., Шакиров М.Н., Тазин И.Д., Плешко Р.И. // Вестн. Авиценны. 2018. 20 (1):77.
8. Lozhkomev A.S., Glazkova E.A., Svarovskaya N.V. et al. // AIP Conference Proceedings. 2014. V. 367. P. 1623.
9. Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Домашенко В.В. // Нанотехника. 2009. Т. 17. № 1.
10. Домашенко В.В., Первиков А.В. // Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции. Химия и химическая технология. 2011.
11. Varun Saxena, Lalit M. Pandey // Materials Today: Proceedings. V. 18. Part 3. 2019. P. 1388.
12. Ananda Mifiahul Husna, Fransiska Sri Herwahyu Kristmastuti // AIP Conference Proceedings 2019. V. 2175. P. 020026.
13. Tiwari Vishvanath, Mishra Neha, Gadani Keval et al. // Frontiers in Microbiology. 2018. V. 9. P. 1218.
14. Chiriac V., Stratulat D., Calin G. et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 133. P. 12.
15. Salem W., Leitner D.R., Zingl F.G. et al. // Intern. J. of medical microbiology: IJMM. 2015. V. 305(1). P. 85.
16. Затолокин В.Д., Мошкин А.С. // Вестн. клинической и экспериментальной хирургии. 2010. Т. 3. № 1. С. 44.
17. Бабушкина И.В. // Там же. 2013. Т. 6. № 2. С. 217.
18. Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomev A.S. et al. // Cellulose 2018. V. 25. P. 4487.
19. Bakina O.V., Glazkova E.A., Pervikov A.V., Svarovskaya N.V. // Current Nanoscience. 2019. V. 5–15. P. 525.
20. Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomev A.S. et al. // Cellulose. 2020. V. 27. P. 6663.
21. Бакина О.В., Казанцев С.О., Первиков А.В. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2020. № 4. С. 31.
22. Lozhkomev A.S., Pervikov A.V., Bakina O.V. et al. // RSC Advances. 2018. V. 8. № 63. P. 36239.
23. Wiegand Irith, Hilpert Kai, Robert E.W. Hancock Agar and broth dilution methods to determine the minimal inhibitory concentration (MIC) of antimicrobial substances Centre for Microbial Diseases and Immunity Research, University of British Columbia, 2259 Lower Mall Research Station, Vancouver, British Columbia, V6T 1Z4, Canada. Published online 17 January 2008. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.521>
24. Держинская И.С. Методы выделения, исследования и определения антибиотической активности микроорганизмов, обладающих антагонистическими свойствами: методические указания к практическим работам по дисциплине “Антибиотики” для студентов специальности 012400 “Микробиология”. Астрахань: АГТУ, 2005. 76 с.
25. Ржеусский С.Э., Довнар А.Г., Кугач В.В. // Вестн. ВГМУ. 2015. Т. 14. № 6. С. 120.
26. МУК 4.2 1890-04 “Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам”.
27. Субчева Е.Н., Серцова А.А., Юртов Е.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. XXVII. № 6. С. 116.
28. Бойко Н.Н. // Хирургия. 1979. № 1. С. 64.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.342:544.344.2.032.2

МЕТОД РАСЧЕТА РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ЛЕГКОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

© 2021 г. Т. Г. Короткова^{а,*}, Г. И. Касьянов^{а,**}

^а Кубанский государственный технологический университет, 350072, Краснодар, Россия

*e-mail: korotkova1964@mail.ru

**e-mail: g_kasjanov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2020 г.

После доработки 30.07.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Предложен метод расчета ректификационной колонны для разделения смеси легкой и тяжелой воды, основанный на теоретических ступенях разделения (ТСР). Расчет колонны проведен от нижней ТСР к верхней; исходные данные: число ТСР, расходы питания и дистиллята, флегмовое число, давление внизу и вверху колонны, состав кубового остатка. На каждой ТСР по известному составу жидкой фазы при заданном давлении определены температура кипения, упругости паров чистых H_2O и D_2O , коэффициент разделения, коэффициенты активности H_2O и D_2O и состав равновесной паровой фазы; изменение давления по высоте колонны принято линейным. Приведены блок-схемы расчетов: колонны, фазового равновесия на ТСР и температуры кипения на ТСР. Метод апробирован на насадочной колонне, установленной на Производственном объединении “Маяк” (Россия) последней в каскаде из пяти ректификационных колонн, предназначенных для депротизации тяжеловодного замедлителя. Сравнением экспериментальных и расчетных данных показана применимость данного метода для разделения смеси легкой и тяжелой воды. На основании полученных расчетных значений коэффициентов активности легкой и тяжелой воды сделан вывод, что смесь H_2O – D_2O неидеальна. Метод рекомендован к применению для уточнения числа ТСР, полученного при моделировании колонных ректификационных аппаратов в интегрированных средах моделирования.

Ключевые слова: смесь H_2O – D_2O , фазовое равновесие, уравнения для коэффициентов активности компонентов H_2O и D_2O

DOI: 10.31857/S0044453721050186

Одна из сложных задач ректификации – разделение смесей изотопных соединений, что связано с небольшим различием их температур кипения. Для разделения требуется большое число теоретических ступеней разделения (ТСР). Разработано много методов расчета ректификационных колонн и фазового равновесия на ТСР, основанных на эмпирических зависимостях или строгих термодинамических моделях, учитывающих неидеальность паровой фазы. Все методы итерационны, содержат прямые и рецикловые потоки, что приводит к значительному повышению затрат машинного времени. В основе расчетов процесса ректификации лежит вычисление парожидкостного равновесия на ТСР, которое представляет основную сложность. Парожидкостное равновесие зависит от концентраций компонентов смеси в жидкой или паровой фазах, температуры и давления. В данной работе предложен метод расчета ректификационной колонны по ТСР для разделения смеси H_2O – D_2O , позволяющий рассчиты-

вать фазовое равновесие на ТСР. Метод апробирован на насадочной колонне, входящей в каскад из пяти колонн, предназначенных для депротизации тяжелой воды, экспериментальное исследование которых проведено в [1].

Разделение смеси H_2O – D_2O на легкую и тяжелую воду имеет большое значение для изучения ее уникальных свойств с точки зрения воздействия на живые организмы, растения, вирусы и т.д. Выявлено, что на клеточном уровне D_2O влияет на митоз и функцию мембран. Простейшие способны выдерживать до 70% D_2O , а водоросли и бактерии способны адаптироваться к росту в 100% D_2O . Высокие концентрации тяжелой воды защищают мышей от гамма-излучения [2]. В обзоре [3] представлены сведения о применении D_2O в медицинских исследованиях при лечении таких болезней как гипертония, заболевание дыхательных путей, заболевания, вызванные вирусами герпеса и др. D_2O применяется в качестве тера-

пептического средства против рака поджелудочной железы. Обнаружена важная роль оксида дейтерия во внутриклеточных процессах, которые ответственны за метаболизм и жизнеспособность культур ADSC (культивируемые жировые стволовые клетки cultured adipose-derived stem cells) *in vitro* [4]. С другой стороны, применение тяжелой воды в качестве питьевой приводит к заболеваниям, гибели растений и животных. Белых крыс поили водой с содержанием D_2O на уровне 10, 145, 1000 ppm [5]. В качестве контроля использовали воду, содержащую 145 ppm D_2O , которая соответствует московской водопроводной воде. Выявлено негативное воздействие при длительном потреблении воды с повышенным содержанием D_2O (1000 ppm). Достоверно увеличен процент оксифильных нормоцитов и достоверно снижено число базофильных нормоцитов в костном мозге.

Для повышения жизненных сил организма в условиях неблагоприятных внешних воздействий рекомендовано употреблять легкую воду с пониженным содержанием D_2O [6]. Геропротекторные свойства легкой протиевой воды способствуют омоложению и замедлению процесса старения организма. Проведены исследования влияния воды с пониженным содержанием тяжелых стабильных изотопов кислорода и водорода (дейтерия) на цитогенетический статус облученных животных [7]. В результате 24-часового радиационного воздействия обнаружено, что число лейкоцитов в группе мышей, употреблявших легкоизотопную воду, ниже, чем у животных, которые употребляли дистиллированную воду. Авторами [8] установлен градиент $^2H/^1H$ в жидкостях человека (δ^2H (слюна) $\gg \delta^2H$ (плазма крови) $> \delta^2H$ (грудное молоко)). Поднят вопрос о влиянии радиоактивного изотопа трития, содержащегося в питьевой воде, на здоровье человека [9].

Для разделения смеси H_2O-D_2O применяют следующие промышленные способы: электролиз воды, химический изотопный обмен и ректификация воды под вакуумом. Все способы имеют свои преимущества и недостатки, рассмотренные в [10]. Ректификация воды под вакуумом относится к одному из перспективных способов разделения смеси H_2O-D_2O .

В [1] рассмотрено разделение легкой и тяжелой воды ректификацией под вакуумом. Моделирование трехступенчатого каскада с сокращением потоков сведено к моделированию одной ректификационной колонны с промежуточными дефлегматорами и испарителями. В основу метода расчета колонны положена математическая модель контактного устройства. Число ТСР принято сверху вниз. В представленной модели не учитываются коэффициенты активностей компонентов H_2O и D_2O . Авторами [11] предложена

математическая модель насадочной колонны по удалению D_2O из трехкомпонентной смеси H_2O , D_2O и DHO . Модель включает уравнения материального баланса куба, ТСР, дефлегматора, эмпирические уравнения для расчета давлений насыщения компонентов, корреляцию для определения задержки жидкости в колонне, перепад давлений на единицу длины сухой насадки и падения давления в орошаемой колонне, выражения для расчета скорости жидкости и пара внутри колонны и др. В данной модели принято, что трехкомпонентная смесь H_2O , D_2O и DHO является идеальной. Коэффициенты относительной летучести компонентов тождественны коэффициентам разделения и определены как отношение давлений насыщения компонентов к давлению насыщения D_2O . Ниже будет показано, что смесь H_2O-D_2O является неидеальной, и понятия коэффициент относительной летучести и коэффициент разделения для смеси H_2O-D_2O не тождественны.

Нами разработан метод расчета ректификационной колонны по ТСР для разделения смеси легкой и тяжелой воды.

МЕТОД РАСЧЕТА РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ ПО ТСР ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ H_2O-D_2O

Рассмотрим ректификационную колонну с подачей питания F , кмоль/ч, состава $x_{i,f}$, мол. доли, в среднюю часть (рис. 1). Представим смесь легкой и тяжелой воды, состоящей из двух компонентов D_2O и H_2O , каждый из которых имеет свой коэффициент активности, не равный 1.

Тарелка питания j делит колонну на две части: верхнюю и нижнюю. В зависимости от поставленной задачи расчет проводят по легкой или тяжелой воде. Если задачей разделения является концентрирование легкой воды, то расчет проводят по H_2O , и верхнюю часть колонны называют укрепляющей, а нижнюю – исчерпывающей, и представляют фазовое равновесие в координатах $y-x$. В случае получения в качестве основного продукта D_2O расчет проводят по тяжелой воде и верхнюю часть колонны называют исчерпывающей, а нижнюю – укрепляющей и представляют фазовое равновесие в координатах $x-y$. Выберем в качестве основного компонента тяжелую воду D_2O . Продуктами разделения являются дистиллят D , кмоль/ч, состава $x_{i,d}$, мол. доли, отбираемый сверху колонны из конденсатора, и кубовый остаток B , кмоль/ч, состава $x_{i,b}$, мол. доли, отбираемый снизу колонны из испарителя. На тарелках (ТСР) колонны происходит кипение смеси. Пар, покидающий ТСР, находится в равновесии с жидкостью, стекающей с ТСР. Примем

счет ТСР снизу вверх. Первую ТСР покидает жидкостной поток состава $x_{i,1}$ и паровой поток состава $y_{i,1}^*$, равновесный со стекающей жидкостью и связанный со встречным жидкостным потоком со второй ТСР состава $x_{i,2}$ уравнением рабочей линии укрепляющей части колонны. После тарелки питания встречные потоки связаны уравнением рабочей линии исчерпывающей части колонны. Жидкость движется вниз по колонне в количестве L , кмоль/ч, и обогащается труднолетучим компонентом (тяжелой водой D_2O). Пары в количестве G , кмоль/ч, поднимаются вверх по колонне, обогащаясь легколетучим компонентом H_2O . С верхней N -й тарелки паровой поток состава $y_{i,N}^*$ поступает в конденсатор, где конденсируется. Часть конденсата отводится в виде верхнего продукта – дистиллята в количестве D , кмоль/ч, состава $x_{i,d}$. Другая часть подается на верхнюю тарелку в виде жидкостного орошения – флегмы. Флегмовое число $R = L/D$, давление в нижней части колонны составляет P_b , кПа, в верхней части – P_d , кПа.

Принятые допущения: мольные потоки пара и жидкости по высоте колонны постоянны $L = \text{const}$, $G = \text{const}$, что допустимо при разделении легкой и тяжелой воды; профиль падения давлений по высоте колонны линейный; тепловой баланс не оказывает влияние на разделение.

При совместном решении уравнений общего и покомпонентного материального балансов известные выражения для рабочих линий колонны имеют вид:

для исчерпывающей части колонны

$$y_i = \frac{R}{R+1} x_i + \frac{x_{i,d}}{R+1}, \quad (1)$$

для укрепляющей части колонны

$$y_i = \frac{R+f}{R+1} x_i + \frac{1-f}{R+1} x_{i,b}, \quad (2)$$

где x_i , y_i – составы встречных потоков в любом сечении соответствующей части колонны, мол. доли; i – номер компонента; $f = F/D$.

Фазовое равновесие при ректификации заключается в определении равновесных составов жидкой x_i и паровой y_i^* фаз при температуре кипения жидкой фазы t и заданном внешнем давлении P .

Равновесные мольные концентрации i -го компонента в жидкой x_i и паровой y_i фазах, покидающих ТСР, связаны уравнением равновесия:

$$y_i = K_i x_i, \quad (3)$$

где K_i – константа фазового равновесия i -го компонента.

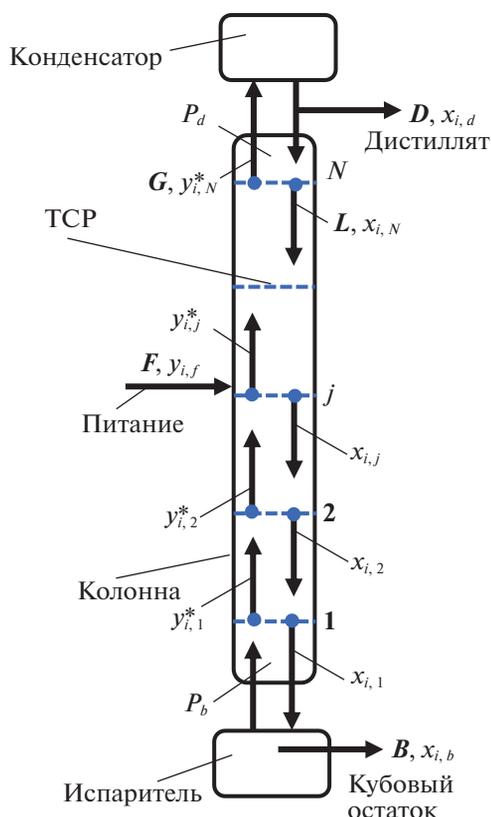


Рис. 1. Схема материальных потоков колонны разделения.

Для неидеальной смеси K_i вычисляют на основе данных по внешнему давлению P , упругости паров чистого компонента P_i^o и зависимостей коэффициента активности компонента γ_i от температуры t , давления P и концентраций компонентов в жидкой фазе $x_1 \dots x_n$, где n – число компонентов:

$$K_i = \frac{P_i^o}{P} \gamma_i. \quad (4)$$

При разделении легкой и тяжелой воды используют понятие коэффициента разделения α , под которым понимают отношение относительных концентраций D_2O в жидкой и паровой фазах при их равновесии:

$$\alpha = \frac{\frac{x_{D_2O}}{1 - x_{D_2O}}}{\frac{y_{D_2O}}{1 - y_{D_2O}}}, \quad (5)$$

Вычисление коэффициента разделения α проводят по уравнению Г.К. Юри

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}^o}{P_{D_2O}^o}}, \quad (6)$$

Таблица 1. Константы уравнения Антуана для смеси H₂O–D₂O

Компонент	<i>a</i>	<i>-b</i>	<i>c</i>	<i>-d</i>	<i>e</i> × 10 ⁶	<i>f</i>
H ₂ O	65.9278	7227.53	0	7.17695	4.03130	2
D ₂ O	73.0861	7667.97	0	8.20681	4.52488	2

где $P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$, $P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ$ – упругости паров чистых компонентов H₂O и D₂O при заданной температуре и внешнем давлении.

Путем совместного решения уравнений (3)–(6) находим зависимость между коэффициентами активности компонентов D₂O и H₂O:

$$\gamma_{\text{D}_2\text{O}} = \alpha \gamma_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7)$$

Поскольку сумма мольных долей компонентов для каждой фазы равна 1 (стехиометрическое соотношение), то суммируя правые части уравнения (3) для смеси H₂O–D₂O, получим

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}} \gamma_{\text{D}_2\text{O}} = 1. \quad (8)$$

Путем подстановки уравнения (7) в (8) определим коэффициенты активности компонентов H₂O и D₂O:

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}}}, \quad (9)$$

$$\gamma_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{P_{\text{D}_2\text{O}}^\circ}{P} x_{\text{D}_2\text{O}}}. \quad (10)$$

Из уравнения (9) следует, если $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, то $P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = P$ и $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. Аналогично с $x_{\text{D}_2\text{O}}$ по уравнению (10).

Для расчета упругости паров P_i° , кПа, чистых компонентов воспользуемся уравнением Антуана

$$P_i^\circ = \exp\left(a_i + \frac{b_i}{T + c_i} + d_i \ln T + e_i T^{f_i}\right), \quad (11)$$

где a_i , b_i , c_i , d_i , e_i , f_i – константы Антуана i -го компонента; T – температура, К ($T = t + 273.15$); t – температура, °С.

Значения констант уравнения Антуана для смеси H₂O–D₂O приведены в табл. 1, которые внесены в библиотеку данных среды программирования сложных химико-технологических систем Nusys, разработанной фирмами США и Канады.

Блок-схема алгоритма расчета колонны приведена на рис. 2. При расчете колонны реализован аналитический метод “от ступени к ступени”, который графически изображается на диаграмме

x – y при $P = \text{const}$ путем построения вертикальных и горизонтальных отрезков между линией равновесия и рабочими линиями¹. Данный метод применяется для расчета как тарельчатых, так и насадочных колонн. При этом в насадочных колоннах под теоретической ступенью разделения понимают высоту насадки, эквивалентной по разделяющему действию одной теоретической ступени (ВЭТС).

На каждой ТСР при движении снизу вверх по колонне проводится расчет фазового равновесия (рис. 3), в основе которого лежит расчет температуры кипения на ТСР (рис. 4). Суть расчета заключается в задании начального приближения по температуре и уточнении состава пара при заданной температуре итерационным методом [12]. Итерации обозначены параметром z (рис. 2). Итерации продолжаются до тех пор, пока не будет выполняться с заданной точностью соотношение

$$\sum y_i = 1. \quad (12)$$

Состав пара y_i вычисляются по уравнению (3), а коэффициенты активности γ_i – по известному выражению в виде зависимости от температуры, давления и состава смеси, либо по эмпирическому уравнению. Отклонение суммы мольного состава пара от температуры используется в качестве фактора для корректировки температуры.

В предложенном методе расчета (рис. 2–4) коэффициенты активности компонентов H₂O и D₂O вычисляются по уравнениям (9) и (10). Расчет температуры кипения t смеси H₂O–D₂O проводится для заданного внешнего давления $P = \text{const}$ и постоянных коэффициентов активностей $\gamma_i = \text{const}$, которые итерационно определяются в блоке расчета равновесия (рис. 3). Отличительной особенностью блока расчета равновесия является вычисление на первой итерации температуры кипения смеси при коэффициентах активности компонентов H₂O и D₂O, равных 1, т.е. $\gamma_i = 1$.

Исходные данные при расчете колонны (рис. 2): расходы питания F и дистиллята D , кмоль/ч; флегмовое число R , составы питания $x_{i,f}$ и кубового остатка $x_{i,b}$, мол. доли; давление внизу P_b и вверху P_d колонны, кПа, и число ТСР. В результате расчета определяется состав дистиллята $x_{i,d}$, мол. доли.

¹ Если заданные значения $x_{i,d}$, вычисленные путем совместного решения уравнений общего и покомпонентного материальных балансов, отличаются от выведенных на печать, то производится корректировка числа ТСР N до тех пор, пока используемые в уравнении рабочей линии $x_{i,d}$ и выведенные на печать $x_{i,d}$ не совпадут с заданной точностью.

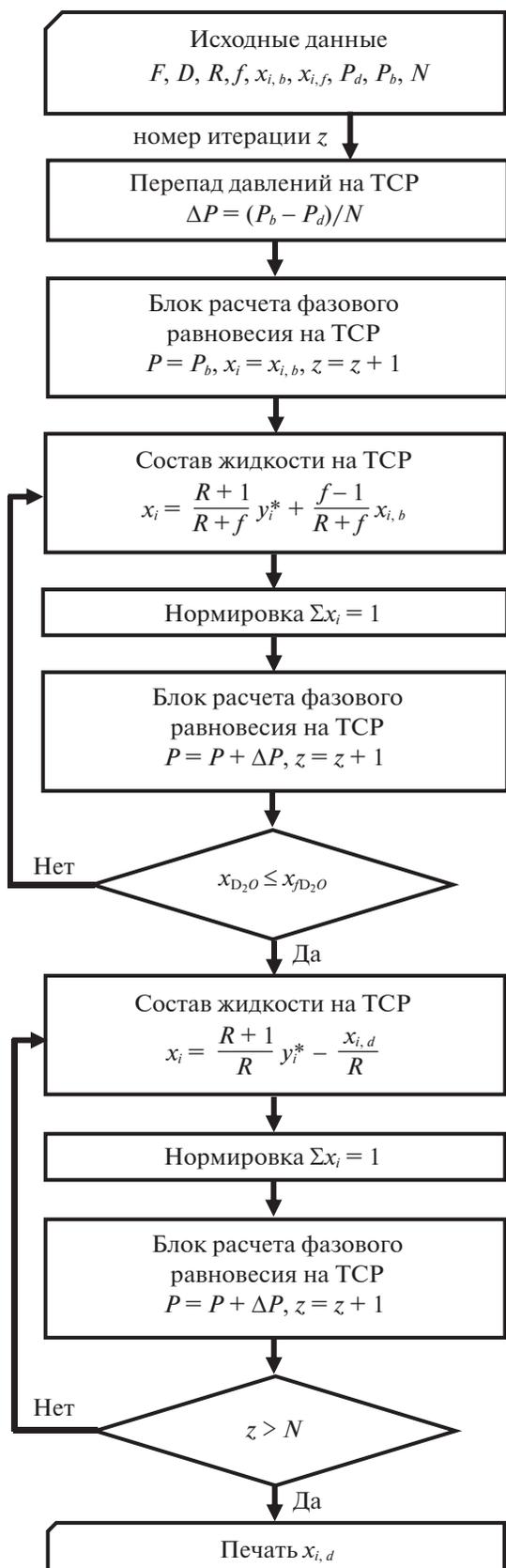


Рис. 2. Блок-схема расчета колонны.

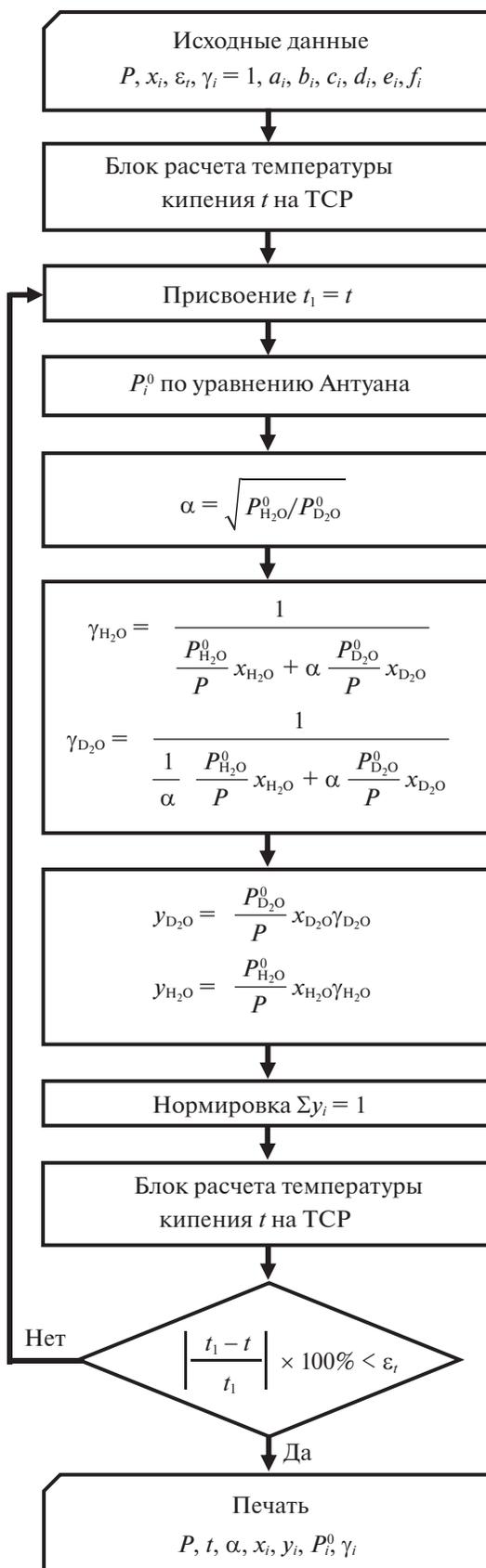


Рис. 3. Блок-схема расчета фазового равновесия на ТСР.

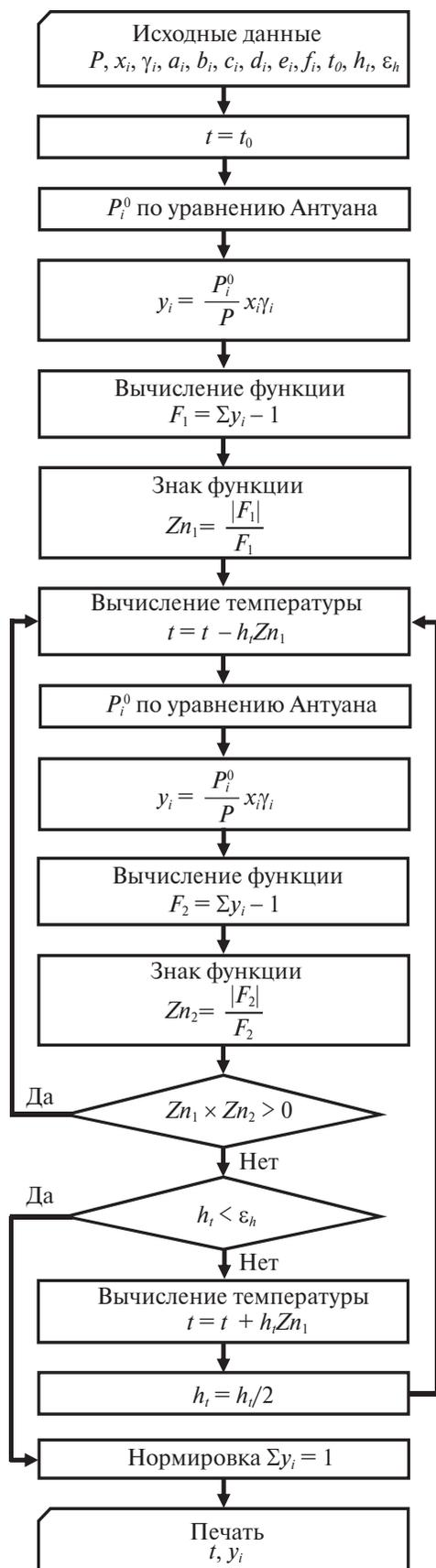


Рис. 4. Блок-схема расчета температуры кипения на ТСП.

Исходные данные при расчете фазового равновесия на ТСП: состав жидкости x_i , мол. доли; давление P , кПа; точность расчета температуры кипения ϵ_t , °С, и константы Антуана $a_i, b_i, c_i, d_i, e_i, f_i$. В результате расчета определяются температура кипения t , °С; состав равновесной паровой фазы y_i^* , мол. доли; коэффициенты активности компонентов γ_i , упругость паров чистых компонентов P_i^0 , кПа, и коэффициент разделения α .

Исходные данные при расчете температуры кипения: давление P , кПа; состав жидкости x_i , мол. доли; коэффициенты активности компонентов γ_i ; константы Антуана $a_i, b_i, c_i, d_i, e_i, f_i$; начальное приближение по температуре t_0 , °С; шаг по температуре h_t , °С; точность расчета при уменьшении шага ϵ_h , °С. Использован метод деления отрезка пополам. В результате расчета определяются температура кипения t , °С, и состав паровой фазы y_i , мол. доли.

Разработанный метод расчета разделения легкой и тяжелой воды позволяет рассчитать по ТСП по высоте колонны профиль изменения состава паровой $y_{i,j}$ и жидкой фаз $x_{i,j}$ (i – номер компонента, j – номер ТСП), давлений P_j , температур t_j , коэффициентов разделения α_j , упругостей паров чистых компонентов $P_{i,j}^0$, коэффициентов активности компонентов $\gamma_{i,j}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим применение разработанного метода для определения числа ТСП насадочной колонны, установленной на Производственном объединении “Маяк” (Россия) последней в каскаде из пяти ректификационных колонн, предназначенных для депротизации тяжеловодного замедлителя. Режим работы насадочной колонны экспериментально исследован авторами [1] (табл. 2).

Паровое питание состава $y_{i,f}$, ат. %, подается в нижнюю часть колонны, содержащей $N = 170$ теоретических ступеней разделения (ТСП) (рис. 5). С первой ТСП стекает жидкостной поток состава $x_{i,b}$, ат. %. Счет ТСП принят снизу вверх. Первую ТСП покидает паровой поток состава $y_{i,1}^*$, равновесный со стекающей жидкостью и связанный со встречным жидкостным потоком со второй ТСП состава $x_{i,2}$ уравнением рабочей линии. Первый нижний индекс (i) обозначает номер компонента, второй нижний индекс – номер ТСП. Основным компонентом принят D_2O , по отношению к нему колонна работает в режиме испаривания и называется исчерпывающей. С верхней N -й ТСП паровой поток состава $y_{i,N}^*$, ат. %, поступает в конденсатор, где конденсируется. Часть конден-

сата отводится в виде верхнего продукта – дистиллята $x_{i,d}$, ат. %. Другая часть подается на верхнюю тарелку в виде жидкостного орошения – флегмы. Флегмовое число равно $R = 112.5$. Давление в нижней части колонны составляет $P_b = 55$ кПа, в верхней части – $P_d = 30$ кПа.

Требуется определить при заданном числе теоретических ступеней разделения N концентрацию тяжелой воды D_2O в жидкостном потоке, стекающем с N -й ТСР.

При расчете ректификационной колонны приняты следующие допущения: мольные потоки пара и жидкости по высоте колонны постоянны $L = \text{const}$, $G = \text{const}$; состав кубового остатка равен составу жидкостного потока $x_{i,b}$, стекающего с первой ТСР; профиль падения давлений по высоте колонны линейный; тепловой баланс не оказывает влияния на разделение смеси легкой и тяжелой воды; укрепляющая часть колонны, расположенная ниже тарелки питания, настолько мала, что ею можно пренебречь; расчет методом “от ступени к ступени” проведен по уравнению рабочей линии исчерпывающей части.

Графическое представление метода “от ступени к ступени” согласно схеме материальных потоков рис. 5 приведено на диаграмме x – y (рис. 6). Отметим, что построение числа ТСР является всего лишь образом, показывающим определение равновесных и рабочих концентраций паровой и жидкостной фаз при движении снизу вверх по колонне при постоянном внешнем давлении $P = \text{const}$. В поставленной задаче давление изменяется по колонне от P_b до P_d . Паровой и жидкостной потоки, покидающие ТСР, связаны уравнением равновесия, встречные потоки – уравнением рабочей линии исчерпывающей части колонны (покомпонентный материальный баланс). Точка “ a ” лежит на диагонали диаграммы x – y и является точкой, из которой выходит рабочая линия исчерпывающей части колонны. Состав дистиллята $x_{i,d}$ равен составу паровой фазы $y_{i,N}^*$, выходящей с N -й ТСР. В конденсаторе протекает процесс полной конденсации.

На рис. 6 приведен графический процесс построения ТСР по тяжелой воде D_2O . Нижним индексом j обозначен номер ТСР. По известному составу жидкой фазы x_j при заданном давлении P_j определяется состав равновесной паровой фазы y_j^* . По составу паровой фазы y_j^* по уравнению рабочей линии исчерпывающей части колонны определяется состав жидкой фазы x_{j+1} , стекающей с вышележащей тарелки $j + 1$. Итерации “от ступени к ступени” при линейно изменяющемся давлении P_j продолжают до тех пор, пока концентрация тяжелой воды не станет меньше x_d .

Таблица 2. Режим работы насадочной колонны [1]

Флегмовое число R	112.5
Поток жидкости по колонне L , кмоль/ч	0.75
Концентрация D_2O в жидкости, стекающей с нижней тарелки $x_{b(D_2O)}$, ат. %	8.89
Концентрация D_2O в жидкости, стекающей с верхней тарелки $x_{N(D_2O)}$, ат. %	<0.1
Давление в нижней части колонны P_b , кПа	55
Давление в верхней части колонны P_d , кПа	30
Число теоретических ступеней разделения	170

Примечание: индексы “ b ” – низ колонны, “ d ” – верх колонны.

Разработанный метод расчета реализован на языке программирования Pascal. Расчетным путем по известному составу жидкой фазы $x_{i,j}$ при заданном давлении P_j определены: температура кипения t_j , упругости паров чистых компонентов $P_{H_2O,j}^o$, $P_{D_2O,j}^o$, коэффициент разделения α_j и состав равновесной паровой фазы $y_{i,j}^*$ на каждой ТСР. Результаты расчетов приведены на рис. 7–10. На рис. 7 показано, что в нижней части колонны с первой по 85-ю ТСР происходит значительное падение концентрации D_2O от 8.89 до

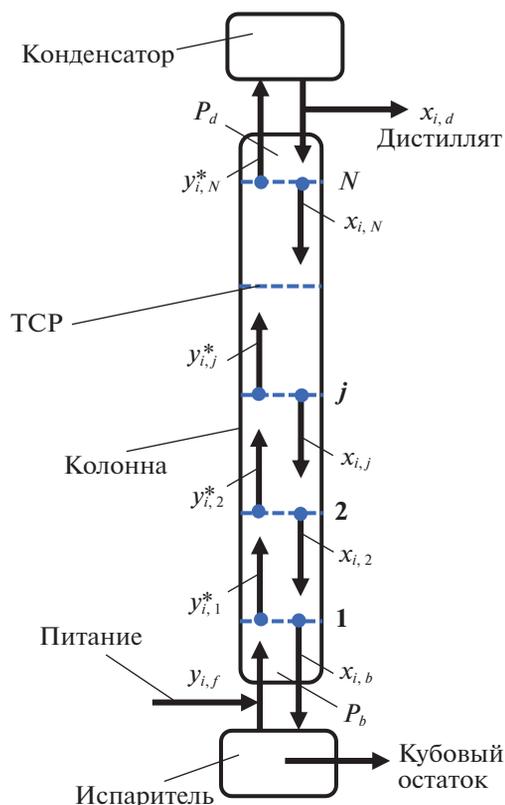


Рис. 5. Схема материальных потоков исследуемой колонны разделения.

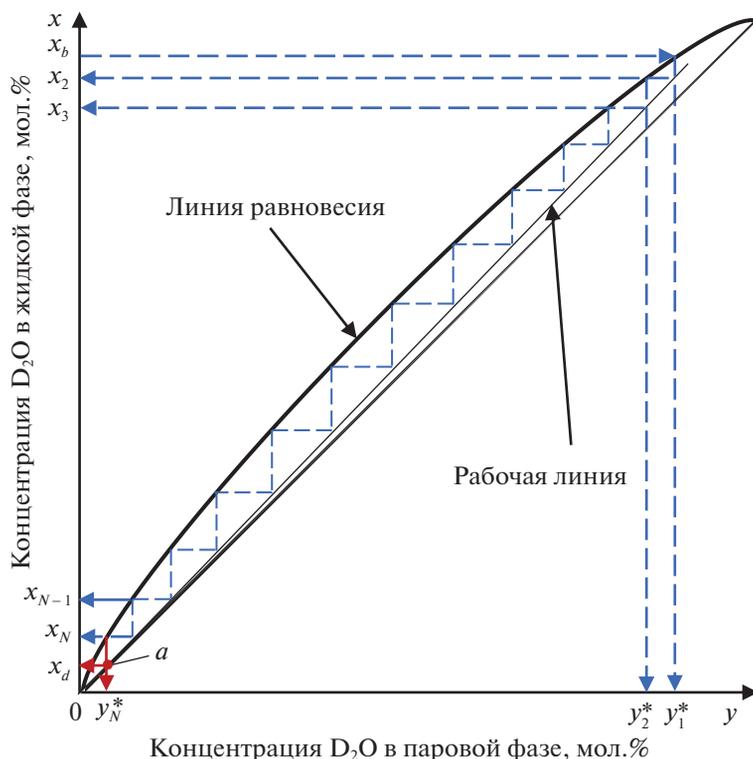


Рис. 6. Графическое представление метода “от ступени к ступени” на диаграмме x–y.

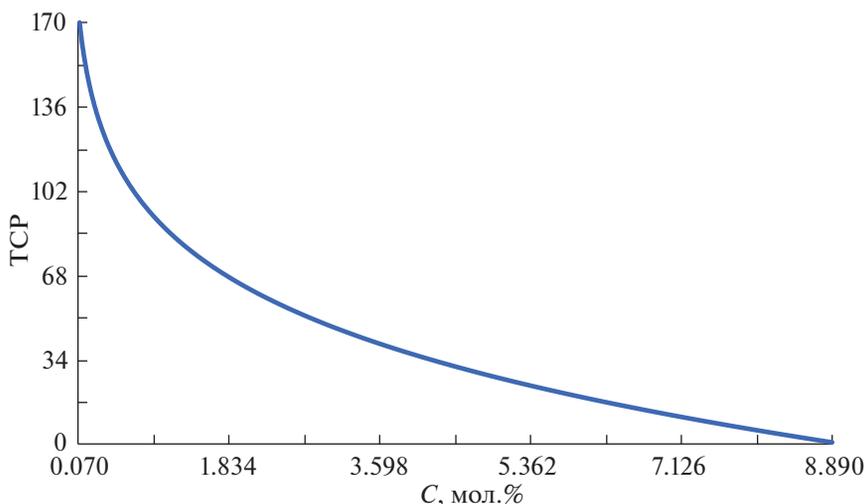


Рис. 7. Профиль изменения концентрации D₂O в жидкой фазе (C) на TSP по высоте колонны.

1.14 мол. % Концентрация дистиллята по D₂O составила 0.076 мол. %, т.е. меньше 0.1 мол. %. Полученное значение соответствует экспериментально измеренному, приведенному в табл. 2.

На рис. 8 показан рост коэффициента разделения α по высоте колонны с 1.0334 в нижней части до 1.0411 в верхней части. Это соответствует общим представлениям, согласно которым, чем

меньше температура кипения смеси, тем больше коэффициент разделения. В свою очередь температура кипения смеси зависит от внешнего давления. Приведенная расчетная зависимость α от TSP (высоты колонны) нелинейна.

Зависимость коэффициента активности γ_{D₂O} от концентрации D₂O на теоретических ступенях колонны – практически прямая линия, значения

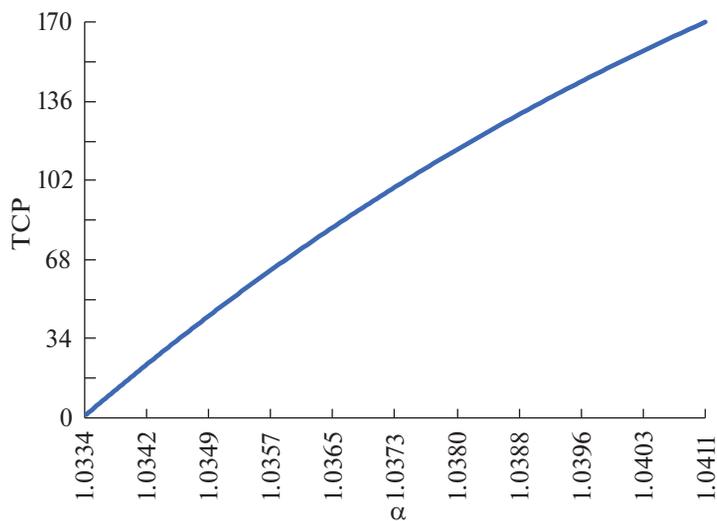


Рис. 8. Профиль изменения коэффициента разделения (α) по высоте колонны.

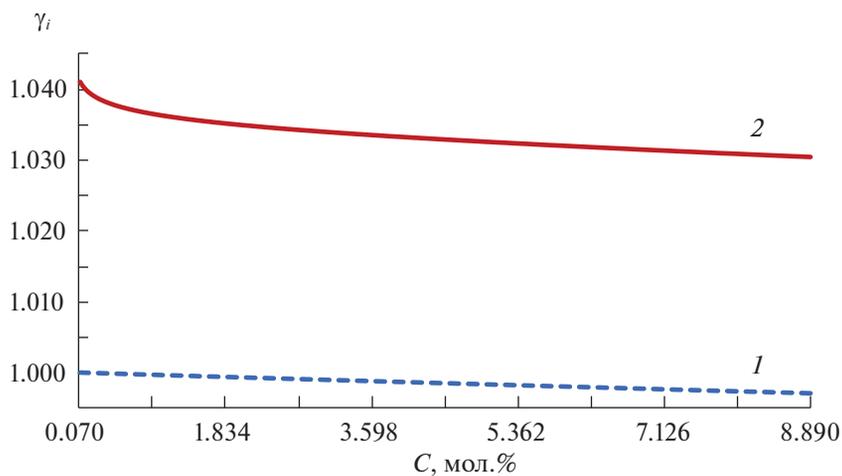


Рис. 9. Зависимости коэффициентов активности легкой (1) и тяжелой (2) воды от концентрации D_2O в жидкой фазе (C).

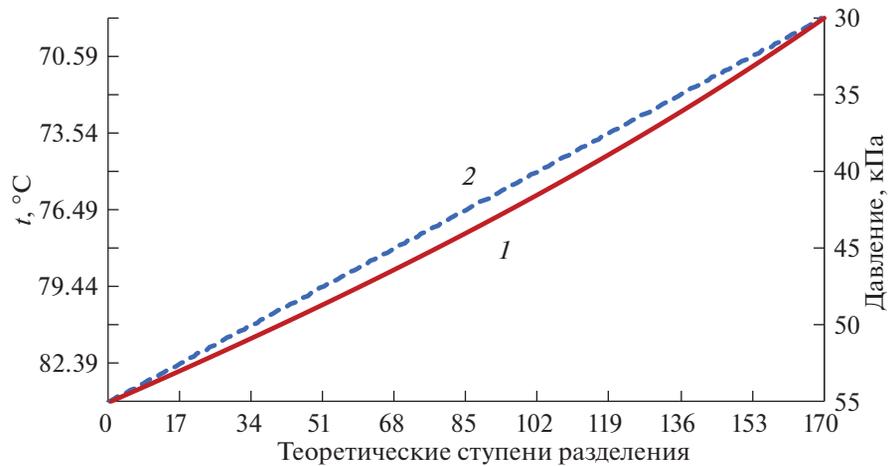


Рис. 10. Изменение температуры (1) и давления (2) по высоте колонны (по ТСП).

γ_{D_2O} незначительно отклоняются от единицы (рис. 9). При малых концентрациях D_2O в жидкой фазе коэффициент активности γ_{D_2O} изменяется по логарифмической зависимости. Полученные расчетные значения коэффициентов активности компонентов не равны 1 и характеризуют смесь H_2O-D_2O как неидеальную.

Изменение давления на ступенях колонны при моделировании принято линейным в предположении, что на каждой теоретической ступени перепад давлений одинаков. С учетом принятого допущения полученная расчетная зависимость изменения давления по высоте колонны линейна, а зависимость изменения температуры кипения по высоте колонны — нелинейна (рис. 10). Это объясняет нелинейность α , изображенную на рис. 8.

По разработанному методу был выполнен расчет колонны при допущении равенства единице коэффициентов активности компонентов H_2O и D_2O , т.е. $\gamma_i = 1$. Для получения состава дистиллята, приведенного на рис. 7, потребовалось ~ 75 ТСР, что более, чем в 2 раза меньше 170 ТСР, соответствующих режиму работы колонны (табл. 2) [1]. Несмотря на то, что коэффициенты активности компонентов H_2O и D_2O близки к 1, принимать их равными 1 не рекомендуется. Это приводит к существенно заниженному значению числа ТСР, от которого зависит высота колонны и эффективность разделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный метод расчета адекватно описывает литературные экспериментальные данные по депротизации тяжеловодного замедлителя. Метод позволяет рассчитать фазовое равновесие на ТСР в зависимости от давления и состава жидкой фазы смеси, а также учитывает изменение давления по высоте колонны. В результате расчетов определяются на ТСР температура кипения t_j , упругости паров чистых компонентов $P_{H_2O,j}^\circ$, $P_{D_2O,j}^\circ$, коэффициент разделения α_j и состав равновесной паровой фазы $y_{i,j}^*$. Метод применен для расчета насадочной колонны, установленной последней в каскаде из пяти ректификационных колонн, предназначенных для депротизации тяже-

ловодного замедлителя. Расчетная концентрация D_2O в дистилляте соответствует экспериментально измеренной при заданном числе ТСР. Полученные расчетные значения коэффициентов активности компонентов характеризуют смесь H_2O-D_2O как неидеальную. Метод рекомендуется применять для уточнения числа ТСР, полученного при моделировании колонных ректификационных аппаратов в интегрированных средах моделирования сложных химико-технологических систем, содержащих прямые и рецикловые материальные потоки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедбеков Э.П., Белкин Д.Ю., Растунова И.Л. и др. // Теор. основы хим. технологии, 2017. Т. 51. № 2. С. 131.
2. Kushner D.J., Baker A. and Dunstall T.G. // Can. J. Physiol. Pharmacol. 1999. V. 77. P. 79.
3. Wendell Costa Bila, Reysla Maria da Silveira Marian et al. // Isotopes in Environmental and Health Studies, 2017. P. 1–17. <https://doi.org/10.1080/10256016.2017.1281806>
4. Zlatska A., Gordiienko I., Vasylyev R. et al. // The Scientific World Journal. V. 2018, Article ID 5454367, 10 pages <https://doi.org/10.1155/2018/5454367>
5. Михайлова Р.И., Беляева Н.Н., Алексеева А.В. и др. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2018. № 11. С. 75.
6. Ворожцова С.В., Абросимова А.Н., Куликова Е.И. и др. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2014. Т. 54. № 1. С. 21.
7. Гладкова М.Г., Касьянов Г.И., Шипулин В.И., Христюк А.В. // Вестн. Северо-Кавказского федерального ун-та, 2017. № 4 (61). С. 12.
8. Basov A., Fedulova L., Baryshev M., Dzhimak S. // Nutrients. 2019. V. 11 (8). P. 1903; <https://doi.org/10.3390/nu11081903>
9. Dingwall S., Mills C.E., Phan N. et al. // Dose Response. 2011. (Feb 22) V. 9 (1). P. 6. <https://doi.org/10.2203/dose-response.10-048.Boreham>
10. Малков П.М. // Атомная энергия. 1959. Т. 7. Вып. 2. С. 101.
11. Bhattacharyya R., Bhanja K. // Chem. Technol. Ind. J. 2018. V. 13 (2). P. 125.
12. Праусниц Дж. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. М.: Химия, 1971. 215 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45:543.51

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАЗИНОВ
С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2021 г. А. В. Ульянов^а, К. Е. Полунина^а, И. А. Полунина^а, А. К. Буряк^{а,*}

^а Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
119071 Москва, Россия

*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

Методом масс-спектрометрии в режимах электронной ионизации и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации в сочетании с методами газовой и жидкостной хроматографии изучены продукты взаимодействия алкилгидразинов с этил-, аллил- и фенилизотиоцианатами. Оптимизированы условия хроматографического разделения реакционных смесей и масс-спектрометрической идентификации целевых соединений в on-line и off-line режимах. Определены физико-химические характеристики сорбции тиосемикарбазидов. Изучены процессы распада и фрагментации их метастабильных протонированных молекул. Предложены схемы образования фрагментных и характеристических ионов тиосемикарбазидов в различных режимах ионизации.

Ключевые слова: алкилгидразины, изотиоцианаты, тиосемикарбазиды, хроматография, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044453721050319

Соединения с изотиоцианатной группой широко используются при хроматографическом анализе аминов [1]. В [2, 3] было предложено использовать изотиоцианаты в качестве дериватирующих реагентов при проведении хроматографических анализов алкилгидразинов в объектах окружающей среды. Дериватизация алкилгидразинов позволяет превратить эти полярные и чрезвычайно токсичные соединения, которые характеризуются крайней неустойчивостью на воздухе, в стабильные гидрофобные производные [3]. Преимуществом изотиоцианатов по сравнению с другими типами дериватирующих реагентов (ангидридами и галоидангидридами карбоновых кислот, карбонильными соединениями) является отсутствие образования в процессе реакции побочных продуктов и воды, осложняющих анализ. S,N-дериваты гидразинов, или тиосемикарбазиды, представляют и самостоятельный интерес как биологически активные соединения, проявляющие фунгицидную, инсектицидную и гербицидную активность [4].

Жидкостная хроматография на сегодняшний день может считаться одним из наиболее совершенных методов определения алкилгидразинов в различных природных объектах. Но существующие хроматографические методы их анализа име-

ют ряд недостатков: неэффективное хроматографическое разделение пары реагент–продукт, низкая чувствительность и селективность, необходимость долгой и трудоемкой пробоподготовки, невозможность прямого определения гидразинов спектрофотометрическими методами, сложности при исследовании мало летучих и термолabile соединений [5]. Применение масс-спектрометра в качестве детектора позволяет увеличить чувствительность и селективность методов анализа алкилгидразинов и значительно упростить пробоподготовку за счёт исключения стадии очистки образца. Для масс-спектрометрической идентификации термолabile и мало летучих соединений эффективно использование методов “мягкой” ионизации, в частности, лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ) [6]. В методе ЛДИ импульсы лазерного излучения приводят к испарению и переводу анализируемого вещества с поверхности мишени в газовую фазу. Добавление матрицы (метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации, МАЛДИ) позволяет обеспечить эффективное поглощение лазерного излучения и ионизацию анализируемых соединений [7]. МАЛДИ-МС можно использовать как отдельный аналитический метод, а также в сочетании с хроматографическими методами

разделения в режиме *off-line*. Это обеспечивает экспрессный и надежный метод анализа смесей, позволяет существенно увеличить его чувствительность.

Целью работы являлось исследование продуктов взаимодействия алкилгидразинов с изотиоцианатами (тиосемикарбазидов) методами хроматографии и масс-спектрометрии, определение физико-химических характеристик их сорбции и сравнение характеристической масс-фрагментации тиосемикарбазидов в режимах электронной ионизации и МАЛДИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Этил-, 4-аллил- и 4-фенил-1,1-диметилтиосемикарбазиды (**I**, **II** и **III**, соответственно) были получены по методике [2] путем добавления свежеперегнанного несимметричного диметилгидразина (НДМГ) (Нефтеоргсинтез, Салават) к растворам этил-, аллил- или фенилизотиоцианатов в дихлорметане (Aldrich, США). S,N-производные 1-метил- и 1,1-метилэтил-гидразинов (Aldrich, США) получали аналогичным образом. Реакции дериватизации протекают при 20°C без доступа воздуха за 1 ч.

Анализ реакционных смесей проводили на хромато-масс-спектрометре JEOL JMS-D300 (Jeol, Япония) с газовым хроматографом HP-5890 (Hewlett-Packard, США) и кварцевой капиллярной колонкой с неподвижной фазой DB-5 (J&W Scientific Inc., США) размером 30 м × 0.35 мм. Температура инжектора повышалась до 300°C со скоростью 5°C/мин, скорость газа-носителя (гелия) – 5 мл/мин, деление потока 1:10.

Хроматографический анализ методом ВЭЖХ проводили на хроматографе Agilent 1200 (Agilent Technologies, США) с УФ диодно-матричным детектором Agilent G1315B, программным обеспечением ChemStation A.10.02. и колонками: Zorbax-C18 Eclipse XDB (Agilent Technologies, США), Zorbax-CN (DuPont Instruments, США) размерами 4.6 × 150 мм, Hypercarb (Thermo Scientific, США) размером 2.1 × 100 мм. Удельная поверхность по БЭТ силикагелей с привитыми группами –C18 и –CN, составляла 180 м²/г, размер зерна 5 мкм, диаметр пор 80 и 70 Å, соответственно. Удельная поверхность пористого графитированного углерода ПГУ – 120 м²/г, размер зерна 5 мкм, диаметр пор 250 Å. Хроматографические разделения проводили в изократическом режиме при скорости элюента 0.5 мл/мин. В качестве элюентов использовали 50% раствор метанола в воде и 30% раствор пропанола-2 в *n*-гексане. Все растворители от Sigma-Aldrich (США) имели квалификацию HPLC. Идентификацию соединений проводили по поглощению при 240 нм.

Расчет индексов удерживания I_r соединений проводили в соответствии с инкрементами функциональных групп их молекул [8]. Фактор липофильности $\log P$ оценивали с помощью алгоритма XLogP [9].

Масс-спектры электронной ионизации (ЭИ) получены на масс-спектрометре JEOL JMS-D300 с прямым вводом образца в режиме положительных ионов в диапазоне масс 40–450 Да. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, ток ионизации 300 мкА. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации [10].

Масс-спектрометрические эксперименты с ЛДИ выполнены на масс-спектрометре Ultraflex II TOF (Bruker Daltonics, Германия) с азотным лазером ($\lambda = 337$ нм, энергия лазера 110 мкДж, частота импульса 20 Гц, количество импульсов 25–50, время между импульсами 1 мкс) и времяпролетным масс-анализатором с рефлектроном. Ускоряющее напряжение и напряжение на рефлектроне – 25 и 26.5 кВ, соответственно. Спектры получены в режиме регистрации положительных ионов и обработаны с помощью программного обеспечения FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. (Bruker, Германия). Калибровку масс осуществляли по методам внешнего и внутреннего стандарта, используя значения масс пиков ионов матриц. Для изучения фрагментации исходных метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов применяли режим распада за пределами ионного источника. Масс-спектры ионов-продуктов регистрировали с помощью метода FAST (Bruker Daltonics).

Раствор матрицы DNB – 2,5-дигидроксibenзойной кислоты (Bruker Daltonics, Германия), с концентрацией 1 мг/мл готовили в 80% растворе метанола в воде. На поверхность металлической мишени AnchorChip 600 мкм (Bruker) наносили 1 мкл матрицы и после ее высушивания при комнатной температуре добавляли 1 мкл анализируемого раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В газовой хроматографии разделение смесей обусловлено селективным взаимодействием между веществами и неподвижной фазой. Как видно на хроматограмме реакционной смеси (рис. 1а), молекулы тиосемикарбазидов сильнее взаимодействуют с полисилоксановой неподвижной фазой, чем более полярные молекулы изотиоцианатов, причем время удерживания t_R плоской молекулы аллилтиосемикарбазид **II** (sp^2 -гибридизация атома углерода) больше, чем t_R молекулы этилтиосемикарбазид **I** (sp^3 -гибриди-

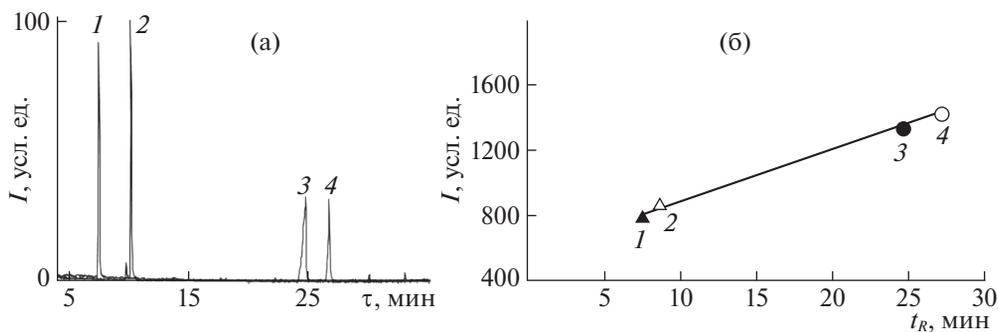


Рис. 1. Хроматограмма реакционной смеси (а) и корреляционная зависимость времени и индексов хроматографического удерживания (б) этил- и аллилизотиоцианатов (1 и 2) и тиосемикарбазидов I, II (3 и 4 соответственно).

зация атома углерода). Обнаружена линейная зависимость между экспериментально измеренными значениями t_R тиосемикарбазидов и изотиоцианатов и теоретически рассчитанными индексами их удерживания I_r (рис. 1б), которая может быть описана уравнением $y = 32.113x + 561.55$ с коэффициентом корреляции $r^2 = 0.9976$. Небольшая разница между индексами удерживания тиосемикарбазидов I и II (1351 и 1439 соответственно) может затруднить полное разделение этих соединений методом газовой хроматографии.

Алкильный заместитель обеспечивает более высокую летучесть этилтиосемикарбазида I. Фенильный заместитель фенилтиосемикарбазида III вносит большой вклад в его значение $I_r = 1824$ на полисилоксановой неподвижной фазе, однако это мало летучее и термолабильное соединение полностью разлагается в хроматографической системе на диметилгидразин и фенилизотиоцианат.

В масс-спектре ЭИ тиосемикарбазида I (табл. 1) присутствуют интенсивный пик молекулярного иона с m/z 147 и пики характеристических ионов с m/z 59 и 60, образовавшихся, предположительно, в результате элиминирования иона диметилгидразина с m/z 60 и его фрагмента с m/z 59.

В масс-спектре II помимо мало интенсивного пика молекулярного иона с m/z 159 присутствует две пары интенсивных пиков характеристических ионов с m/z 59, 60 и 115, 116, которые удобно использовать при идентификации микроколичеств II. Их образование, вероятно, можно объяснить внутримолекулярной циклизацией молекулярного иона в 2-имидазолдинтиононовый цикл с последующим элиминированием из молекулярного иона диметиламиногруппы и метилимина формальдегида (схема 1). Предполагается, что структуры фрагментных ионов стабилизированы за счет внутримолекулярной водородной связи либо таутомерных переходов.

Дополнительным критерием идентификации соединений I и II может служить время их удерживания или индексы удерживания.

Таким образом, метод газовой хроматографии позволяет эффективно разделить тиосемикарбазиды I, II и отделить их от избытка исходных реагентов. Однако этот метод не применим для анализа мало летучих и термолабильных соединений типа фенилтиосемикарбазида III. Более перспективным для исследования всех синтезированных тиосемикарбазидов является метод жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической идентификацией соединений в режиме *off-line*.

На рис. 2 приведены результаты разделения смесей трех тиосемикарбазидов на ПГУ и модифицированных силикагелях с полярным элюентом (50 об. % метанола в воде). Тиосемикарбазиды I–III имеют одинаковый набор функциональных групп и отличаются только углеводородным радикалом, поэтому их факторы хроматографического удерживания при одинаковом составе элюента преимущественно будут определяться гидрофобными взаимодействиями с сорбентом. Во всех случаях эти взаимодействия усиливаются с увеличением количества атомов углерода в гидрофобном радикале тиосемикарбазидов: Et–All–Ph (рис. 2). В той же последовательности увеличиваются факторы липофильности тиосемикарбазидов $\lg P$: 1.11–1.30–2.35, которые характеризуют способность вещества к переходу из неполярной фазы в полярную; и времена удерживания тиосемикарбазидов на Zorbax-CN из неполярно-

Таблица 1. Масс-спектры ЭИ молекул тиосемикарбазидов

m/z		
Et-тиосемикарбазид I	All-тиосемикарбазид II	Ph-тиосемикарбазид III
44, 45, 59, 60, 104, 147	44, 45, 59, 60, 115, 116, 159	44, 45, 59, 60, 77, 93, 152, 161, 195

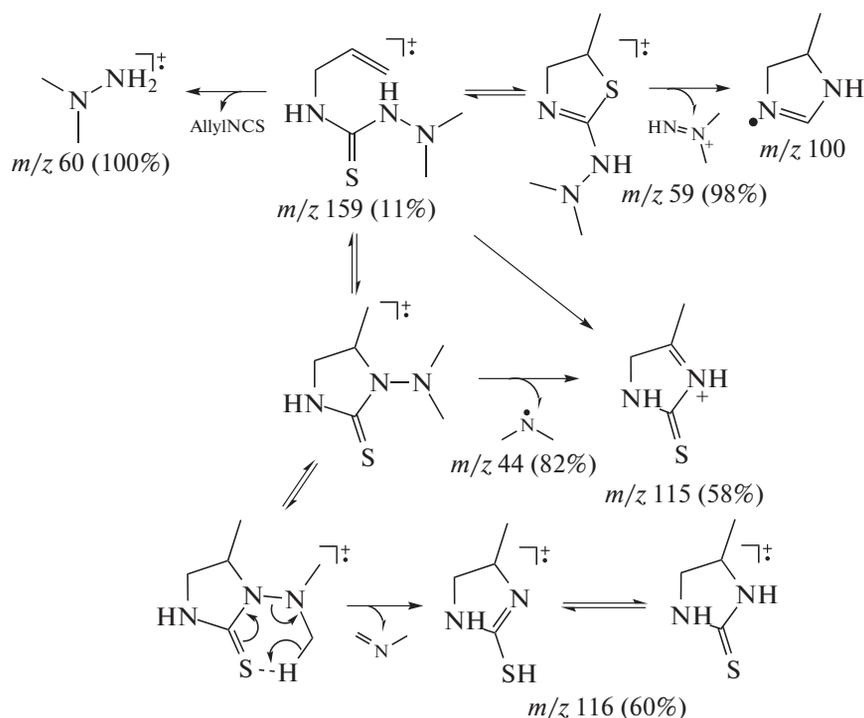


Схема 1. Фрагментация молекулярного иона аллилтиосемикарбазида II с m/z 159.

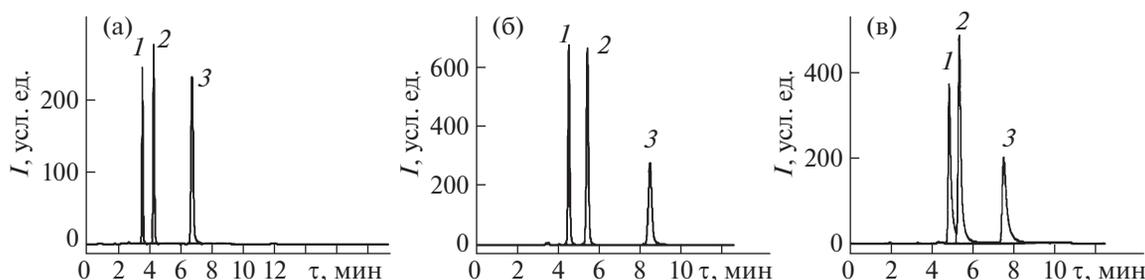


Рис. 2. Хроматограммы разделения смеси тиосемикарбазидов I (1), II (2) и III (3) на колонках Hurecarb (а), Zorbax-C18 (б) и Zorbax-CN (в). Элюент: 50 об. % метанола в воде.

го элюента (30% раствор пропанола-2 в *n*-гексане) при разделении смесей в режиме НФ ВЭЖХ. В условиях ОФ ВЭЖХ на колонках Hurecarb и Zorbax-C18, а также в условиях НФ ВЭЖХ на колонке Zorbax-CN достигается хорошее разделение компонентов реакционных смесей и выделение целевых соединений.

При увеличении температуры удерживание соединений I–III закономерно снижается, но изменения порядка выхода веществ не происходит. В интервале температур 298–318 К для всех использованных сорбентов зависимости факторов удерживания тиосемикарбазидов $\ln k'$ от обратной температуры близки к линейным (коэффициенты корреляции $r^2 = 0.9874\text{--}0.9993$). Приведенный в табл. 2 температурный коэффициент

сорбции $V = [(k'_1 - k'_2) - 1]/(T_2 - T_1)$ позволяет определить изменение фактора удерживания вещества при изменении температуры на 1 К. Минимальное влияние температура оказывает на удерживание тиосемикарбазидов I и II на колонке Zorbax-C18.

Наибольшие значения энтальпии сорбции соединений I–III наблюдаются на ПГУ (колонка Hurecarb). Сравнительный анализ влияния сорбентов на изменение термодинамических функций аллил- и фенилтиосемикарбазидов II и III относительно этилтиосемикарбазида I (выбранного стандартом) позволил обнаружить, что значение $\delta(\Delta S^\circ)$ при переходе от соединения II к тиосемикарбазиду III на ПГУ увеличивается в 28 раз, тогда как на других сорбентах значение $\delta(\Delta S^\circ)$

Таблица 2. Значения энтальпии, энтропийной константы и температурного коэффициента сорбции тиосемикарбазидов I–III в условиях ОФ ВЭЖХ

Колонка	Вещество	$-\Delta H^\circ$, кДж моль ⁻¹	$-\Delta S^\circ/R +$ $+\ln\phi^*$	$V \times 10^3$, К ⁻¹
Hypercarb	I	13.3	5.5	21
	II	14.5	5.4	23
	III	16.0	4.1	26
Zorbax-C18	I	4.2	2.0	6
	II	5.3	2.1	7
	III	8.8	2.5	12
Zorbax-CN	I	7.4	3.8	10
	II	8.6	4.0	12
	III	11.6	4.6	18

* Неопределенность, связанная с тем, что производитель не указал свободный объем хроматографических колонок.

уменьшается (табл. 3). Эта аномалия указывает на существенные различия в механизмах сорбции тиосемикарбазидов на ПГУ и модифицированных силикагелях.

Основной вклад в удерживание соединений на ПГУ и модифицированном силикагеле вносят неспецифические межмолекулярные взаимодействия молекул сорбатов с поверхностью. Вместе с тем на поверхности ПГУ реализуются специфические межмолекулярные взаимодействия сорбатов с базисной гранью графита и остаточными функциональными группами [11]. Поверхность ПГУ характеризуется высокой чувствительностью к особенностям электронного строения молекул тиосемикарбазидов с различной стереохимией, что значительно увеличивает диапазон его селективности в отношении различных органических соединений. Селективность сорбента ПГУ по отношению к тиосемикарбазидам почти в 1.5 раза выше, чем селективность SiO₂ с привитыми группами –C18 и –CN: $\alpha = 1.9, 1.4$ и 1.3 соответственно.

Таблица 3. Влияние сорбентов на изменение термодинамических функций тиосемикарбазидов II и III относительно соединения I ($T = 298$ К, элюент: 50 об. % метанола в воде)

№	Тип сорбента					
	Hypercarb		Zorbax-C18		Zorbax-CN	
	$-\delta(\Delta H^\circ)$, Дж моль ⁻¹	$\delta(\Delta S^\circ)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\delta(\Delta H^\circ)$, Дж моль ⁻¹	$\delta(\Delta S^\circ)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\delta(\Delta H^\circ)$, Дж моль ⁻¹	$\delta(\Delta S^\circ)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
I	<i>Стандартное вещество</i>					
II	-1219.6	0.4	-1064.2	-0.5	-1229.6	-1.9
III	-2686.2	11.0	-3964.1	-4.5	-4229.8	-6.2

Время нахождения сорбата в неподвижной фазе зависит не только от природы сорбента, но и от используемого элюента. Изучение влияния состава подвижной фазы позволило обнаружить, что удерживание тиосемикарбазидов на всех сорбентах закономерно увеличивается по мере снижения объемной доли ϕ органического модификатора (метанола) в воде. Соединение III с метанолом взаимодействует слабее I и II. Для него уравнения зависимости $1/k' = f(\phi)$ на колонках Hypercarb, Zorbax-C18 и Zorbax-CN выглядят следующим образом:

$$1/k' = 0.0004\phi^2 - 0.0291\phi + 0.6096$$

$$(r^2 = 0.9996),$$

$$1/k' = 0.0020\phi^2 - 0.1486\phi + 2.8378$$

$$(r^2 = 0.9926),$$

$$1/k' = 0.0014\phi^2 - 0.0856\phi + 1.5330$$

$$(r^2 = 0.9993).$$

Состав полярного элюента влияет на удерживание III на сорбенте ПГУ значительно слабее, чем на модифицированных силикагелях. Вероятно, это следствие того, что поверхность ПГУ нельзя рассматривать как полностью гидрофобную неполярную, а основным механизмом адсорбции не являются гидрофобные взаимодействия.

Идентификацию тиосемикарбазидов при их исследовании методом ВЭЖХ проводили спектрофотометрически по интенсивной полосе поглощения в области 240 нм. Относительно поглощения изотиоцианатов она сдвинута в длинноволновую область, поэтому даже большой избыток реагентов не мешает определению целевых компонентов. Однако в присутствии буферов, примесей и других соединений в хроматографической системе возможно наложение полос поглощения компонентов смесей. В этом случае, а также при хроматографическом исследовании малолетучих и термолабильных соединений для их идентификации применяли метод МАЛДИ-МС в режиме *off-line*, т.е. после полного заверше-

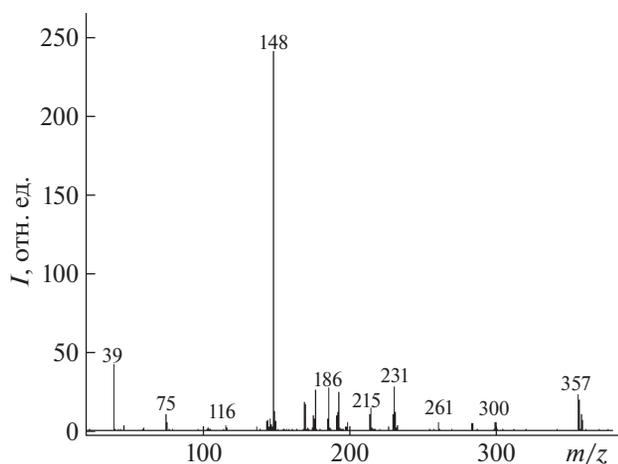


Рис. 3. Масс-спектр МАЛДИ тиосемикарбазида I (m/z 148) с матрицей ДНВ.

ния процесса разделения [7]. Поскольку тиосемикарбазида практически не поглощают излучение азотного лазера с $\lambda = 337$ нм, к ним добавляли матрицу ДНВ, которая способна поглощать лазерное излучение масс-спектрометра, переносить протоны в ходе процесса ионизации, обладает низкой летучестью в условиях вакуума, инертна по отношению к тиосемикарбазидам и способна к сокристаллизации с ними. В МАЛДИ масс-спектре тиосемикарбазида I с этой матрицей помимо пиков протонированных и катионированных молекул I ($[M + H]^+$, $[M + Na]^+$, $[M + K]^+$ с m/z 148, 171, 183, соответственно), присутствуют пики их молекулярных ассоциатов с матрицей и кластерных ионов матрицы с m/z 155, 177 и 193 (рис. 3).

Максимальная интенсивность пиков протонированной молекулы тиосемикарбазида I достигается при соотношении матрица/аналит $Mt/A = 100$, тиосемикарбазида II – при $Mt/A = 1$, фенилтиосемикарбазида III при $Mt/A = 1000$. Причиной влияния концентрации матрицы (органической кислоты) на эффективность ионизации молекул I–III, отличающихся только приро-

Таблица 4. Масс-спектры фрагментации метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов $[M + H]^+$ в режиме распада за пределами источника (МАЛДИ)

m/z		
Et-тиосемикарбазид I	All-тиосемикарбазид II	Ph-тиосемикарбазид III
46, 61, 78, 103, 114, 146, 148	46, 58, 61, 78, 103, 115, 126, 158, 160	46, 61, 78, 103, 152, 162, 192, 194, 196

* Примечание. Жирным шрифтом выделены протонированные молекулы.

дой заместителя, по данным [7], является различие в их основности в газовой фазе.

Надежно идентифицировать тиосемикарбазида методом масс-спектрометрии ЭИ позволяет присутствие в их масс-спектрах не только молекулярных, но и характеристических ионов (табл. 1). В связи с этим были исследованы процессы фрагментации метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов, ускоренных в ионном источнике, в условиях МАЛДИ (табл. 4). Необходимо отметить, что распаду за пределами ионного источника подвергаются также и кластерные ионы матрицы ДНВ, что несколько осложняет проведение масс-спектрометрического анализа в диапазоне масс 20–200 Да.

В масс-спектрах фрагментации исходных ионов тиосемикарбазидов I–III присутствуют пики их протонированных молекул $[M + H]^+$ и пики характеристических ионов с m/z 46, 61, 78, 103. Анализ обнаруженных фрагментов позволяет предположить, что распад метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов происходит в результате разрыва химических связей, ближайших к атому азота, после присоединения к нему протона (схема 2). Распад молекул I–III приводит к элиминированию нейтральных аминосоединений (этиламина, аллиламина, анилина и диметилгидразина), а также молекулы сероводорода. Это соответствует данным [12] об основных схемах фрагментации аминов в процессе ЛДИ в растворах и газовой фазе.

Особое значение в идентификации методом МАЛДИ-МС 1,1-диметилгидразина в виде S,N-производного имеет фрагментный ион с m/z 78, образование которого не зависит от природы заместителя R в тиосемикарбазидах I–III и связано только с наличием в их структуре остатка 1,1-диметилгидразина. В масс-спектрах ЭИ ион с m/z 77 наблюдается только у соединения III (табл. 1). Обнаружено сходство фрагментации тиосемикарбазида III в режимах ЭИ и МАЛДИ. В режиме ЭИ (табл. 1) наблюдается элиминирование молекулы сероводорода и образование иона с m/z 161, соответствующего 1-диметиламино-4-фенилкарбодиимиду, элиминирование фрагментов 1,1-диметилгидразина с m/z 60, анилина с m/z 93 и расщепление связи N–N с образованием иона диметиламина с m/z 45. В условиях ионизации МАЛДИ (табл. 4) осколочные ионы детектируются в соответствующей протонированной форме.

Кроме вышеуказанных ионов в масс-спектрах МАЛДИ тиосемикарбазидов, полученных в режиме распада после ионного источника, присутствуют пики ионов $[M + H - 2]^+$ и $[M + H - 4]^+$ (табл. 4). Их образование, вероятно, обусловлено протекающими в условиях ионизации МАЛДИ процессами дегидрирования протонированных молекул аминов, которые наблюдались в [11]. До-

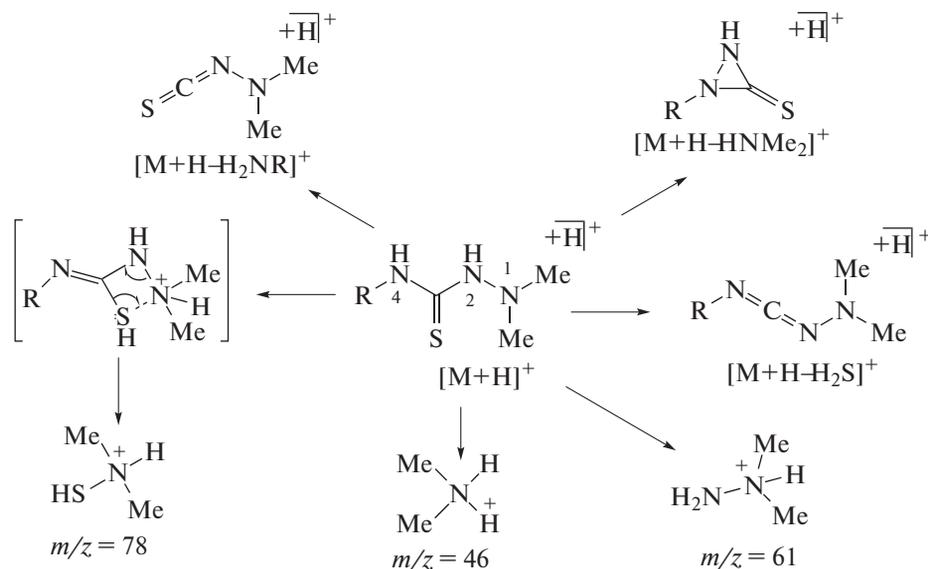


Схема 2. Фрагментация метастабильных протонированных молекул тиосемикарбазидов I–III.

ля дегидрированных ионов $[M + H - 4]^+$ увеличивается на 40% при увеличении энергии лазера с 35 до 40%.

Масс-спектры МАЛДИ фрагментации метастабильных протонированных аллил- и фенил-S, N-производных 1,1-метилэтилгидразина близки масс-спектрам S,N-производных 1,1-диметилгидразина I–III и отличаются на гомологическую разность 14 Да (табл. 5). Масс-спектры фрагментации ионов $[M + H]^+$ аллил- и фенил-S,N-производных 1-метилгидразина содержат пики ионов метилгидразиния с m/z 47, протонированного N-метиламиноизотиоцианата с m/z 89 и аллиламмония с m/z 58 (схема 3). Распад всех аллилсодержащих тиосемикарбазидов сопровождается образованием ионов аллиламмония с m/z 58;

Таблица 5. Масс-спектры ЭИ и МАЛДИ фрагментации S, N-производных алкилгидразинов

S,N-производные алкилгидразинов	m/z	
	ЭИ	МАЛДИ
4-All-1-Me-тиосемикарбазид	46, 56, 128, 128, 145	47, 58, 89, 144, 146
4-Ph-1-Me-тиосемикарбазид	45, 58, 59, 74, 101, 116, 173	58, 60, 73, 75, 92, 117, 170, 172, 174
4-All-1-Me-1-Et-тиосемикарбазид	46, 77, 109, 135, 136, 181	47, 89, 165, 182
4-Ph-1-Me-1-Et-тиосемикарбазид	58, 59, 74, 77, 93, 153, 176, 209	58, 60, 73, 75, 92, 94, 117, 151, 176, 206, 208, 210

*Примечание. Жирным шрифтом отмечены молекулярные и квазимолекулярные ионы.

фрагментация всех фенилсодержащих тиосемикарбазидов строго индивидуальна и зависит от состава исходных алкилгидразинов.

Таким образом, проведенные исследования продуктов дериватизации алкилгидразинов с помощью изотиоцианатов позволяют эффективно разделять компоненты реакционных смесей и надежно идентифицировать S,N-производные алкилгидразинов на основе хроматографических параметров удерживания и масс-фрагментации в режимах ЭИ и МАЛДИ.

Таким образом, методами масс-спектрометрии в режимах ЭИ и МАЛДИ в сочетании с методами газовой и жидкостной хроматографии изучены продукты взаимодействия алкилгидразинов с этил-, аллил- и фенилизотиоцианатами. Оптимизированы условия разделения реакционных смесей методами газовой и жидкостной хроматографии, а также идентификации целевых соединений в *on-line* и *off-line* режимах. Определены физико-химические характеристики сорбции тиосемикарбазидов. Изучены процессы распада и фрагментации их метастабильных протонированных молекул, ускоренных в ионном источнике. Предложены схемы образования фрагментных и характеристических ионов тиосемикарбазидов в различных режимах ионизации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01224а).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

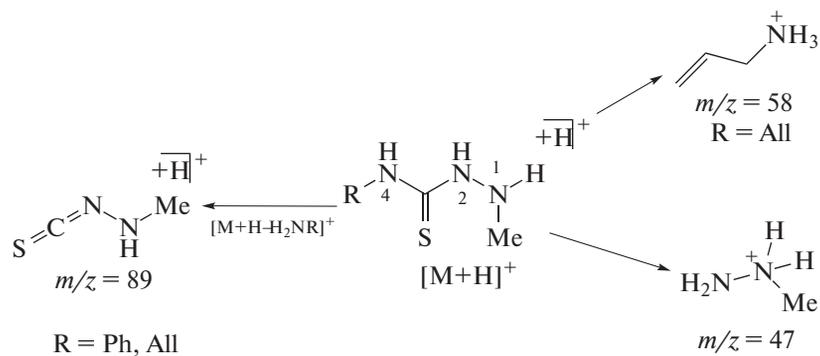


Схема 3. Фрагментация метастабильных протонированных аллил- и фенил- S,N-производных 1-метилгидразина.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blau K., Halket J.M.* Handbook of Derivatives for Chromatography. Chichester: Wiley, 1993.
2. *Парамонов С.А., Ульянов А.В., Буряк А.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Т. 59. С. 517.
3. *Полунин К.Е., Матюшин Д.Д., Ульянов А.В. и др.* // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 4. С. 493. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19030104>
4. *Газиева Г.А., Кравченко А.Н.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 6. С. 494. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004235>
5. *Буряк А.К., Сердюк Т.М.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 369. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004304>
6. *Алимбиев С.С., Гречников А.А., Никифоров С.М.* // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. С. 207. <https://doi.org/10.3367/UFNr.201502f.0207>
7. *Karas M., Krüger R.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 2. P. 427. <https://doi.org/10.1021/cr010376a>
8. *Cheng T., Zhao Y., Li X. et al.* // J. Chem. Information and Modeling. 2007. V. 47. № 6. P. 2140. <https://doi.org/10.1021/ci700257y>
9. *Stein S.E., Babushok V.I., Brown R.L., Linstrom P.J.* // J. Chem. Information and Modeling. 2007. V. 47. № 3. P. 975. <https://doi.org/10.1021/ci600548y>
10. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003. 493 с.
11. *Милюшкин А.Л., Лактюшина А.А., Буряк А.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 1. С. 56. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1699-6>
12. *Xianwen L., Spiering A.J.H., de Waal B.F.M. et al.* // J. Mass Spectrom. 2008. V. 43. № 8. P. 1110.

УДК 542.943:547.313:546.214

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРОХИНОНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ
1,4-ЗАМЕЩЕННЫХ БУТАДИЕНА© 2021 г. А. Д. Чепелева^а, А. М. Гробов^а, А. В. Сирик^а, Е. М. Плисс^{а,*}^а Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 150000, Ярославль, Россия

*e-mail: pliss@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 29.07.2020 г.

После доработки 29.07.2020 г.

Принята к публикации 27.08.2020 г.

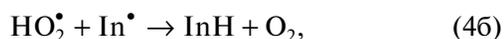
Методом высокочувствительной микроволнометрии при 323 К с использованием кинетического моделирования измерены константы скорости (k_4) и кинетические коэффициенты ингибирования ($f_{\text{кин}}$) окисляющихся 1,4-замещенных бутадиена реакции гидропероксильных радикалов (HO_2^\bullet) с введенными антиоксидантами (InH): 1,4-гидрохиноном и 1,4-бензохиноном. Подтвержден циклический механизм взаимодействия HO_2^\bullet с InH, приводящий к многократному обрыву цепей, о чем свидетельствует обнаруженный эффект длительного торможения процесса окисления субстратов гидрохиноном и бензохиноном и полученные значения $f_{\text{кин}} > 10^2$. Показано, что снижение величины k_4 при замене в 1,4-замещенных бутадиена заместителя при двойной связи с “ $-\text{C}_6\text{H}_5$ ” на “ $-\text{COOH}_3$ ” обусловлено влиянием специфической сольватации.

Ключевые слова: циклический механизм ингибированного окисления, 1,4-замещенные бутадиена, гидропероксильный радикал

DOI: 10.31857/S0044453721050071

Механизм жидкофазного окисления 1,4-замещенных бутадиена ($\text{X}_1\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHX}_2$) приведен на Схеме 1 [1, 2].

Поскольку цепи окисления ведет гидропероксильный радикал (HO_2^\bullet), для ингибированного окисления этих субстратов характерны циклические механизмы обрыва цепей [1–5]:



InH: фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), ароматический амин (AmH), гидроксилламин ($>\text{NOH}$), соединение переходного металла в низшей валентной форме (Me^n); In^\bullet : феноксильный ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$), аминильный (Am^\bullet), нитроксильный ($>\text{NO}^\bullet$) радикалы, соединение переходного металла в высшей валентной форме (Me^{n+1}).

Для изученных InH количественные данные отсутствуют только для гидрохинонов. Получение и анализ этой информации и стало целью настоящей работы.

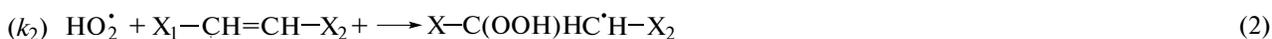


Схема 1. В качестве заместителей при двойной связи этих соединений служат $\text{X}_1, \text{X}_2 = -\text{H}, -\text{R}, -\text{COOR}, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}=\text{CHX}_2$, где k_1, k_2 и k_3 – константы скорости реакций (1), (2) и (3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника HO_2^\bullet использовали *транс*-фенилбутadiен (ФБ), *транс,транс*-дифенилбутadiен (ДФБ) и метиловый эфир *транс*-фенилпентадиеновой кислоты (МФПК), растворителями служил хлорбензол (ХБ). Все реактивы приобретены в Aldrich, USA.

Кинетическую чистоту субстратов окисления и растворителя контролировали с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа Flexag и газового хромато-масс-спектрометра Clarus 680T MS (фирма PerkinElmer, USA). Концентрация основного компонента $\geq 99.6\%$. Во всех экспериментах концентрация субстратов составляла 50% об. в хлорбензоле.

Ингибиторы: 1,4-гидрохинон, 1,4-бензохинон и С-1 приобретены в Aldrich, USA.

Инициатор АИБН (ОАО “Реактив”, Россия) трижды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме.

Кинетику поглощения кислорода изучали с помощью автоматизированного высокочувствительного капиллярного микровольмометра, конструкция ячейки которого позволяла вводить и отбирать пробы по ходу опыта (аналогично [6]). Кинетику окисления исследовали при температуре 323 К и постоянной величине $W_i = 1.4 \times 10^{-7}$ моль/(л с).

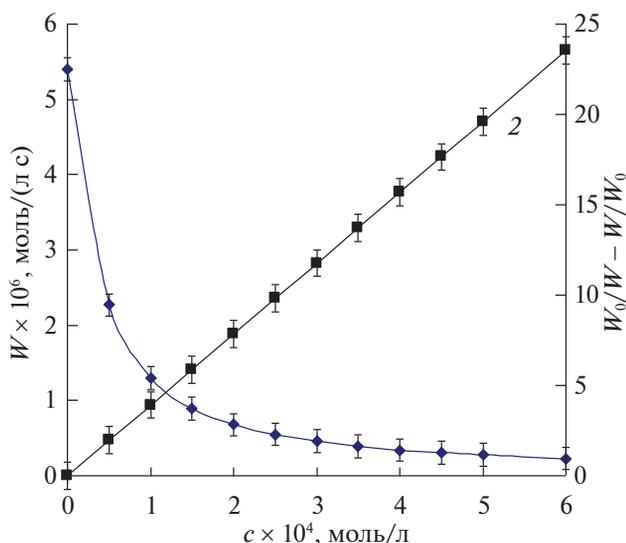


Рис. 1. Зависимости W (1) и $W_0/W - W/W_0$ (2) от концентрации гидрохинона (c); ДФБ, 323 К, $W_i = 1.4 \times 10^{-7}$ моль/(л с).

Скорость иницирования (W_i) определяли методом ингибиторов по формуле: $W_i = 2[\text{InH}]_0/\tau_{\text{ind}}$ [4], где τ_{ind} – длительность индукционного периода, InH – фенольный ингибитор С-1.

Обработку кинетических данных проводили по оптимизационной программе Кинетика 2012 [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начальная скорость ингибированного окисления (W) постоянна во времени, не зависит от парциального давления кислорода в диапазоне 20–100 кПа и при увеличении $[\text{InH}]_0$ уменьшается (типичный пример приведен на рис. 1, кривая 1). Приведенные факты свидетельствуют, что ингибированное окисление 1,4-замещенных бутadiена протекает по реакциям (i) – (4б) в соответствии с уравнением [6]:

$$W_0/W - W/W_0 = f_{\text{кин}} k_4 [\text{InH}]_0 / (W_i \times 2k_3)^{0.5}, \quad (5)$$

где $f_{\text{кин}} k_4 = (fk_{4a}[\text{InH}] + fk_{4b}[\text{In}^\bullet]) / 2[\text{InH}]_0$, W_0 и W – скорости неингибированного и ингибированного окисления, W_i – скорость иницирования, f и $f_{\text{кин}}$ – стехиометрический и кинетический коэффициент ингибирования¹ соответственно. Типичный пример обработки кинетических зависимостей $W - [\text{InH}]$ в координатах этого уравнения приведен на рис. 1 (анаморфоза 2). При этом значение f принималось равным двум, поскольку отражало один цикл превращения по реакциям (4а) и (4б).

В соответствии с уравнением (5), рассчитан параметр $k_4/(2k_3)^{0.5}$. Для получения значения k_4 использована известная для исследуемых субстратов величина $2k_3 = (1.0 \pm 0.2) \times 10^8$ л/(моль с) [2, 3]. Полученные данные приведены в табл. 1.

Представленные значения $f_{\text{кин}}$ являются нижней границей указанной величины, поскольку отражают лишь длительность проведения опыта. Скорость ингибированного окисления в режиме линейного обрыва цепей длительно сохраняет постоянное значение, практически на порядок ниже W_0 (см. рис. 1 при $[\text{InH}] \geq 10^4$ моль/л). Этот результат свидетельствует о том, что гидрохинон и бензохинон многократно обрывают цепи окисления 1,4-замещенных бутadiена, как и для других антиоксидантов [1–3].

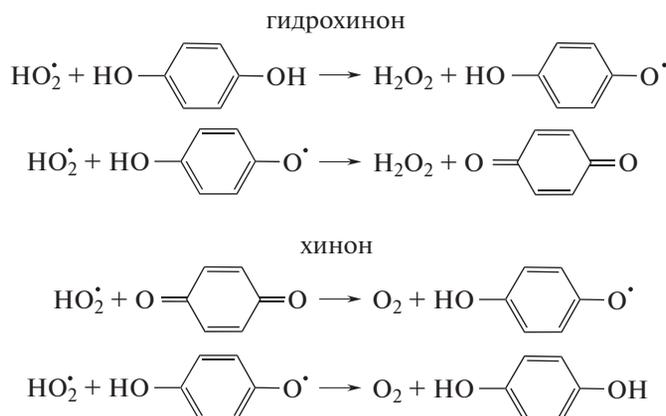
¹ Под кинетическим коэффициентом ингибирования понимается величина отношения реального периода индукции (τ) к теоретическому времени превращения ингибитора ($\tau_{\text{инд}}$), т.е. $f_{\text{кин}} = \tau/\tau_{\text{инд}}$, где $\tau_{\text{инд}} = f[\text{InH}]/w_i$ (f – стехиометрический коэффициент ингибирования) [5, 6].

Таблица 1. Значения $f_{\text{кин}}$ и k_4 (л/(моль с)) в 1,4-замещенных бутадиена при 323 К

Ингибитор	ДФБ		ФБ		МЭФПК	
	$f_{\text{кин}}$	$k_4 \times 10^{-5}$	$f_{\text{кин}}$	$k_4 \times 10^{-5}$	$f_{\text{кин}}$	$k_4 \times 10^{-5}$
Гидрохинон	$>10^2$	2.1 ± 0.2	$>10^2$	1.3 ± 0.2	$>10^2$	0.7 ± 0.1
Бензохинон	$>10^2$	2.9 ± 0.3	$>10^2$	2.1 ± 0.2	$>10^2$	1.2 ± 0.2

Отметим, что в одном и том же субстрате значения k_4 для гидрохинона и бензохинона

близки (см. табл. 1). Это неудивительно, поскольку отражают единый цикл превращений [4]:



Отметим, что при переходе от ДФБ к МФПК, т.е. при замене фрагмента “–C₆H₅” на “–COOCH₃”, значения k_4 падают в ~3 раза (табл. 1). Этому эффекту можно дать следующее объяснение. Экспериментально измеряемая константа скорости реакций HO_2^\bullet отражает суперпозицию эффектов специфической и неспецифической сольватации и является по существу эффективной величиной [2, 8, 9]. Влияние неспецифической сольватации сведено к минимуму самой постановкой эксперимента: во всех опытах концентрация субстратов составляла 50 об. % в ХБ, т.е. значения диэлектрической проницаемости среды были практически одинаковыми. При этом весьма вероятным оставалось образование водородных связей между сложноэфирным фрагментом МФПК и используемыми антиоксидантами. Не следует исключать и сольватации гидропероксильного радикала в этой среде. Таким образом, можно полагать, что снижение величины k_4 и обусловлено влиянием специфической сольватации.

Интересно сравнить полученные данные с известными для 1,2-замещенных этилена. При ингибированом гидрохиноном окислении дифенилэтилена величина $k_4 = 1.4 \times 10^5$ (323 К, [4]), что

близко к полученному в настоящей работе значению 2.1×10^5 л/(моль с) для ДФБ (табл. 1).

Таким образом, получен еще один аргумент в пользу предложенного в [1, 2] механизма окисления 1,2-замещенных этилена и 1,4-замещенных бутадиена, когда радикалом-носителем цепей является HO_2^\bullet .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-13-00148).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pliss E.M., Machtin V.A., Grobov A.M. et al. // Int. J. Chem. Kinet. 2017. V. 49. № 3. P. 173. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/kin.21065/abstract>.
2. Pliss E.M., Machtin V.A., Soloviev M.E. et al. // Ibid. 2018. V. 50. № 3. P. 397. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/kin.21169>.
3. Гробов А.М., Мачтин В.А., Плюсс П.Е. и др. // Вестн. Технологич. ун-та. 2016. Т. 19. №. 21. С. 10.
4. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology, CRC Press, 2005. 992 p. <https://onlinelibrary.wiley.com/> <https://doi.org/10.1201/9781420030853>
5. Pliss E.M., Tikhonov I.V., Rusakov A.I. In: Nitroxides – Theory, Experiment and Applications / Ed. By A.I. Kokorin. Intech: Rijeka, 2012. Ch. 9. P. 263.

- <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chin.201348273>
6. *Loshadkin D.V., Roginsky V.A., Pliss E.M.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 2002. V. 34. P. 162 . <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/kin.10041>
 7. *Соколов А.В., Лошадкин Д.В., Попов С.В. и др.* Кинетика 2012 – Программа для расчета кинетических параметров химических и биологических процессов. Официальный бюллетень федеральной службы по интеллектуальной собственности “программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем”, № 3, опублик. 20.03.2013. https://www1.fips.ru/fips_serv1/fips_servlet?db=evm&rn=3028&docnumber=2013612187&typefile=html
 8. *Emanuel N.M., Zaikov G.E., Maizus Z.K.* Oxidation of Organic Compounds: Medium Effects in Radical Reactions. Burlington: Elsevier Science, 2013. 619 p.
 9. *Pliss E.M., Machtin V.A., Pliss R. et al.* // *React. Kin. Mech. Cat.* 2018. V. 123. P. 559. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1007/s11144-017-1336-2>.

О создании нового электронного архива научных публикаций по тематике “Химия, Биология и Физиология”

DOI: 10.31857/S0044453721050307

В целях поддержки продвижения научных журналов в 2020 году Министерство науки и высшего образования РФ объявило конкурсы на создание семи электронных архивов выпусков журналов по математике, медицине, химии, общественным и ряду других наук. Конкурсы объявлены в рамках федеральной целевой программы (ФЦП) “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН выиграл конкурс по созданию архива по тематическому направлению “Химия, биология и физиология”. Основой данного архива станет коллекция выпусков ведущих журналов Российской академии наук за период с 2000 по 2008 год: “Доклады академии наук”, “Журнал физической химии”, “Физикохимия поверхности и защита материалов”, “Радиохимия”, “Электрохимия”, “Коллоидный журнал”, “Нефтехимия”, “Журнал прикладной химии”, “Высокомолекулярные соединения. Серия А”, “Высокомолекулярные. Серия В”, “Высокомолекулярные соединения. Серия С”.

Основные цели создания открытого электронного архива в соответствии с заданием Министерства – распространение научных знаний и создание научно-популярного, информационного издания, объясняющего общественную ценность научной деятельности; вовлечение российского общества в изучение текущих и прошлых достижений российской науки; раскрытие богат-

ства и многообразия научной жизни России; создание в популярном, понятном виде коллекций докладов на научных конференциях, учебных курсах, лекциях российских и зарубежных ученых на проходящих в России научных мероприятиях; демонстрация научных комментариев к событиям и явлениям в природе и обществе.

Актуальность создания открытого электронного архива связана с растущей востребованностью библиографических баз данных о публикациях в научных журналах, серийных изданиях и книгах, материалов научных мероприятий. Однако существующие тематические ресурсы в конкретных предметных областях обычно содержат чрезвычайно ограниченный объем информации. Отсутствуют оцифрованные данные о большинстве научных публикаций на русском языке ведущих академических изданий, представляющих особую ценность для мировой науки.

В рамках данного проекта будет создан архив из скан-копий российских журналов и материалов научных мероприятий по тематическим направлениям в области химии, биологии и физиологии. Таким образом, на основе коллекции электронных версий ведущих научных журналов будут сформированы профильные ресурсы научного и научно-популярного характера в свободном доступе.

Работа по созданию архива должна быть завершена к концу 2020 года. Каталог архива будет размещен на сайте **PhysChemBio.ru**.