

СОДЕРЖАНИЕ

Том 96, номер 6, 2022

ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

- Обогащение наноразмерным селеном сырья функциональных продуктов питания
Н. А. Андреева, В. А. Волчёнкова, Е. К. Казенас, Т. Н. Пенкина, А. А. Фомина, О. Н. Фомина, А. А. Алпатов, Г. Э. Фолманис, М. А. Федотов 769
- Диспергирование однослойных углеродных нанотрубок в смесях этанол-холевая кислота: эксперимент и молекулярно-динамическое моделирование
А. А. Дышин, Н. А. Фомина, А. А. Алешонкова, М. С. Кузьмиков, Г. В. Бондаренко, М. Г. Киселев 777
- Регулирование реакционной способности прекурсоров шпинелей с помощью механической и микроволновой обработки
Н. В. Филатова, Н. Ф. Косенко, О. П. Денисова 783
- Термодинамика комплексообразования Cu^{2+} с никотинамидом и никотинат-ионом в водном растворе этанола
Н. Н. Куранова, Г. А. Гамов, А. С. Гущина, В. А. Шарнин 791
- Изучение взаимодействия низкомолекулярных соединений с нанокластерами: термодинамика, связь с диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью молекул. Магические числа, перспективы исследований
А. А. Остроушко, Т. В. Терзиян, А. П. Ржанникова (Захарова), Л. В. Адамова, К. В. Гржегоржевский, М. О. Тонкушина 798
- Сравнительное исследование процессов образования гетерометаллических диэтилентриаминпентаацетатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в водных растворах
Т. В. Попова, Н. В. Щеглова 806
- Электроосаждение сплавов цинк-никель из оксалатно-аммонийных электролитов
Р. Ф. Шеханов, С. Н. Гридчин, А. В. Балмасов 811
- Получение консолидированных углеродных наноматериалов методом искрового плазменного спекания
Е. В. Суслова, Е. А. Архипова, Д. О. Московских, С. В. Максимов, О. Я. Исайкина, Т. М. Иванова, С. В. Савилов 816
- Парамагнитный отклик углеродных нанотрубок: температурные зависимости
А. Н. Ульянов, Е. В. Суслова, К. И. Маслаков, А. В. Фионов, Н. Н. Кузнецова, Р. К. Singh, С. В. Савилов 822
- Равновесия в системе бычий сывороточный альбумин–пиридоксаль-5-фосфат 4-гидроксibenзоилгидразон–ион La^{3+}
Д. Н. Яруллин, М. Н. Завалишин, В. А. Шарнин, Г. А. Гамов 828

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамические свойства танталата гадолиния Gd_3TaO_7
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Тюрин, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев 834

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Термическая устойчивость и кинетика разложения полиоксидов водорода H_2O_3 и H_2O_4 в составе перекисно-радикальных конденсатов
А. В. Леванов, О. Я. Исайкина 843

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Стандартные энтальпии образования аланил-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе
А. И. Лыткин, В. В. Черников, О. Н. Крутова, П. Д. Крутов 855

Влияние температуры на устойчивость моноядерных и биядерных комплексов серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной в водном растворе <i>А. С. Самадов, И. В. Миронов, А. Г. Чердниченко, Г. З. Казиев, Э. Ф. Файзуллозода, А. Ф. Степнова</i>	860
--	-----

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Люминесцентные свойства <i>n</i> -метилбензоатов неодима(III) <i>И. В. Калиновская</i>	866
Синтез и исследование металлокомплекса неодима и цефазолина <i>Т. В. Крюков, М. А. Феофанова, В. М. Никольский, В. Г. Алексеев, М. И. Скобин, А. И. Иванова</i>	871

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Сорбция амфениколов на магнитном сверхсшитом полистироле <i>В. В. Толмачева, В. Ю. Савинова, Н. О. Гончаров, С. Г. Дмитриенко, В. В. Апяри, П. А. Чернавский, Г. В. Панкина</i>	875
--	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция неанола АФ 9–10 на углеродно-минеральном адсорбенте на основе природного алюмосиликата и шинной крошки <i>М. М. Фидченко, А. Д. Варнавская, М. Б. Алехина, Г. А. Бузанов</i>	880
Механизм сорбции ионов двухвалентной меди на поверхности частиц бетонной крошки <i>В. М. Юрк, Е. С. Коковина, Ж. В. Шалыгина</i>	888

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Моделирование хроматографического поведения антибактериальных пептидов в условиях ОФ ВЭЖХ <i>К. Е. Полунина, О. С. Федоткина, И. А. Полунина, А. К. Бурак</i>	895
Сольватные ионные жидкости. Оценка возможности определения состава методом газожидкостной хроматографии <i>Л. В. Шеина, Е. В. Карасева, Е. А. Батталова, С. П. Иванов, В. С. Колосницын</i>	904
Экстракция иттрия, лантана и европия фосфиноксидами гексил-октилового ряда <i>В. В. Туманов, П. А. Стороженко, К. Д. Магдеев, В. И. Ширяев</i>	911

ХРОНИКА

Памяти Николая Александровича Бульenkова (16.10.1933–10.10.2021)	917
--	-----

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК 544.47+546.23+543.421/.423.1

**ОБОГАЩЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫМ СЕЛЕНОМ СЫРЬЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ¹**

© 2022 г. Н. А. Андреева^{а,*}, В. А. Волчёнкова^{а,**}, Е. К. Казенас^а, Т. Н. Пенкина^а, А. А. Фомина^а,
О. Н. Фомина^а, А. А. Алпатов^а, Г. Э. Фолманис^а, М. А. Федотов^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

*e-mail: andreeva150388@mail.ru

**e-mail: volch.v.a@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Исследованы диспергационные процессы получения коллоидных растворов селена с использованием лазерной абляции, ультразвуковой ванны, ультразвуковой стержневой колебательной системы и механического воздействия с целью оценки эффективности применения коллоидных растворов наноразмерного селена. Разработаны методики количественного определения концентраций селена и неорганических компонентов растительного сырья с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Найдены аналитические параметры определения элементов, оптимизированы операционные условия спектрометров. Выбран способ пробоподготовки с использованием ступенчатого микроволнового нагрева в автоклавной системе Марс 5. Выявлены матричные помехи и способы их учета. Установлено, что использование АЭС-ИСП- и ААС-методов анализа с взаимодополняющими аналитическими возможностями обеспечивает проведение контроля содержания Se и минерального состава сырья функциональных продуктов питания: матричных элементов (Ca, K, Na, Mg, Al, Si, Fe), сопутствующих микроэлементов (Ag, B, Ba, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Sr, Zn) и токсичных элементов (As, Be, Bi, Cd, Cr, Li, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W) в широком диапазоне концентраций от 1×10^{-6} до $n \times 10\%$ без отделения матрицы и использования сертифицированных твердых стандартных образцов. Показано, что благодаря предложенным методикам аналитического контроля возможны исследования по созданию принципиально нового способа обогащения сырья функциональных продуктов питания наноразмерным селеном.

Ключевые слова: наноразмерный селен, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектроскопия, растительное сырье

DOI: 10.31857/S0044453722060048

Формула пищи XXI века предусматривает использование в рационе питания функциональных пищевых продуктов, обогащенных необходимыми микронутриентами, к числу которых относится селен. Для получения обогащенных селеном функциональных продуктов питания представляется перспективным насыщать им растительное сырье. Актуален поиск новых форм селена, отличающихся пониженной токсичностью. Одно из перспективных направлений – разработка препаратов наноразмерных форм селена. Показано [1], что элементарный наноразмерный селен предпочтителен в использовании вследствие низкого уровня токсичности по сравнению с традиционно используемыми солями селена, а его коллоидные

растворы – перспективный материал для получения сырья функциональных продуктов питания, обогащенных селеном, с выраженным антиканцерогенным действием. Элементарный селен в воде не растворяется, что затрудняет приготовление его водных растворов.

Диспергирование – процесс дробления (уменьшения размеров) твердого тела под воздействием внешних сил с использованием физико-химических или механических методов. Значительный интерес представляет исследование диспергирования веществ с помощью ультразвука в жидких средах при создании зон развитой кавитации, с получением высокодисперсных частиц без посторонних примесей, в том числе не содержащих примесей тяжелых металлов. Это важно для приготовления в дальнейшем медицинских препаратов и сырья функциональных продуктов питания.

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы наноразмерного селена получали на базе Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН [2–4]. Коллоидный раствор селена получали лазерной абляцией [2, 3], ультразвуковым [4] и механическим диспергированием селена. Мишенью служил элементарный селен марки “ос.ч.”. В качестве среды распыления использовали бидистиллированную воду, причем жидкость не перемешивали. Для процесса лазерной абляции использовали твердотельный лазер с длиной волны излучения 1064 нм, энергией в импульсе 2.50 Дж при длительности импульса 12 нс. Частота следования импульсов – 2 Гц.

Механическую диспергацию селена проводили при помощи вибрационно-полировального станка Metapolan-2 с частотой вибраций 100 Гц.

Ультразвуковое диспергирование селена осуществляли путем создания в жидкостях интенсивной кавитационной зоны за счет использования ультразвуковой ванны и генератора со стержневой пьезокерамической колебательной системой. В первом случае источником ультразвука служила ультразвуковая ванна УЗВ-1.3 (“Сапфир”, Россия), рабочая частота которой составляет 35 кГц при мощности генератора 50 Вт, во втором – диспергатор ЛУЗД-0,5К (“Криамид”, Россия), рабочая частота – 22.4 кГц при мощности 0.3 кВт.

Исследовали диспергационные процессы получения коллоидных растворов селена с использованием лазерной абляции, ультразвуковой ванны, ультразвуковой стержневой колебательной системы и механического воздействия с целью оценки эффективности применения коллоидных растворов наноразмерного селена. В работе [5] показано, что наночастицы, полученные лазерной абляцией и ультразвуковой стержневой колебательной системой, имеют аморфную структуру. Отличительная визуальная черта коллоидного раствора таких частиц – окрашивание его в красный цвет. Ультразвуковой ванной и механическим диспергированием получают наночастицы с кристаллической структурой [5], а коллоидный раствор окрашивается в серый цвет.

Для установления оптимальных физических параметров получения стабильных водных растворов наноразмерного селена, для изучения устойчивости получаемых растворов, для разработки эффективных методов введения получаемых растворов наноселена в растительное сырье необходимо аналитическое обеспечение: количественное определение концентрации селена и неорганических компонентов в различных частях растений, в комбикормах, воде, кормовых ингредиентах, в продукции птицеводства.

Требованиям аналитического контроля объектов растительного и животного происхождения для определения содержания селена, тяжелых

металлов и сопутствующих минеральных элементов наилучшим образом удовлетворяют атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС). В настоящей работе указанные методы использовали для разработки методики определения Se и сопутствующих минеральных элементов: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Si, Sn, Ti, V, W, Zn в различных продуктах животного и растительного происхождения. При разработке методик анализа объектов учитывали их специфику: необходимость определения малых количеств селена, вредных металлов и присутствие в преобладающих и переменных количествах элементов, составляющих основу растительного сырья (Ca, K, Na, Mg, Al, Si, Fe).

Исследования проводили на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы “HORIBA JOBIN YVON” – модель “ULTIMA 2” (Франция-Япония) и на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Thermo Fisher Scientific (США) – модель iCE 3000.

Использовали реактивы марки “ос.ч.”, дважды перегнанную воду. Стандартные растворы селена готовили из металла высокой степени чистоты (99.9%) [6]. Стандартные растворы элементов готовили из фиксаля фирмы “Merk”.

Пробоподготовка. АЭС-ИСП и ААС – разрушающие методы анализа. Исследуемый материал необходимо растворить. Предложены схемы переведения проб в раствор разнообразными смесями кислот, как с применением открытых сосудов, так и в закрытых автоклавных системах: микроволновая печь Марс 5 (фирма SEM Coporation, США), микроволновая система “Минотавр-2” при различных режимах (давлении, температуры) [7]. Оптимизированы условия микроволнового воздействия и температурно-временные режимы разложения проб. Для сравнения произведено сплавление проб с Na_2O_2 . Результаты анализа после пробоподготовки различными методами хорошо согласуются между собой. Проведено сравнение различных способов переведения образцов в раствор. Автоклавное растворение с использованием модуля MARS 5 (растворение в смеси HNO_3 и HCl с добавлением H_2O_2 с использованием ступенчатого микроволнового нагрева при температуре 210°C, давлении 2400 кПа) оказалось наиболее эффективным, так как позволило сократить время пробоподготовки, снизить расход реактивов и значение фоновой эмиссии по сравнению с методикой пробоподготовки сплавлением, а главное – улучшить метрологические характеристики определения элементов: чувствительность и точность.

Оптимизация условий анализа. Найдены аналитические параметры определения элементов, оптимизированы операционные условия спектрометров. Подобраны аналитические линии определяемых элементов, свободные от спектральных помех. Характеристики оптимальных аналитических длин волн представлены в табл. 1.

Пределы обнаружения элементов, оцененные с учетом контрольного опыта, составили 1×10^{-5} – 2×10^{-6} мас. %, за исключением распространенных элементов: Ca, K, Na, Mg, Al, Si, Fe (1×10^{-3} – 2×10^{-4} %). Для определения селена методом АЭС-ИСП выбрали наиболее чувствительную аналитическую линию 196.026 нм с пределом обнаружения 1.5 ppb.

В табл. 1 представлены рассчитанные пределы обнаружения элементов. Видно, что пределы обнаружения селена и примесных элементов на фоне 500 ppb матрицы (смесь: Ca, K, Na, Mg, Al, Si, Fe) значительно отличаются от таковых в чистых растворах и не в лучшую сторону.

Влияние матрицы на определение селена и сопутствующих элементов. С использованием модельных растворов выявлены потенциальные спектральные влияния, а также учтены влияния не спектрального характера. Изучено изменение величин аналитических сигналов селена и сопутствующих микроэлементов (особенно, токсичных: As, Be, Bi, Cd, Cr, Li, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W) в зависимости от изменения концентраций матричных элементов (Ca, K, Na, Mg, Al, Si, Fe). Калибровочные графики для определения Se, As, Be, Bi, Cd, Cr, Li, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W одинаковы для чистых растворов и содержащих не более 100 ppb Ca, K, Na, Mg, Al, Si, Fe. Для значительного числа исследуемых проб содержания матричных элементов в получаемых после минерализации растворах не превышали указанного предельного значения. Для устранения помех, обусловленных изменяющейся концентрацией больших содержаний элементов (более 100 ppb), составляющих основу природных объектов растительного происхождения (Ca, K, Mg, Na, Al, Si, Fe), использовали метод интерактивного согласования матрицы [8].

Изучение устойчивости растворов селена, полученных способом лазерной абляции. Экспериментально полученные способом лазерной абляции [3] растворы селена изучались в течение нескольких лет. Средний размер частиц селена в коллоидном растворе (по результатам метода динамического светорассеяния) составляет 50 нм. Зета-потенциал частиц в растворе достигает -13.6 мВ. Коллоидный раствор имеет pH 4.9 [9]. Методом АЭС с ИСП в растворах определяли концентрацию селена [7]. На рис. 1 показана зависимость изменения концентрации селена в растворе от времени. В течение длительного времени (более

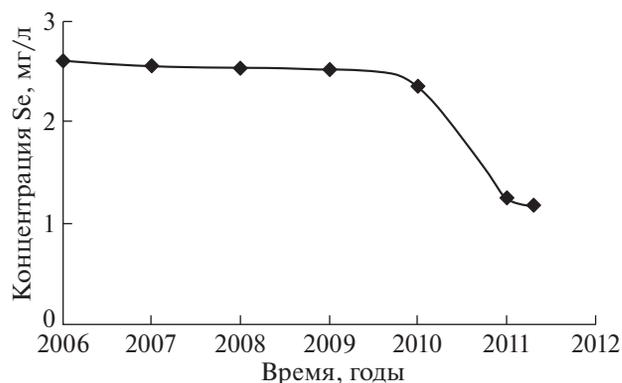


Рис. 1. Зависимость устойчивости растворов селена от времени.

четырёх лет) концентрация растворов не менялась. Из этого следует, что метод лазерной абляции подходит для изготовления устойчивых во времени водных растворов наноразмерного селена.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ценным сырьем для приготовления компонентов функциональных пищевых продуктов питания является топинамбур, поскольку имеет в своем составе большой спектр микроэлементов. Топинамбур – природный аккумулятор селена, способствует усвоению этого элемента из пищи [10]. В табл. 2 представлены результаты определения матричных (Ca, K, Na, Mg, Al, Si, Fe), сопутствующих (Ag, B, Ba, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Sr, Zn) и токсичных элементов (As, Be, Bi, Cd, Cr, Li, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W и Se) в растительном сырье на основе топинамбура, полученные различными методами. Обнаружены значительные количества кальция, калия, натрия, магния, алюминия и железа. Из-за отсутствия стандартных образцов состава для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными, полученными разными методами анализа: АЭС-ИСП, ААС и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) (табл. 2). Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами. В табл. 3 показаны результаты проверки правильности АЭС-ИСП-определения селена в различных частях растений без обработки селеном и после обработки с использованием метода “введено–найдено”. Обработка растений топинамбура коллоидным раствором, содержащим селен, позволяет повысить содержание данного элемента в различных частях растения. Больше всего селена накапливается в листьях. Следует отметить, что различные сорта растений на основе топинамбура отличаются степенью поглощения селена (табл. 3). Проведено сравнение возможно-

Таблица 1. Характеристики аналитических линий элементов, определяемых методами АЭС-ИСП и ААС

Элемент	Метод анализа	λ , нм	Предел обнаружения, ppb (3σ)			Оптимальный диапазон, ppm
			в чистом растворе (1 М HCl)	на фоне 200 ppm Ca	на фоне 500 ppm Ca, K, Mg	
Al	АЭС-ИСП	396.152	2.8	5.7	9.5	0.2–20
	ААС пламя: C ₂ H ₂ -N ₂ O	309.3	4.5	7.0	12	0.5–50
Ag	АЭС-ИСП	328.068	1.0	2.1	5.8	0.1–15
	ААС пламя: воздух-C ₂ H ₂	328.1	1.0	2.5	5.1	0.02–2
As	АЭС-ИСП	193.695	1.2	8.2	10.0	0.1–20
	ААС пламя: C ₂ H ₂ -N ₂ O	193.7	100	150	280	3–100
B	АЭС-ИСП	208.959	2.6	4.0	7.9	0.2–20
	ААС пламя: C ₂ H ₂ -N ₂ O	249.8	200	300	450	5–500
Ba	АЭС-ИСП	433.527	1.2	2.1	5.6	0.01–10
	ААС пламя: C ₂ H ₂ -N ₂ O	553.6	20	30	50	0.2–45
Be	АЭС-ИСП	313.042	1.1	1.8	2.6	0.01–20
	ААС пламя: C ₂ H ₂ -N ₂ O	234.9	1.5	2.9	4.1	0.01–4
Bi	АЭС-ИСП	206.170	2.5	4.6	9.9	0.1–15
	ААС пламя: воздух-C ₂ H ₂	223.1	50	70	90	0.5–10
Ca	АЭС-ИСП	317.933	1.2			0.1–10
	ААС пламя: C ₂ H ₂ -N ₂ O	422.7	1.8			0.1–3
Cd	АЭС-ИСП	226.502	1.1	2.9	4.1	0.01–15
	ААС пламя: воздух-C ₂ H ₂	228.8	1.0	2.1	3.9	0.02–2
Co	АЭС-ИСП	228.616	1.2	3.0	6.5	0.05–20
	ААС пламя: воздух-C ₂ H ₂	240.7	1.9	3.3	5.9	0.05–5
Cr	АЭС-ИСП	267.716	2.1	4.0	5.9	0.01–20
	ААС пламя: воздух-C ₂ H ₂	357.9	4.5	6.2	9.1	0.05–10
Cu	АЭС-ИСП	324.754	1.8	2.9	6.5	0.05–20
	ААС пламя: воздух-C ₂ H ₂	324.8	1.0	2.2	4.3	0.05–5
Fe	АЭС-ИСП	259.940	1.9	2.9	5.6	0.01–20
	ААС пламя: воздух-C ₂ H ₂	248.3	1.8	3.1	5.9	0.05–5
K	АЭС-ИСП	766.490	1.5	2.9	7.3	0.05–50
	ААС пламя: воздух-C ₂ H ₂	766.5	3.1	5.4	7.8	0.05–5
Li	АЭС-ИСП	670.784	1.0	2.9	5.1	0.02–15
	ААС пламя: воздух-C ₂ H ₂	670.8	2.1	3.3	4.8	0.02–5
Mg	АЭС-ИСП	279.553	0.1	1.9	5.1	0.01–15
	ААС пламя: C ₂ H ₂ -N ₂ O	285.2	1.1	1.9	5.8	0.01–1

Таблица 1. Окончание

Элемент	Метод анализа	λ , нм	Предел обнаружения, ppb (3σ)			Оптимальный диапазон, ppb
			в чистом растворе (1 М HCl)	на фоне 200 ppb Ca	на фоне 500 ppb Ca, K, Mg	
Mn	АЭС–ИСП	257.610	0.9	2.1	3.6	0.02–15
	ААС пламя: воздух–C ₂ H ₂	279.5	1.1	2.5	3.9	0.02–4
Mo	АЭС–ИСП	203.844	1.8	5.9	4.7	0.02–20
	ААС пламя: C ₂ H ₂ –N ₂ O	313.3	8.0	12	15	0.2–25
Na	АЭС–ИСП	589.592	1.6	2.5	6.8	0.02–15
	ААС пламя: воздух–C ₂ H ₂	589.0	2.1	3.9	7.3	0.01–1
Ni	АЭС–ИСП	231.604	1.8	3.5	6.1	0.2–20
	ААС пламя: воздух–C ₂ H ₂	232.0	1.2	3.4	5.5	0.1–8
Pb	АЭС–ИСП	220.353	1.8	3.2	7.5	0.1–50
	ААС пламя: воздух–C ₂ H ₂	217.0	2.1	3.5	7.1	0.1–10
Sb	АЭС–ИСП	217.581	2.9	4.7	6.3	0.1–30
	ААС пламя: воздух–C ₂ H ₂	217.6	3.8	5.2	6.8	0.4–20
Se	АЭС–ИСП	196.026	1.5	3.1	5.5	0.1–20
	ААС пламя: C ₂ H ₂ –N ₂ O	196.0	25	35	50	2–20
Si	АЭС–ИСП	251.611	2.3	9.0	12.5	0.2–20
	ААС пламя: C ₂ H ₂ –N ₂ O	251.6	200	300	550	3–200
Sr	АЭС–ИСП	405.783	0.9	3.5	3.9	0.01–20
	ААС пламя: C ₂ H ₂ –N ₂ O	460.7	1.9	4	4.2	0.02–4
Sn	АЭС–ИСП	189.989	3.0	5.9	8.7	0.2–50
	ААС пламя: C ₂ H ₂ –N ₂ O	235.5	25	34	48	1–100
Ti	АЭС–ИСП	334.941	0.9	2.5	4.7	0.1–15
	ААС пламя: C ₂ H ₂ –N ₂ O	364.3	20	28	39	1–250
V	АЭС–ИСП	292.402	1.9	3.4	4.8	0.1–15
	ААС пламя: C ₂ H ₂ –N ₂ O	318.5	15	20	26	0.9–100
W	АЭС–ИСП	207.911	2.4	4.8	6.2	0.05–100
	ААС пламя: C ₂ H ₂ –N ₂ O	255.1	300	400	500	10–500
Zn	АЭС–ИСП	213.856	0.9	1.9	3.8	0.02–20
	ААС пламя: воздух–C ₂ H ₂	213.9	1.1	1.8	3.2	0.02–2

стей применения АЭС-ИСП- и ААС-методов для анализа растительного сырья (табл. 1, 2). Метод ААС – одноэлементный, имеет небольшой динамический диапазон (два порядка) и не позволяет из одного раствора определять большой концен-

трационный интервал элементов и по этим причинам не является экспрессным, но доступен и вполне конкурентоспособен с АЭС-ИСП по метрологическим характеристикам. В пламенном варианте определение Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca,

Таблица 2. Результаты определения элементов (мас. %) в растительном сырье на основе топинамбура различными методами ($n = 10$, $P = 0.95$)

Элемент	АЭС–ИСП		МС–ИСП		ААС	
	Содержание	S_r	Содержание	S_r	Содержание	S_r
Al	2.98×10^{-2}	0.07	2.88×10^{-2}	0.05	2.98×10^{-2}	0.08
B	1.06×10^{-3}	0.10	1.16×10^{-3}	0.08		
Ba	5.1×10^{-4}	0.12	5.3×10^{-4}	0.10	4.9×10^{-4}	0.10
Be	$<1 \times 10^{-6}$	0.20	$<1 \times 10^{-7}$	0.15	$<1 \times 10^{-5}$	0.20
Bi	$<1 \times 10^{-5}$	0.20	$<1 \times 10^{-7}$	0.20	$<1 \times 10^{-5}$	0.20
Ca	0.780	0.02	0.775	0.02	0.789	0.02
Cd	$<1 \times 10^{-5}$	0.20	$<1 \times 10^{-7}$	0.20	$<1 \times 10^{-5}$	0.20
Co	5×10^{-5}	0.17	5.8×10^{-5}	0.10	5×10^{-5}	0.18
Cr	2.7×10^{-4}	0.12	2.5×10^{-4}	0.06	2.9×10^{-4}	0.15
Cu	$<1 \times 10^{-5}$	0.20	4×10^{-6}	0.20	5×10^{-6}	0.18
Fe	3.69×10^{-2}	0.06	3.60×10^{-2}	0.06	3.52×10^{-2}	0.06
K	0.198	0.02	0.202	0.02	0.19	0.05
Mg	7.65×10^{-2}	0.05	7.48×10^{-2}	0.04	7.75×10^{-2}	0.07
Mn	9.35×10^{-3}	0.08	9.25×10^{-3}	0.07	9.39×10^{-3}	0.08
Mo	3.2×10^{-4}	0.12	3.6×10^{-4}	0.09	3.0×10^{-4}	0.15
Na	1.70×10^{-2}	0.05	1.60×10^{-2}	0.04	1.77×10^{-2}	0.08
Ni	1.6×10^{-4}	0.12	1.5×10^{-4}	0.09	2.0×10^{-4}	0.13
Pb	7.4×10^{-5}	0.18	7.0×10^{-5}	0.09	6.5×10^{-5}	0.18
Sb	$<1 \times 10^{-5}$	0.20	$<1 \times 10^{-6}$	0.20	$<1 \times 10^{-4}$	0.20
Se	2.41×10^{-4}	0.10	2.49×10^{-4}	0.05	2.3×10^{-4}	0.10
Si	3.5×10^{-4}	0.20	3.3×10^{-4}	0.12		
Sn	$<1 \times 10^{-5}$	0.20	$<1 \times 10^{-6}$	0.20	$<1 \times 10^{-4}$	0.20
Sr	1.42×10^{-2}	0.10	1.32×10^{-2}	0.06	1.40×10^{-2}	0.10
Ti	9.4×10^{-3}	0.09	9.2×10^{-3}	0.06	9.4×10^{-3}	0.09
V	$<1 \times 10^{-5}$	0.20	$<1 \times 10^{-6}$	0.20	$<1 \times 10^{-2}$	0.20
W	5.5×10^{-4}	0.20	5.5×10^{-4}	0.12		
Zn	2.6×10^{-2}	0.10	2.8×10^{-2}	0.06	2.9×10^{-2}	0.10
Zr	1.72×10^{-3}	0.10	1.63×10^{-3}	0.08	1.79×10^{-3}	0.15

Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Zn можно выполнять от 10^{-5} до $n\%$, но имеются ограничения в чувствительности определения Ti, V, W (от 10^{-2} до $n\%$). Метод АЭС–ИСП оптимален и доминирует при определении содержаний указанных элементов от 10^{-5} до $n \times 10\%$. Разрабо-

танные новые методики определения элементов выгодно отличаются от ранее предложенных экспрессностью, возможностью одновременно определять большой набор элементов в широком интервале концентраций от 1×10^{-6} до $n \times 10\%$ в различных продуктах растительного происхожде-

Таблица 3. Результаты проверки правильности АЭС–ИСП–определения селена в различных частях растений с использованием метода “введено–найдено” ($n = 10$, $P = 0.95$)

Сорт растения	Способ выращивания	Часть растения	Содержание Se, мг/кг (сухой образец)			
			исходное растение	введено Se, мг/кг	исходное растение + добавка	S_r
Топинсолнечник “Малыш”	без обработки селеном	стебли	<0.1	0.10	0.12	0.18
		листья	<0.1	0.10	0.15	0.18
		плоды	<0.1	0.10	0.14	0.18
		корни	<0.1	0.10	0.11	0.18
	после обработки селеном	стебли	0.40	0.50	0.95	0.10
		листья	1.45	1.50	3.01	0.06
		плоды	0.50	0.50	0.92	0.07
		корни	<0.1	0.10	0.11	0.18
Топинамбур “скороспелка”	без обработки селеном	стебли	0.12	0.10	0.21	0.16
		листья	0.75	0.75	1.46	0.09
		плоды	0.56	0.50	1.08	0.10
		корни	0.10	0.10	0.22	0.17
	после обработки селеном	стебли	0.90	0.90	1.95	0.08
		листья	3.60	3.50	7.06	0.05
		плоды	0.98	0.95	1.90	0.07
		корни	0.62	0.60	1.25	0.10

ния с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение составляет 0.05–0.005 при содержании элементов от 1 до 20% и не превышает 0.10 при содержании элементов от 0.001 до 0.1%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод лазерной абляции подходит для изготовления устойчивых во времени водных растворов наноразмерного селена. Данный материал пригоден для изготовления биологически активных препаратов и может быть использован для обогащения наноселеном сырья функциональных продуктов питания.

Использование АЭС-ИСП- и ААС-методов анализа с взаимодополняющими аналитическими возможностями и математическими моделями учета матричного влияния, в сочетании с оптимизированными способами пробоподготовки в автоклавах с микроволновым воздействием, обеспечило проведение контроля содержания селена и минерального состава сырья функцио-

нальных продуктов питания: матричных элементов (Ca, K, Na, Mg, Al, Si, Fe), сопутствующих микроэлементов (Ag, B, Ba, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Sr, Zn) и токсичных элементов (As, Be, Bi, Cd, Cr, Li, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W) в широком интервале концентраций от 1×10^{-6} до $n \times 10\%$ без отделения матрицы и без использования сертифицированных твердых стандартных образцов. Новые методики аналитического контроля обеспечили исследования по получению и изучению стабильных водных растворов наноразмерного селена, разработке эффективных методов введения получаемых растворов наноселена в растительное сырье; по созданию принципиально нового способа обогащения сырья функциональных продуктов питания наноразмерным селеном.

Данная работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-21-00”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фолманис Г.Э., Федотов М.А. Диспергационные методы получения коллоидного селена для сель-

- ского хозяйства / Под редакцией С.Г. Бочвара. М.: Юстицинформ, 2020. 96 с.
2. *Тананаев И.Г., Ролдугин В.И., Фолманис Г.Э. и др.* // Докл. АН. 2015. Т. 463. № 3. С. 304.
 3. *Казилин Е.Е., Ролдугин В.И., Фолманис Г.Э. и др.* // Перспективные материалы. 2016. № 8. С. 31.
 4. *Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В., Федотов М.А.* // Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции “Перспективы и технологии развития в области технических наук”, г. Нижний Новгород, 2017. С. 30–32.
 5. *Roldugin V.I., Fedotov M.A., Folmanis G.E. et al.* // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 463. I. 1. P. 161.
 6. *Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я.* Справочник химика аналитика. М.: Металлургия, 1976. С. 121–125.
 7. *Андреева Н.А., Волченкова В.А., Казенас Е.К. и др.* // Сборник трудов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет. 2018.
 8. *Thompson M.P. and Walsh J.N.* Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. New York: Blackie, 1989. 316 p.
 9. *Folmanis G.E., Fedotov M.A., Golubkina N.A., Soldatenko A.V.* // Nanotechnologies in Russia. 2019. V. 13. № 9–10. P. 516.
 10. *Ковалёв В.Н., Коваленко Л.В., Иванов Л.И. и др.* // Перспективные материалы. 2008. № 2. С. 54–56.

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК 544.77.023.5:544.77.032.1

**ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
В СМЕСЯХ ЭТАНОЛ-ХОЛЕВАЯ КИСЛОТА: ЭКСПЕРИМЕНТ
И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹**

© 2022 г. А. А. Дышин^{a,*}, Н. А. Фомина^a, А. А. Алешонкова^b, М. С. Кузьмиков^{a,b},
Г. В. Бондаренко^c, М. Г. Киселев^a

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

^bИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^cИнститут экспериментальной минералогии им. ак. Д.С. Коржинского РАН,
Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Разработаны подходы к получению и исследованию суспензий одностенных углеродных нанотрубок в этаноле в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества. Установлена нелинейная зависимость степени диспергирования однослойных углеродных нанотрубок от концентрации поверхностно-активного вещества (холевой кислоты). Полученные результаты могут быть использованы в качестве основания для разработки технологии создания новых конструкционных материалов.

Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки, диспергирование, КР-спектроскопия, МД-моделирование, этанол, холевая кислота

DOI: 10.31857/S0044453722060061

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) благодаря своей структуре и ввиду их уникальных химических, физических, механических и оптических свойств [1, 2] являются перспективными материалами. С точки зрения химии рассматривается их использование в медицине и медицинских препаратах, а их ковалентная и не ковалентная функционализация позволяет использовать ОУНТ в качестве добавок к различным композитным материалам. С точки зрения физики рассматривается их использование в полупроводниковой технике, сенсорах, источниках тока и т.п. Физико-химические свойства ОУНТ зависят от их хиральности и степени агломерации [3]. Степень агломерации является определяющим фактором, поскольку уникальные свойства проявляются только у индивидуальных ОУНТ. Ранее было показано, что агломерация является лимитирующим фактором люминесценции нанотрубок, а от хиральности сильно изменяются тип проводимости, ширина запрещенной зоны и оптические свойства [4]. Кроме того, физико-химические свойства растворителя принципиальны для полу-

чения новых композитных материалов при проведении процессов импрегнации ОУНТ в полимеры [5–10]. Поэтому, получение устойчивых во времени суспензий индивидуальных углеродных нанотрубок с определенным набором хиральностей в различных растворителях является актуальной задачей современной химии [3, 11, 12].

Для получения устойчивых во времени суспензий с определенным набором хиральностей наибольшее распространение получила методика диспергирования ультразвуковой обработкой в присутствии поверхностно-активных веществ с последующим центрифугированием [4, 13–15]. Для этого могут быть использованы различные классы стабилизирующих агентов, таких как: водные растворы поверхностно-активных веществ [16–18]; растворы био- и синтетических полимеров [19, 20]; ионные жидкости и растворы солей органических кислот [21, 22]. Дисперсионная способность конкретного стабилизатора в большей степени определяется ароматическими взаимодействиями (π -стэкинг) с углеродными нанотрубками [23].

В теоретическом исследовании Цзин Лу была показана существенная зависимость энергии вза-

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

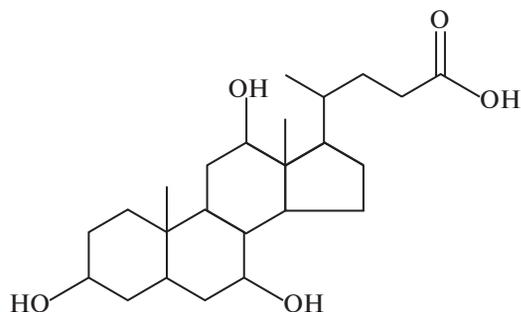


Рис. 1. Структурная формула холевой кислоты.

имедействия молекул ароматического ряда с нанотрубками от размеров молекул и хиральности нанотрубок [22], причем энергия взаимодействия этих соединений с металлическими нанотрубками посредством π -взаимодействия гораздо выше по сравнению с полупроводниковыми ввиду большей электронной поляризуемости. Плотность упаковки поверхностно-активных веществ и их сольватация также чувствительна к электростатическому экранированию ОУНТ. Среди других эффектов, возможно, имеет значение перенос частичного заряда между УНТ и ПАВ вызванный $\text{CH}-\pi$ -взаимодействиями [4]. Таким образом, ароматические соединения могут быть использованы для разделения ОУНТ [24, 25].

Для приготовления стабильных суспензий с относительно высокими концентрациями изолированных ОУНТ используют поверхностно-активные вещества, создавая концентрацию, равную нескольким критическим значениям концентрации мицелл [17, 25–27]. Желчные кислоты и их соли широко используют для получения устойчивых во времени суспензий ОУНТ и дифференциации нанотрубок по типу проводимости, диаметру и хиральности [13, 15, 25, 28–30], а также в ряде работ была показана возможность разделения на лево- и правосторонние энантиомеры используя преимущественное сродство ПАВ к одной энантиомерной форме [31]. Однако, водные суспензии имеют ограниченную область применения, в то время как широкое применение на практике находят суспензии ОУНТ на основе органических растворителей.

В настоящее время широко используется метод молекулярной динамики (МД), который позволяет исследовать структурные особенности достаточно сложных объектов, а также моделировать динамику взаимодействия частиц в исследуемой системе с большим числом степеней свободы. Метод МД совместно с экспериментальными данными позволяет предположить, какие взаимодействия возникают между различными молекулами в системе и объяснить ряд явлений, которые не могут быть объяснены

инструментальными методами, он является связующим звеном между теорией и экспериментом.

Целью работы являлось исследование влияния концентрации холевой кислоты на процесс диспергирования ОУНТ в смесях этанол–холевая кислота методами спектроскопии комбинационного рассеяния и молекулярной динамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе изучались нанотрубки, представляющие собой смесь трубок различной хиральности, находящихся в агломератах. Поэтому первой задачей исследования являлось диспергирование этих агломератов до получения суспензий, имеющих высокую концентрацию индивидуальных нанотрубок. В качестве растворителя был использован этанол, холевая кислота применялась как ПАВ (рис. 1). Причиной применения именно этого соединения стала относительно высокая растворимость холевой кислоты в этаноле и энергия ее связывания с поверхностью нанотрубки. Кроме этого, важной особенностью холевой кислоты являются относительно небольшие размеры ее молекулы. Применение молекул ПАВ, имеющих небольшие размеры, как показано в работе [32], существенно улучшают кинетические аспекты диспергирования.

Используемый в работе этанол марки “х.ч.” очищали как было описано нами ранее [33]. На первом этапе прокаливали оксид кальция при температуре 900°C , добавляли его в спирт и кипятили раствор в течение 2 ч. Затем смесь отгоняли. Следы воды в спирте убирали с помощью повторной перегонки с металлическим магнием. В результате содержание воды, которое определялось с помощью кулонометрического титрования по методу Фишера, составляло ± 0.002 мас. %. В работе использовалась холевая кислота фирмы “Sigma” с содержанием основного вещества $\geq 98\%$. Кислоту подвергали осушению при 80°C под вакуумом в течение 2 суток. Однослойные углеродные нанотрубки производства НПФ ООО “Углерод Чг” с содержанием основного вещества более 95 мас. % (очищенные от катализатора, с содержанием примесей МУНТ и аморфного углерода не более 5 мас. %) были использованы для приготовления суспензий без дополнительной очистки.

Рабочие растворы готовили гравиметрическим методом с использованием весов марки Sartorius Genius ME235S (точность взвешивания не хуже $\pm 1 \times 10^{-5}$ г). На первом этапе были приготовлены спиртовые растворы с различной концентрацией холевой кислоты. Затем в них добавлялись нанотрубки из расчета примерно 0.01 грамм/грамм смешанного растворителя. Состав и концентрации приготовленных суспензий представлены в

табл. 1. Полученные суспензии обрабатывали в ультразвуковой ванне с частотой 37 кГц и мощностью 63 Вт в течение 60 минут. Затем суспензии отстаивали и подвергали центрифугированию со скоростью 15000 об/мин в течение 60 мин.

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет судить о структуре и составе углеродных нанотрубок [32, 34]. Спектры углеродных нанотрубок содержат две области частот, характеризующих их состав и структуру: так называемые радиальные “дыхательные” моды (RBM), характеризующие колебания нанотрубок как целого в направлении их радиуса и тангенциальные моды (GM), связанные со смещениями их сегментов. Для изолированных трубок было получено соотношение между частотой RBM и диаметром нанотрубки [32]:

$$\omega_{RBM} = \alpha/d_t,$$

где $\alpha = 232 \pm 10 \text{ см}^{-1} \text{ нм}$, d_t – диаметр ОУНТ, нм.

С другой стороны, на основе квантово-химических расчетов было показано, что полосы, отвечающие за радиальные дышащие моды в агломератах нанотрубок, смещаются в область высоких частот, так что соотношение в пучках изолированных трубок приблизительно равно 1.1 [35]. Для хорошо разрешенных полос можно определить хиральность ОУНТ составляющих суспензию и степень диспергирования суспензии.

Спектры комбинационного рассеяния были получены на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния Ram II. Для получения спектров использовались жидкостные стеклянные кюветы. Спектры возбуждались линией 1064 нм Nd : YAG лазера с максимальной выходной мощностью 500 мВт. Спектры регистрировались германиевым детектором, охлаждаемым жидким азотом. Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} , число сканирований – 64.

На рис. 2 показаны фрагменты спектров комбинационного рассеяния ОУНТ в смеси этанола с холевой кислотой относящихся к радиальным “дыхательным” модам колебаний нанотрубок. В области RBM наблюдаются две перекрывающихся полосы при всех концентрациях холевой кислоты. Процедура разделения перекрывающихся спектральных полос и их аппроксимация подробно описана в работах [29, 36]. Аппроксимация области RBM двумя функциями Гаусса с последующим расчетом диаметра трубок дает значения диаметров 1.42 нм (хиральность (11, 10), полупроводниковый тип проводимости).

Молекулярно-динамическое моделирование. Для теоретической оценки процессов диспергирования было проведено молекулярно-динамическое моделирование ОУНТ хиральности

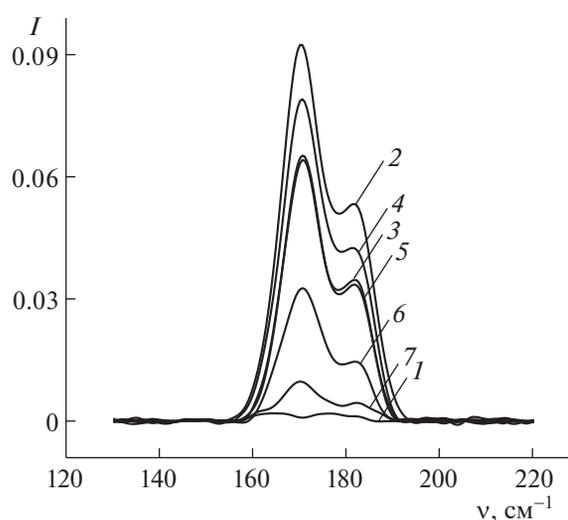


Рис. 2. Дыхательные моды суспензий нанотрубок в исследуемых растворителях (номера кривых интенсивности соответствуют данным табл. 1).

(11, 10) в растворе холевой кислоты в этаноле. Состав и концентрации моделируемых систем представлены в табл. 2. Так же было выполнено моделирование данных растворов без ОУНТ.

Моделирование проводилось по стандартной МД-процедуре в программном пакете “GROMACS 4.5.4”, в *NVT*-ансамбле, с шагом 1 фс при температуре 300 К. Для поддержания нужной температуры был использован термостат Nosé–Hoover [37] с константой релаксации равной 0.2 пс. Системы выводились на равновесие в течение 60 нс, равновесная часть моделирования составила 30 нс. УНТ размещалась в центре пери-

Таблица 1. Состав приготовленных суспензий

№	Растворитель	<i>M</i>
1	Этанол + холевая кислота ($m = 0.0049$ моль/кг)	0.0109
2	Этанол + холевая кислота ($m = 0.0147$ моль/кг)	0.0131
3	Этанол + холевая кислота ($m = 0.0186$ моль/кг)	0.0136
4	Этанол + холевая кислота ($m = 0.0251$ моль/кг)	0.0168
5	Этанол + холевая кислота ($m = 0.0301$ моль/кг)	0.0139
6	Этанол + холевая кислота ($m = 0.0345$ моль/кг)	0.0208
7	Этанол + холевая кислота ($m = 0.0414$ моль/кг)	0.0119

Обозначения: *M* – масса ОУНТ на 1 г смешанного растворителя, г/г.

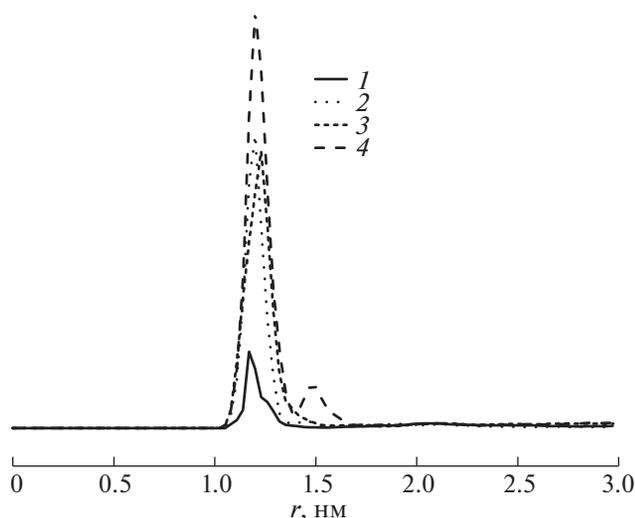


Рис. 3. Распределение среднего расстояния от центральной оси УНТ до центра масс молекул холевой кислоты; 2 (1), 4 (2), 6 (3), 8 молекул холевой кислоты (4).

одической кубической ячейки, параллельно одной из осей, начальное положение молекул холевой кислоты выбиралось случайным образом. В работе использовалась модель этанола [38], для построения модели ОУНТ использовались параметры углерода находящегося в бензольном кольце [39], межмолекулярные и внутримолекулярные потенциалы взаимодействия которого были взяты из силового поля OPLSAA [40]. Модель одностенной углеродной нанотрубки с хиральностью (11, 10) была построена с использованием TubeGen (<http://turin.nss.udel.edu/sw/tubegen>). Для анализа пространственного распределения молекул холевой кислоты относительно ОУНТ были рассчитаны аксиальные профили плотности (рис. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 4 представлена зависимость содержания ОУНТ в исследуемых растворах от концентрации ПАВ. В смесях этанол-холевая кислота содержание нанотрубок проходит через максимум. При определенной концентрации холевой кислоты наступает такое состояние, при котором холевая кислота не только не способствует диспергированию нанотрубок, но и препятствует этому процессу. Можно предположить, что наступает такая критическая концентрация холевой кислоты в спирте, при которой преобладает процесс агломерации кислоты, что приводит к уменьшению диспергирующей способности ПАВ.

Для проверки этой гипотезы было проведено молекулярно-динамическое моделирование аналогичных смесей. При малых концентрациях хо-

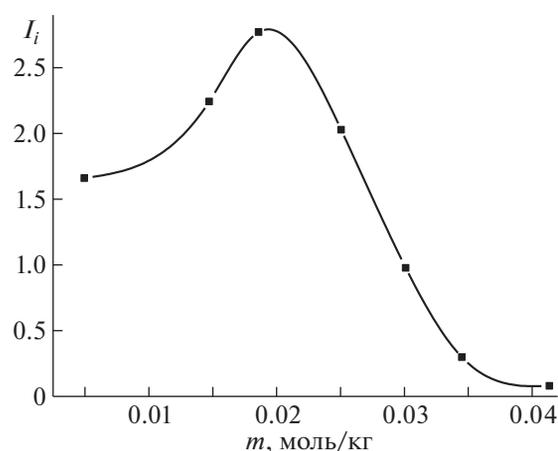


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности I_i в исследуемых растворах от концентрации ПАВ.

левой кислоты (отношение числа молекул кислоты к ОУНТ составляет 2 : 1, 3 : 1, что соответствует моляльности холевой кислоты 0.0146 моль/кг и 0.0221 моль/кг) ее молекулы в первую очередь располагаются вблизи поверхности нанотрубки (около 0.42 нм от поверхности ОУНТ). По мере увеличения концентрации холевой кислоты преимущественное расположение ее молекул смещается в область больших расстояний и молекулы холевой кислоты преимущественно сольватируются молекулами растворителя (отношение молекул кислоты к ОУНТ составляет 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, что соответствует моляльности холевой кислоты 0.0296 моль/кг, 0.0409 моль/кг и 0.0548 моль/кг).

Кроме того, было рассчитано количество молекул холевой кислоты непосредственно около ОУНТ в зависимости от концентрации ПАВ (рис. 5).

Экспериментальные данные и данные компьютерного моделирования позволяют говорить о том, что при небольших концентрациях холевой кислоты в этаноле в полученных суспензиях предпочтительным является образование контактной пары нанотрубка–холевая кислота. При увеличении концентрации холевой кислоты в этиловом спирте происходит образование диме-

Таблица 2. Состав моделируемых систем

N	m , моль/кг
2	0.0146
3	0.0221
4	0.0296
6	0.0409
8	0.0548

Обозначения: N – количество молекул холевой кислоты на одну нанотрубку, m – моляльность холевой кислоты в этаноле.

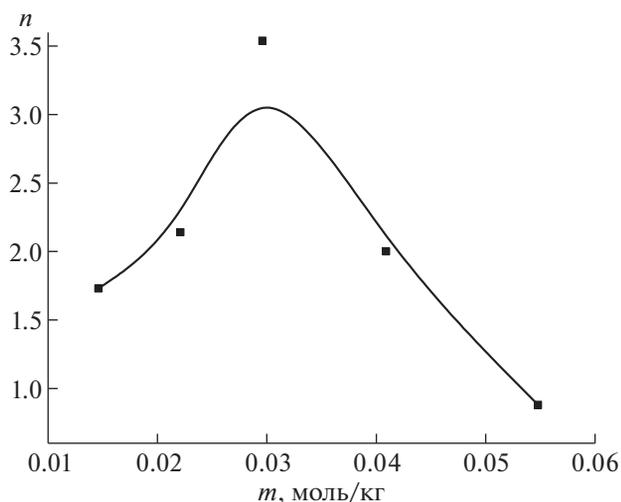


Рис. 5. Среднее число молекул холевой кислоты в цилиндрическом слое размером 0.4 нм вокруг ОУНТ в зависимости от концентрации ПАВ.

ров холевой кислоты, за счет этого молекулы холевой отдаляются от ОУНТ, происходит уменьшение степени диспергирования.

Таким образом, проведено исследование влияния концентрации холевой кислоты в этаноле на процесс ультразвукового диспергирования однослойных углеродных нанотрубок. Выявлена нелинейная закономерность влияния концентрации неионогенного поверхностно-активного вещества — холевой кислоты на коллоидные свойства суспензий однослойных углеродных нанотрубок. Определен диапазон концентраций холевой кислоты в этаноле для наиболее полного диспергирования однослойных углеродных нанотрубок. Показано изменение преимущественной адсорбции молекул холевой кислоты на поверхности однослойных углеродных нанотрубок при малом ее количестве, и преимущественной димеризации (агрегации) молекул кислоты при увеличении ее количества в суспензии.

Полученные стабильные суспензии ОУНТ в этаноле могут быть использованы в качестве эффективных модифицирующих добавок при создании полимерных композитных материалов нового поколения.

КР-спектроскопические исследования выполнены на оборудовании Института экспериментальной минералогии Российской академии наук (Черноголовка). Авторы выражают искреннюю благодарность ст.н.с. ИХР РАН (Иваново) к.х.н. Елисеевой О.В. за консультации и плодотворные дискуссии на всех этапах выполнения работы. Работа выполнена в рамках государственного задания (номер регистрации 01201260481).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terrones M. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. V. 33. № 1. P. 419.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255>
2. Sinnott S.B., Andrews R. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2001. V. 26. № 3. P. 145.
<https://doi.org/10.1080/20014091104189>
3. Hasan T., Sun Z., Wang F. et al. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 38–39. P. 3874.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.200901122>
4. Arnold M.S., Green A.A., Hulvat J.F. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2006. V. 1. № 1. P. 60.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2006.52>
5. Vorobei A.M., Pokrovskiy O.I., Ustinovich K.B. et al. // *Polymer*. 2016. V. 95. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.04.059>
6. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. № 3. P. 648.
<https://doi.org/10.1134/S1070363215030202>
7. Зуев Я.И., Воробей А.М., Паренаго О.О. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2020. Т. 15. № 3. С. 27.
<https://doi.org/10.34984/SCFTP.2020.15.3.004>
8. Дышин А.А., Кузьмиков М.С., Алешонкова А.А. и др. // *Там же.* 2021. Т. 16. № 1. С. 3.
<https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.1.001>
9. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В. и др. // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 10. С. 1740.
<https://doi.org/10.7868/s0044453717100090>
10. Воробей А.М., Зуев Я.И., Дышин А.А. и др. // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* 2021. Т. 16. № 2. С. 80.
<https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.010>
11. Islam M.F., Rojas E., Bergey D.M. et al. // *Nano Lett.* 2003. V. 3. № 2. P. 269.
<https://doi.org/10.1021/nl025924u>
12. Gong X., Liu J., Baskaran S. et al. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 4. P. 1049.
<https://doi.org/10.1021/cm9906396>
13. Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H. et al. // *Nano Lett.* 2003. V. 3. № 10. P. 1379.
<https://doi.org/10.1021/nl034524j>
14. Arnold M.S., Suntivich J., Stupp S.I. et al. // *ACS Nano* 2008. V. 2. № 11. P. 2291.
<https://doi.org/10.1021/nn800512t>
15. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A* 2015. V. 89. № 9. P. 1628.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415090095>
16. Manivannan S., Jeong I.O., Ryu J.H. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2009. V. 20. № 3. P. 223.
<https://doi.org/10.1007/s10854-008-9706-1>
17. Ortiz-Acevedo A., Xie H., Zorbas V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 26. P. 9512.
<https://doi.org/10.1021/ja050507f>
18. O'Connell M.J., Boul P., Ericson L.M. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 342. № 3. P. 265.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00490-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00490-0)
19. Wang J., Li Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 15. P. 5364.
<https://doi.org/10.1021/ja807202m>

20. *Tan Y., Resasco D.E.* // J. Phys. Chem. B 2005. V. 109. № 30. P. 14454.
<https://doi.org/10.1021/jp052217r>
21. *Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S.K. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 328. № 2. P. 421.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015>
22. *Lu J., Nagase S., Zhang X. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 15. P. 5114.
<https://doi.org/10.1021/ja058214+>
23. *Nish A., Hwang J.-Y., Doig J. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2007. V. 2. № 10. P. 640.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.290>
24. *Utsumi S., Kanamaru M., Honda H. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 308. № 1. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.041>
25. *Nair N., Kim W.-J., Braatz R.D. et al.* // Langmuir 2008. V. 24. № 5. P. 1790.
<https://doi.org/10.1021/la702516u>
26. *Green A.A., Duch M.C., Hersam M.C.* // Nano Res. 2009. V. 2. № 1. P. 69.
<https://doi.org/10.1007/s12274-009-9006-y>
27. *Ghosh S., Bachilo S.M., Weisman R.B.* // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. № 6. P. 443.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.68>
28. *O'Connell M.J., Bachilo S.M., Huffman C. et al.* // Science (80-). 2002. V. 297. № 5581. P. 593.
<https://doi.org/10.1126/science.1072631>
29. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A 2016. V. 90. № 12. P. 2434.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416120086>
30. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A 2013. V. 87. № 12. P. 2068.
<https://doi.org/10.1134/S0036024413120054>
31. *Dovbeshko G.I., Repnytska O.P., Obratsova E.D. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. № 3. P. 432.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00429-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00429-9)
32. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. et al.* // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. № 12. P. 1070.
<https://doi.org/10.1021/ar0101537>
33. *Eliseeva O.V., Dyshin A.A., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A 2013. V. 87. № 3. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/S0036024413030096>
34. *Robertson J.* // Mater. Sci. Eng. R Reports 2002. V. 37. № 4. P. 129.
[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0)
35. *Dresselhaus M.S., Eklund P.C.* // Adv. Phys. 2000. V. 49. № 6. P. 705.
<https://doi.org/10.1080/000187300413184>
36. *Dyshin A.A., Oparin R.D., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. B 2012. V. 6. № 8. P. 868.
<https://doi.org/10.1134/S1990793112080106>
37. *Hoover W.G.* // Phys. Rev. A 1985. V. 31. № 3. P. 1695.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
38. *Jorgensen W.L.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. P. 1276.
<https://doi.org/10.1021/j100398a015>
39. *Jorgensen W.L., Severance D.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 12. P. 4768.
<https://doi.org/10.1021/ja00168a022>
40. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 45. P. 11225.
<https://doi.org/10.1021/ja9621760>

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК [544.2+544.46]: 549.731.11

**РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРЕКУРСОРОВ
ШПИНЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНИЧЕСКОЙ
И МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ¹**

© 2022 г. Н. В. Филатова^{а,*}, Н. Ф. Косенко^а, О. П. Денисова^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: zyanata@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

Исследован синтез никельалюминатной шпинели из оксидов, гидроксидов и нитратов никеля и алюминия. Реакционная способность прекурсоров сопоставлена с помощью эффективных констант скорости. Установлено, что оксидные прекурсоры взаимодействовали с существенно меньшей скоростью по сравнению с гидроксидами и солями. Проанализировано влияние предварительной механоактивации преимущественно ударного (планетарная мельница) и истирающего действия (шаро-кольцевая мельница), а также микроволновой обработки (2.45 ГГц). Наиболее эффективным признан комбинированный метод, включающий механическую обработку нитратов Ni и Al в планетарной мельнице и последующий обжиг в термической печи, так как он позволил получить практически однофазный продукт; микроволновая обработка заняла промежуточное положение по эффективности. Оценены структурные характеристики, УФ-видимые и FTIR-спектры, удельная поверхность и размер пор NiAl₂O₄.

Ключевые слова: шпинель, NiAl₂O₄, твердофазный синтез, механоактивация, микроволновая обработка

DOI: 10.31857/S0044453722060097

Механический и микроволновый виды обработки неорганических смесей относятся к числу интенсивно изучаемых и перспективных методов повышения скорости твердофазных процессов, таких как высокотемпературные реакции, спекание керамики. Такая обработка ускоряет и инициирует физико-химические процессы в гетерогенных системах, изменяет реакционную способность твердых тел. Механоактивация вызывает, как правило, устойчивые изменения в твердом теле, особенно в структуре поверхностного слоя.

Микроволновый нагрев вызывает равномерное нагревание образцов во всем объеме вещества. В качестве его достоинств следует отметить высокую скорость и низкую инерционность нагрева, а также возможность осуществления избирательного нагревания отдельных компонентов смеси веществ. Кристаллогидраты многих солей способны частично или полностью дегидратироваться под действием механического и микроволнового воздействия.

Шпинели составляют важную группу материалов, широко используемых в современной технологии. Смешанные металл-оксидные шпинели с общей формулой AB₂O₄ давно привлекают к себе внимание благодаря возможности их применения в качестве магнитных материалов, пигментов, катализаторов, огнеупоров и т.д.

В данной работе исследовано образование алюмината никеля NiAl₂O₄. Эта шпинель – единственное соединение, образующееся в системе NiO–Al₂O₃, которое устойчиво до 2110°C [1]. NiAl₂O₄ имеет структуру частично обращенной шпинели с кубической решеткой и относится к химически и термически устойчивым соединениям [2]. Ее используют в качестве носителя катализаторов, особенно для газофазных реакций [3–7]. Установлена возможность восстановления NiAl₂O₄ с образованием активных частиц никеля, а также показана необходимость изучения образования промежуточных слоев шпинели между частицами Ni и алюмооксидным носителем [8]. Шпинель на основе NiAl₂O₄ рассматривается как возможная альтернатива традиционным никелевым катализаторам на основе Al₂O₃ [9]. NiAl₂O₄ может использоваться как прекурсор наночастиц

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

Ni для производства водорода [10]. Отмечено [11], что NiAl_2O_4 служит потенциальным огнеупорным материалом благодаря высокой термической стойкости, устойчивости к щелочам, высокой температуре плавления ($\sim 2110^\circ\text{C}$), отличной прочности и т.п. NiAl_2O_4 имеет фотокаталитические и фотоэлектрохимические свойства, фоточувствительна к видимому свету [12]. Данная шпинель является пигментом [13], магнитным материалом [14], потенциально пригодна в составе твердофазных топливных элементов [15], может быть использована как керамическая мембрана [16].

Алюминат никеля получают различными способами: керамическим синтезом [5, 11, 17], соосаждением [18–20], золь–гель-методом [21], горением в растворах (solution combustion synthesis) [6, 22], импрегнацией с соосаждением [7, 19], электрохимическим способом [4] и др. Среди них высокотемпературная твердофазная реакция между оксидами/гидроксидами никеля и алюминия остается наиболее востребованной, так как позволяет получать большее количество вещества. Однако, этот процесс является длительным и энергозатратным, поэтому рационально повышать реакционную способность реагентов с помощью механической [16, 23] или микроволновой обработки [24]. Авторы [20, 23] отметили, что влияние времени измельчения на растворение NiO более важно по сравнению с влиянием температуры. Ранее нами были изучены реакции образования шпинелей ZnAl_2O_4 [25] и MgCr_2O_4 [26], стимулированные механическим и микроволновым способом.

В данной работе исследован твердофазный синтез NiAl_2O_4 в сочетании с микроволновой (МВО) и механической обработкой (МО) разного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реагенты NiO, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 (в γ -форме), $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.д.а.”. Для получения шпинели реакционные смеси готовили простым смешением исходных веществ, а также с использованием предварительной механической / микроволновой обработки. Соотношение между NiO и Al_2O_3 соответствовало стехиометрическому составу NiAl_2O_4 . Смеси для изучения кинетики шпинелеобразования готовили смешением компонентов с последующим холодным прессованием (200 МПа) в присутствии лигносульфоната технического в качестве временной связки. Полученные таблетки обжигали в печах MP 2UM и MF-1700M.

Механическую обработку смесей выполняли в течение 20 мин в лабораторной шаро-кольцевой

мельнице (ШКМ) со стальными шарами диаметром 25.4 мм и в планетарной мельнице (ПМ) типа АГО-2 с корундовыми мелющими телами. Микроволновую обработку (15 мин) осуществляли в СВЧ-печи BOSCH HMT72M420 (2.45 ГГц, 6 кВт).

Пробы характеризовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 с медным анодом ($\lambda = 0.1542$ нм) при комнатной температуре в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$; рабочие параметры 40 кВ и 100 мА. Идентификацию фаз осуществляли с помощью баз данных JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) и ICDD (International Centre of Diffraction Data). Пики для $2\theta = 31.5^\circ$, 37.0° , 44.9° , 59.7° и 65.8° соответствовали кубической решетке алюмината никеля (220), (311), (400), (511) и (440) (JCPDS 00-010-0339). По данным этой карточки, межплоскостное расстояние $a = 0.8048$ нм. Рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 79-1558) и NiO (ICDD 04-002-0665) использовали для сравнения. Серия пиков, наблюдаемых при 37.3° (111), 43.4° (200), 63.1° (220) и 75.4° (311), была отнесена к кубической структуре NiO. Кубический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имел дифракционные пики при $2\theta = 19.5^\circ$, 36.6° , 45.8° и 67.2° , индексируемые как (111), (311), (400) и (440) отражения, соответственно. К сожалению, в ряде случаев было трудно разделить перекрывающиеся пики исходных фаз и продукта. Для количественного РФА анализировали рефлексы NiAl_2O_4 (в первую очередь при $2\theta = 31.5^\circ$ и 65.8°), которые в наибольшей степени отделены от линий сопровождающих фаз (NiO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Размеры кристаллитов оценивали по уравнению Дебая–Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где d – средний размер кристаллита, K – фактор формы (0.9), λ – длина волны рентгеновских лучей (0.1542 нм), β – ширина на половине высоты дифракционного пика, θ – угол дифракции.

ИК-спектр поглощения записывали с помощью спектрофотометра Bruker FTIR IFS-88 (пробы с KBr). Электронный спектр поглощения получали на приборе Shimadzu UV/3101 PC в интервале 400–750 нм.

Измерения удельной поверхности порошка, объема и диаметра пор выполняли на приборе Autosorb-1 Quantachrome. После дегазации проб (0.4 г) под вакуумом в течение 8 ч их анализировали при 77 К в жидком азоте при диапазоне относительного давления $p/p_0 = 0.05\text{--}0.95$. Удельную поверхность определяли методом БЭТ. Распределение пор оценивали методом ВЈН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения реакционной способности прекурсоров были выбраны оксиды, гидроксиды и соли (нитраты) Ni и Al. Величины степени превращения (содержание NiAl_2O_4) α при различной длительности синтеза τ определяли по уравнению Гинстлинга–Броунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{\text{ГБ}}\tau,$$

где $k_{\text{ГБ}}$ — эффективная константа скорости, с^{-1} . Степени превращения α определяли с помощью количественного рентгенофазового анализа по содержанию шпинели. Данное уравнение относится к диффузионным моделям. Возможность его использования подтверждали линейностью зависимостей с высокими коэффициентами линейной аппроксимации (0.94–0.98).

Оксидные прекурсоры реагировали значительно медленнее, чем гидроксиды и соли (табл. 1). Во время пиролиза гидроксидов и нитратов вещество находилось в активном состоянии вследствие появляющихся напряжений и последующей перестройки кристаллической решетки (эффект Хэдвалла). Решетка временно становилась нестабильной, что повышало скорость реакции. Впоследствии для синтеза шпинели использовали гидроксиды и нитраты никеля и алюминия.

Реакционную способность твердых фаз можно варьировать в широких пределах не только выбором прекурсоров, но и применяя специальную обработку, например, механическую (МО) или микроволновую (МВО). Их положительное воздействие было показано в наших предыдущих работах для ZnAl_2O_4 [25] и MgCr_2O_4 [26]. После предварительной обработки прекурсоры обжигали в термической печи. Было установлено [25, 26], что дифрактограммы после МВО иллюстрировали аморфный характер продукта. Смеси прекурсоров после МВО так же, как смеси после МО в мельницах, подвергали термической обработке при разных температурах. На рис. 1 представлены дифрактограммы для продукта, полученного различными способами из гидроксидов никеля и алюминия. Во всех случаях образовывался целевой продукт NiAl_2O_4 , но его количество и степень закристаллизованности отличались. После простого смешивания и микроволновой обработки присутствовали исходные оксиды (NiO , Al_2O_3) (рис. 1а, 1б): высота пика NiAl_2O_4 сопоставима с рефлексом NiO . Во время МВО в решетках соединений происходили определенные изменения, сопровождавшиеся накоплением дефектов. В результате такой обработки продукт реакции не имел хорошо сформированной кристаллической решетки (рис. 1б). После механической предварительной обработки максимальный пик принадлежал шпинели (рис. 1в, 1г), причем более ин-

Таблица 1. Эффективные константы скорости образования NiAl_2O_4 ($k_{\text{ГБ}}$) из различных прекурсоров (1000°C)

Прекурсоры	$k_{\text{ГБ}} \times 10^5, \text{с}^{-1}$
$\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1.8 ± 0.3
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	21 ± 4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	33 ± 4

тенсивное воздействие в ПМ приводило к накоплению большего количества продукта.

В ходе МО слоистые структуры гидроксидов начинали разрушаться с образованием активных оксидов. Видно, что интенсивная подготовка в ПМ при обжиге давала практически монофазную шпинельную фазу. В то же время более слабое воздействие в ШКМ и в отсутствие обработки (рис. 1в и 1а) приводило к наличию в продукте значительного количества исходных оксидов. К сожалению, главный пик NiAl_2O_4 находится близко ко второму по интенсивности рефлексу NiO , поэтому пик 37.5° мог быть составлен из них в разных пропорциях.

Цвет шпинельного продукта может рассматриваться как дополнительный признак фазового состава, поскольку чистый алюминат никеля имеет синий цвет. Образцы, синтезированные при 600°C , были серовато-голубые и утрачивали сероватый оттенок при температуре 650°C и выше.

Дифрактограммы обожженного продукта из смесей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ приведены на рис. 2.

Исходные нитраты перед шпинелеобразованием испытывали ряд термохимических превращений, таких как удаление воды (в несколько стадий), кислорода, оксидов азота, что приводило к образованию оксидных прекурсоров в активной форме, благодаря накоплению дефектов. Однако, поскольку все эти процессы начинались и протекали до собственно шпинелеобразования, количество целевого продукта после обжига при 700°C (рис. 2а–2в) было невелико. Лишь термообработка при 900°C после механической обработки давала чистый продукт (рис. 2д).

Микроволновая или механическая обработка ударного типа позволяла осуществлять основную часть термолиза на подготовительной стадии, таким образом, соединения подходили к обжигу в активной форме. Свежеобразованные оксиды имели повышенную реакционную способность; значительная часть дефектов удалялась на заключительной стадии обжига. Величины выхода NiAl_2O_4 и различных сочетаний прекурсоров и разных способов обработки реакционных смесей перед обжигом приведены в табл. 2.

Комбинированный метод, состоящий из механической обработки смеси нитратов никеля и

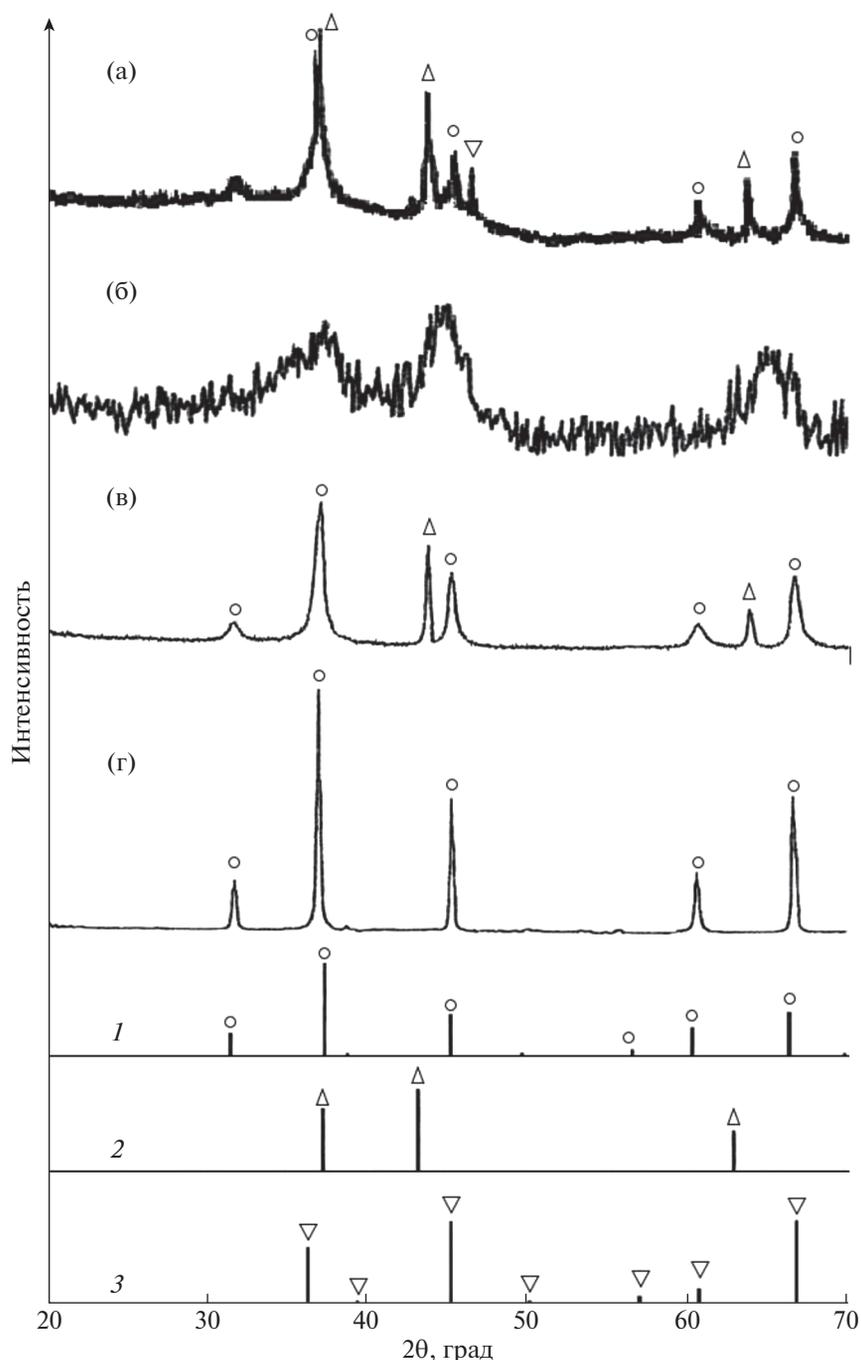


Рис. 1. Дифрактограммы обожженного продукта (900°C) из смесей $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученных без предварительного воздействия (а), после обработки в микроволновой печи (б), ШКМ (в) и ПМ (г). Обозначения: \circ – NiAl_2O_4 , Δ – NiO , ∇ – Al_2O_3 . Для сравнения приведены штрих-диаграммы для NiAl_2O_4 (1), NiO (2), Al_2O_3 (3).

алюминия в планетарной мельнице с последующим обжигом в термической печи, был признан наиболее эффективным, так как он позволял получить практически однофазный продукт. Микроволновое воздействие занимало промежуточное положение по результативности. Полученные данные показали, что максимальный выход шпинели был получен при использовании нитра-

тов Ni и Al как прекурсоров. Любой вид их активации повышал выход продукта до 81–100%. Вероятно, это связано с высокой степенью гидратации исходных нитратов, поэтому предварительная обработка приводила к значительным изменениям в структурах соединений в ходе удаления воды. Интенсивная механическая обработка в ПМ была наиболее эффективной для всех смесей. При

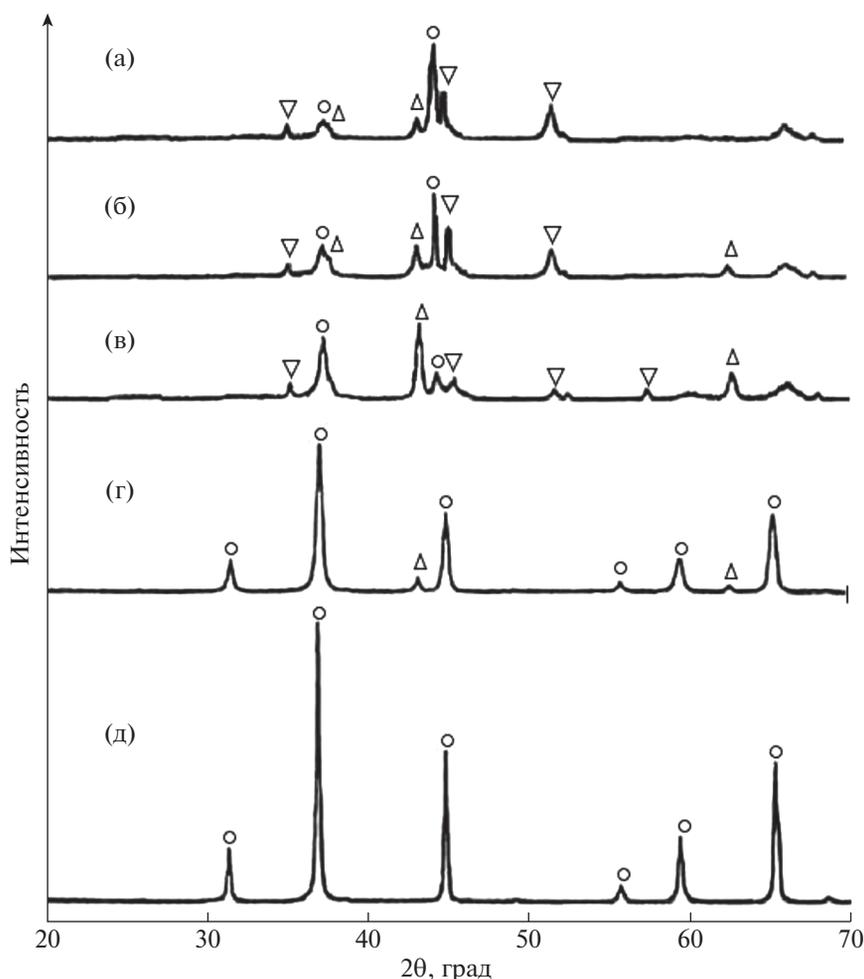


Рис. 2. Дифрактограммы обожженного продукта из смесей $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, полученных без предварительного воздействия (а), после обработки в ШКМ (б), микроволновой печи (в) и ПИМ (г, д). Температура обжига: 700 (а–г), 900°C (д). Обозначения: ○ – NiAl_2O_4 , △ – NiO , ▽ – Al_2O_3 .

ударном воздействии накапливалось большое количество вакансий, включая те, которые появлялись при дегидратации. Истирание в ШКМ сопровождалось меньшими энергозатратами и менее результативно.

Повышение температуры обжига приводило к залечиванию дефектов; размеры кристаллитов

увеличивались (рис. 3), а удельная поверхность порошка закономерно уменьшалась.

В отличие от таких шпинелей, как MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , повышение температуры не влекло за собой уменьшение параметра кристаллической решетки (рис. 3). На параметры решетки в структурах шпинелей влияют разупо-

Таблица 2. Выход NiAl_2O_4 (%) после обжига (900°C) из смесей, подготовленных микроволной и механической обработкой

Прекурсоры	Без обработки	После обработки		
		в СВЧ-печи	в ШКМ	в ПИМ
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	45 ± 5	50 ± 6	54 ± 6	78 ± 6
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	49 ± 6	66 ± 5	59 ± 5	84 ± 5
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$	44 ± 4	71 ± 8	61 ± 7	86 ± 7
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$	54 ± 6	99 ± 3	81 ± 9	100 ± 6

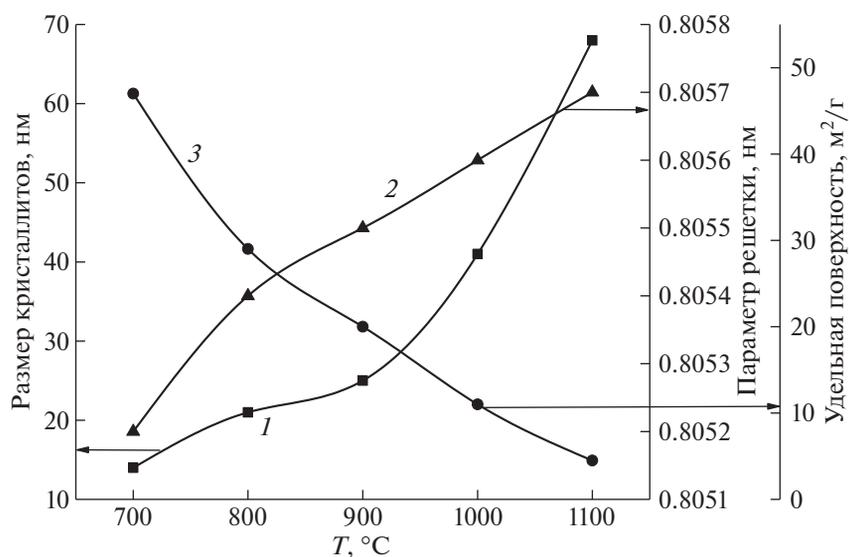


Рис. 3. Структурные характеристики и удельная поверхность NiAl_2O_4 из обожженной смеси нитратов Ni и Al после обработки в планетарной мельнице.

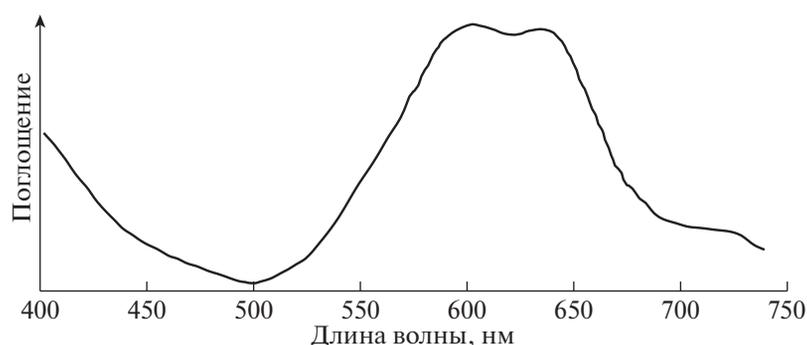


Рис. 4. Электронный спектр поглощения NiAl_2O_4 из обожженной смеси нитратов Ni и Al после обработки в планетарной мельнице.

рядоченность и распределение катионов. Обычно ионы Ni^{2+} имеют тетраэдрическую, а ионы Al^{3+} – октаэдрическую координацию. Тем не менее, при повышенных температурах возможно нарушение такого порядка. Известно, что NiAl_2O_4 – частично обращенная шпинель, в которой катионы Ni^{2+} занимают как тетраэдрические (Td), так и октаэдрические (Oh) позиции. Более крупные ионы Ni^{2+} (0.069 нм) предпочитают Oh-положения, вытесняя часть более мелких ионов Al^{3+} (0.057 нм) из Oh- в Td-позиции; остальные остаются в Oh-положениях. Такое замещение приводит к расширению решетки [10]. Степень инверсии уменьшается с ростом температуры вследствие более случайного распределения катионов [17, 27].

Электронный спектр поглощения обожженного NiAl_2O_4 показан на рис. 4.

Значительное поглощение в области, примыкающей к $\lambda = 400$ нм, и в интервале 700–730 нм указывает на октаэдрически координированный Ni^{2+} , тогда как отчетливые полосы в районе 600–645 нм могут быть отнесены к тетраэдрической координации ионов Ni^{2+} в решетке алюмината никеля [5]. Ионы Ni^{2+} в положении Td придают голубую окраску синтезированному веществу. Способность поглощать свет в видимой области свидетельствует о возможности использования данной шпинели в качестве пигмента.

В ИК-спектре поглощения NiAl_2O_4 , полученного из активированных прекурсоров, (рис. 5) проявляются слабые полосы 3458 и 1635 cm^{-1} , относимые к валентным и деформационным колебаниям связи O–H в молекулах воды, соответственно. Небольшие полосы поглощения при 2339 и 1388 cm^{-1} могут указывать на присутствие

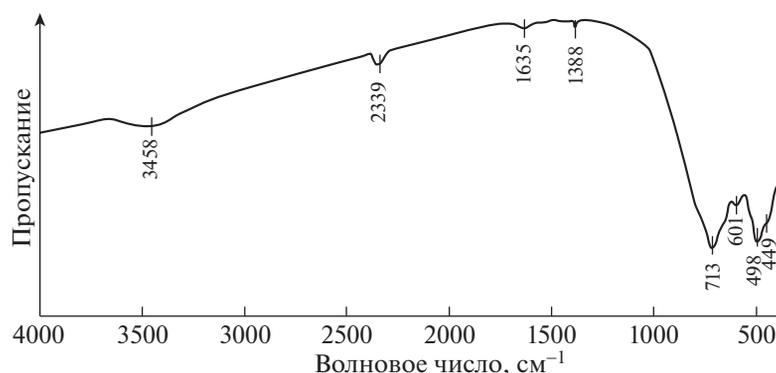


Рис. 5. ИК-спектр поглощения NiAl_2O_4 из обожженной смеси нитратов Ni и Al после обработки в планетарной мельнице.

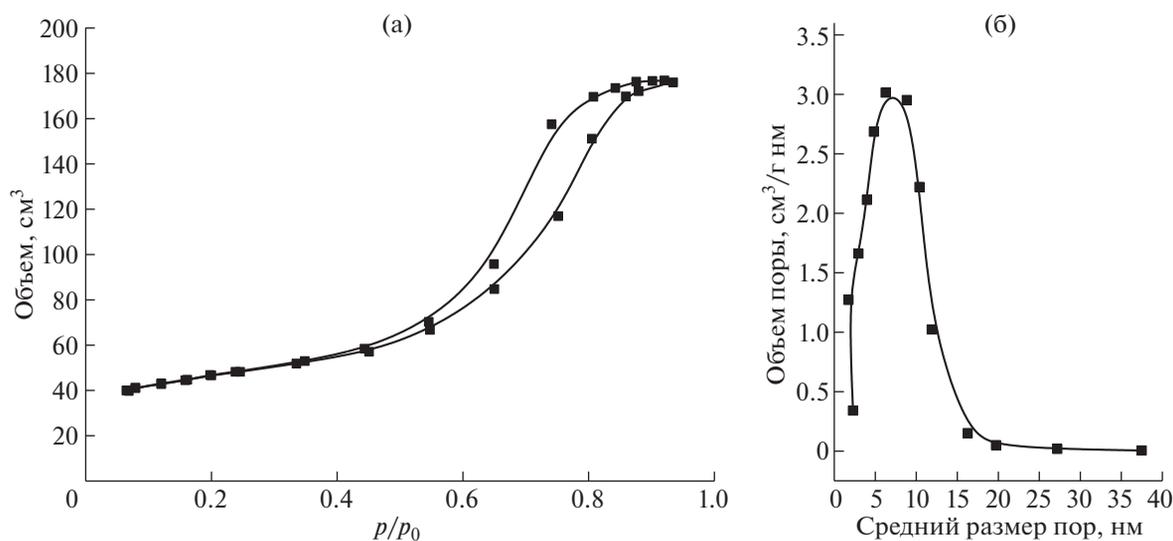


Рис. 6. Изотермы адсорбции–десорбции N_2 (а) и кривая распределения пор по размерам (б) для NiAl_2O_4 из обожженной смеси нитратов Ni и Al после обработки в планетарной мельнице.

CO_2 в атмосфере или внутри образца и на изгиб связей Al–O [28]. Наблюдаемые полосы в области $\sim 750\text{--}440\text{ см}^{-1}$ были отнесены к перекрывающимся пикам ионов металлов. Этот комплекс полос, предположительно, свидетельствует о формировании структуры шпинели. Полосы при 713, 601, 498 и 449 см^{-1} могут соответствовать симметричным и асимметричным колебаниям связей Ni–O, Al–O с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением и связям Ni–O–Al. Первые три полосы присущи растягивающим вибрациям связей металл–кислород в тетраэдрической координации, тогда как нижнее значение волнового числа относят к аналогичным колебаниям связей в позициях Oh.

Поскольку полоса при 670 см^{-1} принадлежит тетраэдрическому никелю $[\text{NiO}_4]$ и, кроме того, наблюдается плечо при $\sim 785\text{ см}^{-1}$ для тетраэдрического алюминия $[\text{AlO}_4]$, можно считать, что

продукт содержит шпинель NiAl_2O_4 с частично инвертированной структурой [29, 30].

Изотермы адсорбции–десорбции N_2 для обожженного продукта приведены на рис. 6а. В соответствии с классификацией ИЮПАК, эти изотермы можно отнести к IV типу, так как они имеют петлю гистерезиса, характерную для мезопористых структур.

Мезопористость образцов была подтверждена анализом распределения пор по среднему размеру с использованием метода ВЖ (рис. 6б). Размеры относятся к диапазону для мезопористого материала (2–50 нм), а именно 2–15 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставлена реакционная способность оксидов, гидроксидов и солей (нитратов) никеля (II) и алюминия в процессе образования шпинели NiAl_2O_4 с помощью эффективных констант ско-

рости реакции и величин выхода продукта в различных условиях. Изучено влияние предварительной микроволновой и механической (истирающей, ударно-истирающей) обработки смесей реагентов. Определены удельная поверхность получаемого порошка, размеры кристаллитов и параметры кристаллической решетки синтезированной шпинели при разных температурах. Изменение величины параметра решетки, а также электронный и ИК-спектры показали, что продукт содержал шпинель NiAl_2O_4 с частично инвертированной структурой.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Научные исследования также проводились при поддержке гранта на реализацию инновационных исследовательских проектов ИГХТУ (31-ISUCT-21).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fadhil F.H., Aswad M.A., Al-Roubaiy A.O.* // The Iraqi Journal for Mechanical and Material Engineering. 2016. V. 16. № 1. P. 45.
2. *Visinescu D., Papa F., Ianculescu A. et al.* // J. Nanopart. Res. 2013. V. 15. № 3. P. 1456. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1456-1>
3. *Patil P., Pawar B., Dhivare R. et al.* // Rev. Res. 2018. № 8. P. 1.
4. *Salleh N.F.M., Jalil A.A., Triwahyono S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2015. № 349. P. 485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.048>
5. *López-Fonseca R., Jiménez-González C., de Rivas B. et al.* // Applied Catalysis A: General. 2012. № 437–438. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.014>
6. *Jayasree S., Manikandan A., Antony S.A. et al.* // J. Supercond. Nov. Magnetism. 2016. № 29. P. 253. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3249-5>
7. *Karam L., Bacariza M.C., Lopes J.M. et al.* // Journal of CO₂ Utilization. 2021. № 51. P. 101651. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101651>
8. *Jimenez-Gonzalez C., Boukha Z., de Rivas B. et al.* // Applied Catalysis A: General. 2013. № 466. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.017>
9. *Sahli N., Petit C., Roger A.C. et al.* // Catal. Today. 2006. № 113. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.065>
10. *Ribeiro N.F.P., Neto R.C.R., Moya S.F. et al.* // Int. J. Hydrog. Energy. 2010. № 35. P. 1725. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.024>
11. *Arguijo B.F., Briseño A.C., Castañeda E.J. G. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2019. № 234. P. 288. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.06.011>
12. *Elakkiya V., Agarwal Y., Sumathi Sh.* // Solid State Sci. 2018. № 82. P. 92. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.06.008>
13. *Ahmed I.S., Dessouki H.A., Ali A.A.* // Polyhedron. 2011. V. 30. № 4. P. 584. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.11.034>
14. *Jayasree S., Manikandan A., Antony S.A. et al.* // J. Supercond. Nov. Magnetism. 2016. № 29. P. 253. <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3249-5>
15. *Cheekatamarla P.K., Finnerty C.M.* // J. Power Sources. 2006. № 160. P. 490. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.078>
16. *Fung Y.-L.E., Wang H.* // Journal of Membrane Science. 2013. № 444. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.025>
17. *Han Y.S., Li J.B., Ning X.Sh. et al.* // J. Amer. Cer. Soc. 2004. V. 87. № 7. P. 1347. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07733.x>
18. *Arunkumar M., Samson Nesaraj A.* // Inorganic and Nano-Metal Chemistry. 2021. V. 51. № 6. P. 910. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1813173>
19. *Achouri I.E., Abatzoglou N., Fauteux-Lefebvre C. et al.* // Catal. Today. 2013. № 207. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.017>
20. *Amini M.M., Torkian L.* // Mater. Lett. 2002. V. 57. P. 639. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00845-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00845-5)
21. *Arean C.O., Mentrui M.P., López A.J.L.* // Colloid Surf. Physicochem Eng. Asp. 2001. V. 180. P. 253. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00590-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00590-2)
22. *Han M., Wang Z., Xu Y. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2018. V. 215. P. 251. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.029>
23. *Han Y.S., Li J.B., Ning X.S. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 369. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.026>
24. *Peelamedu R.D., Roy R., Agrawal D.K.* // Mater. Lett. 2002. V. 55. P. 234. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00653-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00653-X)
25. *Kosenko N.F., Filatova N.V., Rodionova V.I.* // J. SFU. Chemistry. 2020. V. 13. № 1. P. 53. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0168>
26. *Kosenko N.F., Filatova N.V., Egorova A.A.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 8. С. 96. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206308.6214>
27. *Porta P., Anichini A., Bucciarelli U.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979. № 1. V. 75. P. 1876. <https://doi.org/10.1039/F19797501876>
28. *Tangcharoen Th., Thienprasert J.T., Kongmark Ch.* // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. V. 29. P. 8995. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8924-4>
29. *Tarte P.* // Spectrochim. Acta. 1967. V. 23A. P. 2127.
30. *Preudhomme J., Tarte P.* // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. P. 1817.

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК 544.332:(546.562+577.164.15)

**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu^{2+}
С НИКОТИНАМИДОМ И НИКОТИНАТ-ИОНОМ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТАНОЛА¹**

© 2022 г. Н. Н. Куранова^{a,*}, Г. А. Гамов^a, А. С. Гущина^a, В. А. Шарнин^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kuranova_nn@isuct.ru

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Описан синтез комплекса меди(II) с никотинамидом и никотинат-ионом. Состав и строение комплексов установлены при помощи элементного анализа и ИК-спектроскопии. Исследованы продукты термического разложения комплексов при помощи синхронного термогравиметрического и ИК-эксперимента. Определены изменения энтальпии комплексообразования Cu^{2+} с никотинат-ионом в бинарном водно-этанольном растворителе, результаты проанализированы с позиций сольватационно-термодинамического подхода. Установлено, что различия в энтальпийных характеристиках сольватации центрального и комплексного ионов нивелируют вклад от десольватации лиганда, приводя к небольшим изменениям величины $\Delta_{\text{tr}}H_{\text{r}}$.

Ключевые слова: никотинамид, никотинат, комплексообразование, термодинамика, сольватация, влияние растворителя

DOI: 10.31857/S0044453722060140

В данной работе при анализе результатов исследования использован сольватационно-термодинамический подход, основанный на термодинамической характеристике сольватации всех реагентов, в развитие которого большой вклад внесли работы Г.А. Крестова и его учеников [1].

Синтез координационных соединений *d*-металлов с биологически активными веществами представляет значительный интерес для биохимии в связи с тем, что комплексы зачастую обладают более выраженными фармакологическими свойствами, чем свободные лиганды [2–6]. Распространенными объектами исследования являются пиридин-3-карбоксамид (никотинамид, витамин В₃) и пиридин-3-карбоновая кислота (никотиновая кислота, провитамин РР, В₃) главной биологической функцией которых является предотвращение развития пеллагры [7].

Большинство химических реакций протекает в жидкой фазе. Растворитель, являясь одновременно и средой, и реагентом способен оказывать значительное воздействие на ход химической реакции, наряду с изменением температуры, давления, воздействием электрического и магнитного полей. Использование органических, а также

смешанных растворителей дает возможность проводить реакции, не протекающие или имеющие малую скорость в водных растворах; управлять химическим процессом, изменяя скорость реакции и смещая химическое равновесие.

Основными характеристиками устойчивости комплексных соединений в растворах, наряду с константами устойчивости, служат изменения энергии Гиббса, энтропии и энтальпии реакции комплексообразования. Величины $\lg K$ были получены в работе [8], однако, они не дают полной информации о термодинамике комплексообразования Cu^{2+} с никотинат-ионом в водно-этанольном растворителе.

Цель настоящей работы – синтез комплексов меди(II) с никотинамидом и никотинат-ионом, обладающих потенциально большей биологической активностью, чем свободные лиганды; идентификация газообразных продуктов термического разложения этих комплексов; определение термодинамических параметров реакции образования никотинатного комплекса Cu^{2+} в водно-этанольной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и синтез комплексов. Пентагидрат сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Реахимкомплект,

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

Таблица 1. Характеристики синтезированных металлокомплексов

Комплекс	N, мас. %	C, мас. %	H, мас. %	O, мас. %	S, мас. %	M, г/моль	Брутто-формула
	эксперимент (расчет)						
CuSO ₄ + 2NAm	12.26 (12.74)	32.46 (32.77)	3.59 (3.67)	29.40 (29.10)	7.20 (7.29)	439.89	Cu(NAm) ₂ (H ₂ O) ₂ SO ₄
CuSO ₄ + 2NAc ⁻	8.55 (8.60)	44.67 (44.24)	2.91 (3.09)	24.40 (24.56)	n/d	325.76	Cu(NAc ⁻) ₂ (H ₂ O)

Старая Купавна, Россия), никотинамид, никотиновая кислота (Merck Group, Дармштадт, Германия), ацетон (Мосреактив, Москва, Россия) использовали без предварительной очистки. Гидроксид натрия анализировали на содержание NaOH и Na₂CO₃ в его растворах путем последовательного титрования раствором 0.1000 моль/л HClO₄ с индикаторами фенофталеином и метиловым оранжевым. Содержание карбоната натрия в растворе NaOH не превышало 1.5%. Концентрацию хлорной кислоты определяли алкалиметрическим титрованием. Перхлорат натрия очищали двойной перекристаллизацией из воды и высушивали при 90°C до постоянной массы [9]. Спирт этиловый “ректификат” очищали перегонкой при атмосферном давлении. Содержание воды, определенное гравиметрическим методом, составляло 5.25%.

Перхлорат меди(II) синтезировали из реактива Cu(OH)₂ · CuCO₃ и хлорной кислоты [10]. Концентрацию рабочего раствора Cu(ClO₄)₂ определяли комплексонометрическим титрованием с этилендиаминтетраацетатом натрия с индикатором мурексидом [11]. Все растворы готовили на бидистилляте. Водно-органические растворы готовили весовым методом, учитывая содержание воды в растворах реагентов.

Координационные соединения синтезировали путем смешения водного раствора 2.4969 г (0.01 моль) CuSO₄ · 5H₂O объемом 100 мл с раствором 2.4426 г (0.02 моль) никотинамида, либо 2.4622 г (0.02 моль) никотиновой кислоты. Полученный раствор при непрерывном перемешивании доводили до кипения и испаряли ~80% воды. К остывшему остатку приливали ~200 мл ацетона. Выпавшие кристаллы отфильтровывали под вакуумом и промывали ацетоном. В дальнейшем кристаллы высушивали при 80–90°C до постоянной массы.

Оборудование и методы исследования. Элементный анализ синтезированного комплекса проводили на инверсионном вольтамперометрическом анализаторе TA-4 (Томь-Аналит, Россия) и N, C, H, S-анализаторе FLESH EA1112 (Termo Quest, Италия). Результаты анализа и некоторые характеристики координационных соединений сведены в табл. 1.

Инфракрасные спектры поглощения в диапазоне 400–4000 см⁻¹ регистрировали на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием Tensor 27 (Bruker Optics, Германия) методом диффузионного отражения. Разрешающая способность прибора составляла 5 см⁻¹, погрешность определения волнового числа не превышала 1 см⁻¹.

Термогравиметрическое и ДСК-исследование выполнено на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия) в интервале температур 70–500°C. Калибровку дифференциального сканирующего калориметра проводили путем определения теплот плавления металлического цинка и серебра. Масса навески образцов составляла ~5 мг. Использовали тигли, выполненные из α-Al₂O₃. Эксперимент осуществляли в среде аргона. Скорость нагрева составляла 5 К/мин.

Энтальпии комплексообразования определяли на ампульном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, аналогичном описанному в [12]. Измерения проводили при T = 298.15 ± 0.01 К и I = 0.25 моль/л (NaClO₄).

В калориметрическую ячейку помещали 35.02 мл раствора, содержащего 0.005003 моль/л никотиновой кислоты, 0.002596 моль/л гидроксида натрия и 0.2475 моль/л перхлората натрия в качестве фонового электролита. В запаянной стеклянной ампуле находился раствор 0.2871 моль/кг перхлората меди(II) (0.6000–0.6288 г) (метод I, основной). Для водных растворов использовали также обратную методику (метод II): в ампулу помещали раствор никотината натрия (0.2163 моль/л никотиновой кислоты и 0.2144 моль/л гидроксида натрия), в ячейку – раствор перхлората меди(II) (0.005762 моль/л), хлорной кислоты (0.002521 моль/л) и перхлората натрия (до I = 0.25 моль/л). Результаты экспериментов согласуются в рамках погрешности их измерения (см. табл. 2).

Оптимальные условия проведения реакции комплексообразования никотинат-иона с ионами меди(II) в водных и смешанных растворах подбирали с использованием программы KEV [13]. В компьютерных расчетах использовали константы протонирования никотиновой кислоты и устойчивости комплексных частиц, опреде-

Таблица 2. Первичные термодимические данные и результаты расчета энтальпий реакции комплексообразования никотината с ионами Cu^{2+} в водных растворах этанола, $T = 298.15 \text{ K}$, $I = 0.25 \text{ моль/л}$ (NaClO_4)

X_{EtOH} , мол. доли	$C(\text{Cu}^{2+})$, ммоль/л	$C(\text{NAc}^-)$, ммоль/л	$C(\text{H}^+)$, ммоль/л	$-\Delta_{\text{mix}}H$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{dil}}H$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+}^{**}$, кДж/моль
0.00	4.837	4.919	2.366	5.03	0.80	9.18
	4.656	4.922	2.368	5.46	0.81	10.02
	5.064	4.915	2.365	5.27		9.54
	5.762	3.208	2.521	10.25	-0.38*	9.74*
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -9.61 \pm 0.57$						
0.10	4.959	5.047	2.491	7.08	1.28	11.46
	5.219	5.042	2.498	7.03	1.37	11.27
	5.165	5.043	2.490	7.20		11.61
	5.820	5.033	2.484	7.54		12.01
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -11.59 \pm 0.50$						
0.30	5.050	5.148	3.360	6.05	1.75	7.25
	5.631	5.139	3.354	6.03	1.85	7.06
	5.757	5.137	3.353	6.17		7.27
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -7.20 \pm 0.28$						
0.50	6.307	5.146	3.365	4.90	3.42	4.03
	6.434	5.144	3.364	5.19	3.92	4.46
	5.265	5.163	3.377	4.95		4.36
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -4.28 \pm 0.55$						
0.70	4.582	4.785	3.012	6.56	2.11	5.75
	4.372	4.791	3.015	6.90	2.21	6.33
	3.692	4.808	3.026	6.55		6.26
$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = -6.11 \pm 0.79$						

* Получены по методу II.

** В анализе сольватационных вкладов реагентов эти значения принимались за стандартные $\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+}$.

ленные ранее [8]. Расчет молярной энтальпии реакции комплексообразования проводили по уравнению:

$$\Delta_{\text{r}}H_{[\text{CuNAc}]^+} = \frac{\Delta H_{\text{mix}} - \alpha_1 \Delta H_1 - \alpha_2 \Delta H_2 - \Delta H_{\text{dil}}}{\alpha_3},$$

где ΔH_{mix} – суммарный тепловой эффект смешения, ΔH_1 и ΔH_2 – энтальпии протонирования никотинат-иона и никотиновой кислоты [14], α_3 – доля образующего координационного соединения (53–69%), $\alpha_{1,2}$ – вклад кислотно-основных равновесий (1–31%), ΔH_{dil} – суммарный тепловой эффект разведения раствора перхлората меди(II) в растворителе соответствующего состава.

При планировании эксперимента учитывали возможность образования частиц $[\text{Cu}(\text{NAc})_2]$ и $[\text{CuHNAc}]^{2+}$. Их выход не превышал 2.00 и 0.005% соответственно, не более 0.1% общего числа ионов Cu^{2+} подвергалось гидролизу. Тепловые эффекты этих процессов не учитывали.

Калориметрическую установку проверяли на надежность работы путем измерения тепловых эффектов растворения хлорида калия и реакции нейтрализации сильной кислоты (HClO_4) сильным основанием (NaOH) в воде. Полученные значения $\Delta_{\text{sol}}H(\text{KCl}, \infty \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = 17.226 \pm 0.023 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta H_{\text{N}}^0 = 55.78 \pm 0.33 \text{ кДж/моль}$ хорошо согласуются с наиболее надежными спра-

Таблица 3. Важнейшие линии поглощения синтезированных комплексов в ИК-спектральном диапазоне и их отнесение

Волновое число, см ⁻¹		Свободный NAm [19, 20]	Свободная NAc [17]	Отнесение полос
Cu(NAm) ₂ (H ₂ O) ₂ SO ₄	Cu(NAc ⁻) ₂ (H ₂ O)			
3374 ос		3368		$\nu_{\text{асимм}}(\text{NH}_2)$
3203 ос		3161		$\nu_{\text{симм}}(\text{NH}_2)$
3700–3200 ос	3700–3200 ос			O–H валентное, вода
3086 плечо	3075 с	3060	3080	C–H валентное, пиридиновый цикл
	1657 с; 1411 плечо		1715; 1420	$\nu_{\text{асимм}}(-\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{симм}}(-\text{COO}^-)$
1699 с		1679		амид I, преимущественно $\nu(\text{C}=\text{O})$
1633 с		1618		амид II, $\delta(\text{NH}_2) + \text{H}-\text{O}-\text{H}$
1609 с; 1577 с; 1481 с; 1430 с	1597 с; 1571 с; 1474 ср; 1428 с	1592; 1580; 1484; 1423	1597; 1580; 1482; 1420	C=C и C=N валентные пиридинового цикла
1409 с		1395		амид III, преимущественно $\nu(\text{C}-\text{N})$
1055 с		1028		деформационное ароматического цикла
1153 с; 1121 с				$\nu_3(\text{S}=\text{O})$
972 с				$\nu_1(\text{S}=\text{O})$
655 с				$\nu_4(\text{F}_2)$ (O=S=O)

вочными величинами [15, 16]. Концентрационные условия, первичные экспериментальные данные и результаты расчетов приведены в табл. 2. Погрешности представляют собой полуширину доверительного интервала при доверительной вероятности 0.95 и объеме выборки 3–5 опытов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектроскопия комплексных соединений и продуктов их термического разложения. Брутто-формулам координационных соединений, установленных по результатам элементного анализа, могут соответствовать различные структуры. Для выявления особенностей строения комплексов целесообразно провести анализ колебательных спектров поглощения. Важнейшие линии поглощения синтезированных соединений в ИК-спектральном диапазоне и их отнесение, сделанное на основании данных [17–21], сведены в табл. 3.

Никотинамид при комплексообразовании с катионами Cu²⁺ увеличивает значения первого и третьего амидных чисел, а волновые числа колебаний пиридинового ядра изменяются на 3–17 см⁻¹, что свидетельствует в пользу комплексообразования через гетероатом азота [20]. Коротковолновое смещение линий поглощения NH₂-группы по сравнению со свободным никотина-

мидом (табл. 3) также характерно при координации через атом азота [20]. Эти результаты согласуются с ранее проведенными структурными исследованиями координационных соединений ионов d-металлов с витамином B₃ (см., например, [22–26]).

Исходя из батохромного сдвига полос поглощения карбоксильной группы, можно предполагать, что NAc⁻ образует координационные соединения с Cu²⁺ также через гетероатом азота [27]. Это предположение подтверждается результатами работы [28], где были зафиксированы значительно меньшие волновые числа $\nu_{\text{сим}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{асим}}(\text{COO}^-)$ при присоединении ионов щелочных металлов к –COO⁻-группе изоникотинат-иона.

Сульфат-ион в свободном состоянии или в симметричном окружении (например, молекул растворителя) относится к точечной группе симметрии T_d. В ИК-спектре такого иона активны две линии поглощения: антисимметричное валентное колебание $\nu_3(\text{F}_2)$ (S=O) (~1105 см⁻¹) и антисимметричное деформационное $\nu_4(\text{F}_2)$ (O=S=O) (~615 см⁻¹) [29, 30]. При монодентантной или бидентантной координации симметрия сульфат-иона понижается до C_{3v} или C_{2v} соответственно, и в ИК-спектре появляются новые линии поглощения, а старые расщепляются. Наличие в ИК-спектре трех

пиков, соответствующих поглощению связи S=O (табл. 3) свидетельствует о монодентантной координации [29].

Таким образом, в ближайшее окружение иона металла в комплексе с никотиномидом входят две молекулы лиганда, сульфат-ион (через одну связь S=O) и молекулы воды, достраивающие координационную сферу металла до наиболее вероятной гексагональной структуры [27]. Отсутствие сульфат-иона в координационной оболочке меди(II) в комплексе с никотинат-ионом подтверждает, что никотиновая кислота при комплексообразовании депротонируется.

В ИК-спектре продуктов разложения комплекса Cu(NAm)₂(H₂O)₂SO₄ при любой температуре не удается обнаружить линии поглощения аммиака. В интервале температур 282–440°C для координационного соединения меди(II) присутствуют три высокоинтенсивные линии с максимумами поглощения 1375, 1357 и 1340 см⁻¹. Эти пики могут соответствовать валентному колебанию N–C в изоциановой кислоте или метиленимине. Однако, других полос, характерных для изоциановой кислоты либо ее изомеров, либо метиленимина, в спектрах не наблюдается.

Схема термического разложения никотинамида с выделением CO, изоциановой либо цианистоводородной кислот была предложена авторами [31]: Cu(NAm)₂(H₂O)₂SO₄ выделяет воду в интервале 168–232°C (199°C); небольшое количество пиридина, воды, а также углекислый газ выделяются в диапазоне 282–440°C (T_{макс} = 325°C). Спектр газообразных продуктов термического разложения никотината меди(II) демонстрирует наличие небольшого количества воды при 62–103°C. Выделение диоксида углерода и пиридина происходит в диапазоне температур 278–330°C с максимумом при 304°C.

Термодинамика реакций комплексобразования в растворах. На основании экспериментальных и литературных данных [8] рассчитаны молярные энтальпии реакции образования комплексного соединения состава [CuNAc]⁺, а также энергии Гиббса и энтропия указанного процесса (табл. 4).

Для реакции комплексобразования наблюдается усиление экзотермичности процессов при добавлении небольшого количества неводного растворителя к воде. Дальнейший рост содержания органического компонента в растворе способствует уменьшению теплового эффекта реакции.

В водном растворе протеканию реакции способствует изменение как энтропии, так и энтальпии. При увеличении неводного компонента в системе до 0.75 мол. доли энтропийный вклад возрастает на ~15.5 кДж/моль (табл. 4), в то время как изменение энтальпии реакции меняется все-

Таблица 4. Термодинамические характеристики процесса комплексобразования меди(II) с никотинат-ионом в водно-органических средах, кДж/моль; T = 298.15 K, I = 0.25 моль/л (NaClO₄)

X _{EtOH} , мол. доли	0.0	0.1	0.3	0.5	0.70	
-Δ _r G _{[CuNAc]⁺}	± 0.30 [8]	21.58	21.69	27.00	30.42	33.56
-Δ _r H _{[CuNAc]⁺}	± 0.79	9.61	11.59	7.20	4.28	6.12
TΔ _r S _{[CuNAc]⁺}	± 0.95	11.97	10.10	19.80	26.14	27.44

го на ~ 3.5 кДж/моль. Таким образом, наблюдаемое снижение ΔG_r на 12 кДж/моль обусловлено энтропийным вкладом.

Для анализа влияния растворителя на равновесие реакции наиболее перспективным считается сольватационно-термодинамический подход [1], “основанный на термодинамической характеристике сольватации (переноса) всех реагентов реакций в растворах”. Анализ сольватационных вкладов каждого из участников процесса комплексобразования в изменение энергии Гиббса (энтальпии) реакции позволяет более подробно оценить влияние растворителя на термодинамику реакции. Эти вклады вычисляются по следующим уравнениям:

$$\Delta_{tr}G_r = -RT(\ln K_s - \ln K_w),$$

$$\Delta_{tr}G^0 = \Delta_{tr}H^0 - T\Delta_{tr}S^0,$$

$$\Delta_{tr}Y^0 = \Delta_{tr}Y_s^0 - \Delta_{tr}Y_w^0 = \Delta_{tr}Y_{ML}^0 - \Delta_{tr}Y_M^0 - \Delta_{tr}Y_L^0,$$

где Δ_{tr}Y_{ML}⁰, Δ_{tr}Y_M⁰ и Δ_{tr}Y_L⁰ – изменение термодинамической характеристики при переносе комплексного иона, иона металла и лиганда из воды (w) в растворитель (s); Y = G, H, S.

В соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом, рассмотрим вклады всех реагентов в изменение теплового эффекта реакции комплексобразования. Замещение молекулы растворителя во внутренней координационной сфере центрального иона на никотинат-ион приводит к существенным изменениям в энергетике сольватации комплексного иона по сравнению с центральным ионом (рис. 1). Слабое изменение энтальпии реакции комплексобразования с увеличением содержания неводного компонента связано с тем, что различия в энтальпийных характеристиках сольватации центрального и комплексного ионов во всей области составов водно-этанольного растворителя нивелируют вклад от десольватации лиганда. Подобные различия в сольватации центрального и комплексного ионов наблюдались при образовании этилендиаминового [33], а также никотинамидного [34] комплекса меди(II) в этаноле.

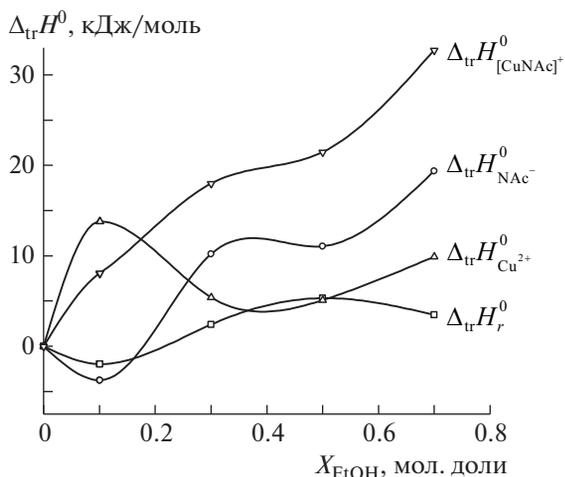


Рис. 1. Изменение энтальпии при переносе центрального [32] и комплексного ионов, никотинат-иона и реакции комплексообразования никотинат-иона с ионами меди(II) из воды в растворитель вода–этанол.

На рис. 2 приведены изменения энергии Гиббса при переносе реакции комплексообразования ионов меди(II) с никотинат-ионом (а) и никотинамидом (б) [35] из воды в смешанные водно-этанольные растворы. Данные по энергии Гиббса переноса иона-комплексообразователя взяты из [36]. Десольватация никотинат-иона при увеличении содержания неводного компонента, а также компенсация вкладов центрального и комплексного ионов способствуют снижению энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования (рис. 2а).

Изменения сольватационных характеристик двух комплексных ионов — $\Delta_{tr}G^0_{[CuNAc]^+}$ и $\Delta_{tr}G^0_{[CuNAm]^{2+}}$

при смене состава растворителя подобны (рис. 2). Различия в $\Delta_{tr}G$ при переносе реакций комплексообразования ионов меди(II) с никотинат-ионом и никотинамидом из воды в ее смеси с этанолом связаны со значительными различиями в сольватации лигандов.

Таким образом, проведен синтез комплексов меди(II) с никотинамидом и никотинат-ионом в кристаллической фазе. При помощи элементного анализа установлено, что катион связывается в обоих случаях с двумя лигандами. При комплексообразовании с никотинамидом в координационную сферу центрального иона входит также сульфат-ион, выступающий в качестве монодентатного лиганда. При термическом разложении комплексов аммиак не выделяется, но среди продуктов деструкции обнаружены вода, углекислый газ, пиридин и, предположительно, изоциановая кислота или метиленимин. Изменение энтальпии комплексообразования Cu^{2+} с никотинат-ионом достигает минимума при $X_{EtOH} = 0.1$ мол. доли и максимума — при $X_{EtOH} = 0.5$ мол. доли. Установлено, что различия в энтальпийных характеристиках сольватации центрального и комплексного ионов во всей области составов водно-этанольного растворителя нивелируют вклад от десольватации лиганда и обуславливают S-образный характер изменения $\Delta_{tr}H_r$.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2020-0009). Для проведения ИК-спектрального и элементного анализа, а также синхронного термогравиметрического и ИК-эксперимента использованы ресурсы Центра кол-

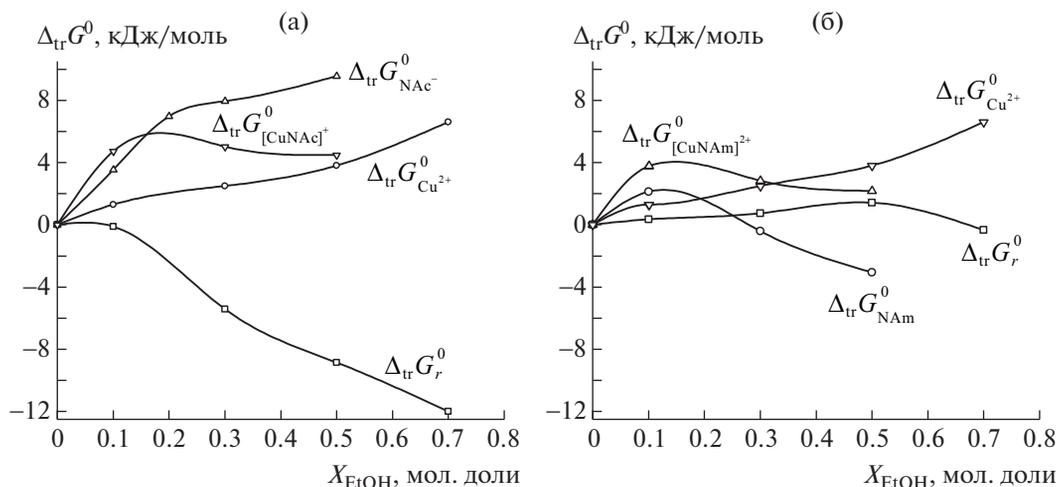


Рис. 2. Сольватационные вклады реагентов в реакции комплексообразования меди(II) с никотинат-ионом (а) и никотинамидом (б) [36] в водно-этанольных растворах.

лективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др. Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989. 256 с.
2. Chernyavskaya A.A., Loginova N.V., Polozov G.I. et al. // Pharm. Chem. J. 2006. V. 40. P. 413. <https://doi.org/10.1007/s11094-006-0141-4>
3. Singh K., Barwa M.S., Tyagi P. // Eur. J. Med. Chem. 2006. V. 41. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.06.006>
4. Phaniband M.A., Dhumwad S.D. // Transit. Met. Chem. 2007. V. 32. P. 1117. <https://doi.org/10.1007/s11243-007-0295-2>
5. Yu L.C., Lai L., Xia R., Liu S.L. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. P. 1313. <https://doi.org/10.1080/00958970802590667>
6. Kaya A.A., Demircioglu Z., Celenk Kaya E., Buyukgun-gor O. // Heterocyclic Commun. 2014. V. 20. P. 51. <https://doi.org/10.1515/hc-2013-0160>
7. Elvehjem C.A., Tepley L.J. // Chem. Rev. 1943. V. 33. P. 185. <https://doi.org/10.1021/cr60106a001>
8. Граждан К.В., Гущина А.С., Душина С.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 11. С. 2597. Grazhdan K.V., Gushchina A.S., Dushina S.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 11. P. 2597. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1195-9>
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
10. Шумахер И. Перхлораты. М.: ТНТИХим, 1963. 256 с.
11. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. М.: Химия, 2000. 103 с.
12. Перельгин И.С., Кимтис Л.Л., Чижик В.И. и др. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1995. С. 251–260.
13. Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>
14. Куранова Н.Н., Душина С.В., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 5. С. 892. Kuranova N.N., Dushina S.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 5. P. 792. <https://doi.org/10.1134/S0036024410050146>
15. Kilday M.V., Marthada V. // J. Research NBS. 1980. V. 85. № 6. P. 467. <https://doi.org/10.6028/jres.085.027>
16. Vanderzee C.E., Swanson J.A. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 2. P. 285.
17. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C59676&Units=SI&Mask=80#IR-Spec> (Accessed 05.08.2021)
18. Gu H.-W., Xiao S.-X., Xiao H.-Y. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 4797. <https://doi.org/10.1021/ie202891s>
19. Brown D.W., Floyd A.J., Sainsbury M.J. Organic Spectroscopy. John Wiley&Sons, 1988.
20. Bayari S., Atac A., Yurdakul S. // J. Mol. Struct. 2003. V. 655. P. 163. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00256-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00256-4)
21. Bruno T.J., Svoronos P.D.N. Handbook of Basic Tables for Chemical Analysis, 3d Ed. CRC Press, Boca Raton, 2011.
22. Allan J.R., Baird N.D., Kassyk A.L. // J. Therm. Anal. 1979. V. 16. P. 79. <https://doi.org/10.1007/BF01909635>
23. Icbudak H., Heren Z., Kose D.A., Necefoglu H. // J. Therm. Anal. Cal. 2004. V. 76. P. 837. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000032269.12381.42>
24. Semiha C., Ender B., Katsuyuki A., Emine C. // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. P. 314. <https://doi.org/10.1002/crat.200510580>
25. Kose D.A., Necefoglu H. // J. Therm. Anal. Cal. 2008. V. 93. P. 509–514. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8712-5>
26. Dziejulska-Kulaczewska A., Mazur L., Ferenc W. // J. Therm. Anal. Cal. 2009. V. 96. P. 255. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9851-z>
27. Batten S.R., Harris A.R. // Acta Cryst. E. 2001. V. 57. m9–m11. <https://doi.org/10.1107/S1600536800018742>
28. Koczon P., Piekut J., Borawska M., Lewandowski W. // J. Mol. Struct. 2003. V. 651–653. P. 651. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00146-7)
29. Efthymiou C.G., Kitos A.A., Raptopoulou C.P. et al. // Polyhedr. 2009. V. 28. P. 3177. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.04.015>
30. Papatriantafyllopoulou C., Manessi-Zoupa E., Escuer A., Perlepes S.P. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 634. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.02.075>
31. Al-Saif F.A., Refat M.S. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1021. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.04.057>
32. Hefter G., Marcus Y., Warghone W.E. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 8. P. 2773.
33. Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 12. С. 2028.
34. Курьшева А.С., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 229. Kuryshcheva A.S., Sharnin V.A., Ledenkov S.F. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2004. V. 78. № 2. P. 166.
35. Sharnin V.A., Dushina S.V., Zevakin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 437. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.04.053>
36. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК 544.163.2+541.66+644.723

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ С НАНОКЛАСТЕРАМИ: ТЕРМОДИНАМИКА, СВЯЗЬ
С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬЮ
МОЛЕКУЛ. МАГИЧЕСКИЕ ЧИСЛА, ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ¹**© 2022 г. А. А. Остроушко^{а,*}, Т. В. Терзиян^а, А. П. Ржанникова (Захарова)^а, Л. В. Адамова^а,
К. В. Гржегоржевский^а, М. О. Тонкушина^а^аУральский федеральный университет (Научно-исследовательский институт физики и прикладной математики),
Екатеринбург, Россия

*e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Экспериментально изучены энтальпии процесса взаимодействия органических соединений различной химической природы с нанокластерными молибденсодержащими полиоксометаллатами. Были выбраны вещества с диэлектрической проницаемостью, изменяющейся в широком диапазоне значений. Обнаружена знакопеременная зависимость величины энтальпии с переходом от эндотермических к экзотермическим эффектам в области значений диэлектрической проницаемости 15–17. Подобные закономерности, с экстремумом или изломом при значении диэлектрической проницаемости 15–17, были обнаружены для ряда справочных физико-химических параметров (температура кипения и плавления, энтальпии этих процессов, энтальпия образования, вязкость, теплоемкость) широкого перечня органических, а также и некоторых неорганических соединений. Общий характер закономерностей может стать основой для дальнейшего развития современных представлений о механизмах межмолекулярного взаимодействия.

Ключевые слова: физико-химические характеристики веществ, термодинамические свойства, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, сорбция, взаимосвязь свойств, нанокластерные полиоксометаллаты

DOI: 10.31857/S0044453722060176

Изучение процессов взаимодействия нанокластерных полиоксометаллатов [1], например, полиоксомолибдатов (ПОМ) [2–7], с различными веществами представляет интерес в плане возможного использования нанокластеров как основы для создания материалов, используемых в области катализа [2, 8–10], мембранной техники, сенсорики [2, 11]. К наиболее исследованным нанокластерным ПОМ можно отнести соединения со структурой типа кеплерата Mo_{132} [4, 5], $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ [3], торообразный Mo_{138} [6] и др., которые отличаются с одной стороны по составу, с другой стороны – по строению. При этом исследуются взаимодействия с красителями, лекарственными препаратами, высокомолекулярными матрицами, что позволяет создать фотосенсибилизирующие системы [12], системы адресной и пролонгированной доставки лекарственных веществ с об-

ратной связью [13–15]. Изучение взаимодействия ПОМ с низкомолекулярными соединениями, главным образом органическими, имеет значение для создания новых композиций, используемых, в частности, как мембраны для разделения, очистки и анализа веществ, основанных на различии их физико-химических свойств [16].

С точки зрения изучения взаимодействия ПОМ и органических соединений разных классов получен ряд результатов, давших возможность сделать определенные обобщения [17]. Продуктивным оказалось рассмотрение зависимости физико-химических параметров таких взаимодействий от диэлектрической проницаемости ϵ веществ. Так показано [17], что энтальпия взаимодействия различных соединений (включая и воду, а также и некоторые высокомолекулярные соединения) с ПОМ, такими как Mo_{132} , переходит от положительных значений к отрицательным в области значений $\epsilon = 15–17$. К конкретным веществам, обладающим значениями энтальпии близ-

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

кими к нулевому, относятся, например, такие соединения как *n*-бутанол. Зависимость предельной сорбции паров органических соединений от их ϵ в жидком состоянии имеет излом также в вышеуказанном интервале 15–17 (*n*-бутанол, циклогексанол). Для веществ с более высокими значениями ϵ , чем у *n*-бутанола и циклогексанола наблюдали и более крутую зависимость. С другой стороны, четко выраженная корреляция между дипольным моментом молекул, который связывается с диэлектрической проницаемостью уравнением Ланжевена–Дебая, и обсуждаемыми свойствами не была обнаружена. В частности, дипольный момент молекул разных спиртов отличается не сильно, тогда как их диэлектрическая проницаемость, сорбируемость и энтальпия взаимодействия с ПОМ существенно разнятся [17]. При этом зависимость от значения ϵ поляризуемости молекул использованных в наших исследованиях веществ образует достаточно острый максимум в той же области ϵ 15–17. Для оценки поляризуемости [17] были использованы расчеты на основе уравнения Клаузиуса–Моссотти в форме (1). В общем виде можно считать, что эффективная величина поляризуемости учитывает электронную, атомную и ориентационную составляющие [18]. Последняя из составляющих связана с имеющимся у молекул постоянным дипольным моментом. Уравнение Клаузиуса–Моссотти таким образом связывает в данном случае объемную характеристику, диэлектрическую проницаемость, свойственную совокупности молекул, с индивидуальной молекулярной характеристикой – поляризуемостью [18]. Эффективное значение поляризуемости оказывается полезным для описания взаимосвязи физико-химических параметров веществ с их природой. Такая взаимосвязь, по-видимому, в существенной мере коррелирует со способностью к поляризации под действием внешнего электрического поля [18]

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0},$$

где ϵ_r – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, N – число молекул в единице объема (число молекул в кубическом метре), α – молекулярная поляризуемость (Кл м² В⁻¹).

Максимальным значением ϵ среди изученных в работе [17] веществ обладала вода, на зависимости энтальпии взаимодействия с ПОМ для области ее ϵ наблюдалась довольно пологая нисходящая ветвь. Представляется интересным понятие, как идет дальнейшая зависимость с учетом существования соединений, имеющих существенно более высокие значения ϵ [16] в жидком состоянии.

Установление взаимосвязи между дипольным моментом, поляризуемостью, диэлектрической проницаемостью, характером межмолекулярных взаимодействий и физико-химическими характеристиками органических соединений (температура кипения, теплота испарения, плотность) имеет практическое значение, в частности в области разделения веществ [11]. Ряд работ посвящен рассмотрению вопросов определяющего влияния на указанные характеристики специфических и неспецифических взаимодействий [19–25], обнаружению признаков групповых зависимостей для конкретных классов соединений (углеводороды, спирты, органические кислоты и т.д.). Корни таких исследований уходят достаточно глубоко к истокам становления физикохимии жидкостей. Например, в публикациях начала и середины прошлого века, в том числе в работах Кирквуда [26, 27], обсуждался так называемый неконтигуальный и континуальный подход к описанию межмолекулярных взаимодействий и свойств веществ, когда рассматривались диэлектрические взаимодействия между собой отдельных близлежащих молекул или поведение молекул в среде, обладающей определенным значением ϵ . Можно предположить, что существование наблюдаемых экстремумов, изломов или перегибов на зависимости рассматриваемых нами свойств [17] связано с переходом от одних механизмов межмолекулярного взаимодействия к другим. Представляется в этом плане интересным сопоставление различных физико-химических характеристик, связанных с молекулярными свойствами, для большого числа веществ с использованием, в частности, сведений, имеющихся в базах данных [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ПОМ использовали хорошо отработанные и зарекомендовавшие себя методики [3–7]. В качестве исходных реагентов при синтезе и очистке ПОМ, а также веществ для изучения взаимодействия с ПОМ при комнатной температуре использовали следующие: гептамолибдат аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O квалификации “х.ч.”, ацетат аммония NH₄(CH₃COO) квалификации “х.ч.”, гидразин сернокислый N₂H₄ · H₂SO₄ квалификации “ч.д.а.”, уксусная кислота ледяная CH₃COOH (ГОСТ 61-75), этиловый спирт медицинский C₂H₅OH 95%, хлорид железа (III) шестиводный FeCl₃ · 6H₂O Panreac (содержание основного вещества 97–102%), ацетат натрия Na(CH₃COO) · 3H₂O квалификации “ч.д.а.”, соляная кислота HCl квалификации “ос.ч.”, хлорид натрия NaCl квалификации “ч.д.а.”, диэтиловый эфир квалификация “х.ч.”; вода дистиллированная H₂O, метанол CH₃OH

квалификация “х.ч.”, этанол C_2H_5OH квалификация “х.ч.”, *трет*-бутанол $(CH_3)_3COH$ квалификация “ч.д.а.”, четырёххлористый углерод CCl_4 квалификация “ч.д.а.”, диметилформамид C_3H_7NO квалификация “х.ч.”, *н*-бутанол и *трет*-бутанол C_4H_9OH квалификация “ч.д.а.”. Высокодиелектричными средами для исследований при температуре, соответствующей их жидкому состоянию, служили *N*-метилформамид 99% C_2H_5NO , квалификация “х.ч.”, *N*-метилацетамид $CH_3CONHCH_3$ квалификация “х.ч.”.

Экспериментальные данные по измерению энтальпии смешения нанокластерных полиоксомолибдатов с растворителями, имеющими различные значения диэлектрической проницаемости, были получены методом изотермической калориметрии с использованием микрокалориметра типа Тиана–Кальве. Для этого в стеклянную калориметрическую ампулу помещали навеску ПОМ ≈ 0.05 г, ампулу запаивали и помещали в калориметрическую камеру, содержащую ≈ 5 мл растворителя. В процессе калориметрического опыта ампулу разбивали внутри камеры и регистрировали тепловой эффект процесса. Эксперименты проводили при комнатной температуре за исключением измерений для *N*-метилацетамида, осуществленных при $30^\circ C$ ввиду его более высокой температуры плавления. Абсолютная погрешность калориметрических измерений, по данным электрической калибровки прибора, составляла ± 0.02 Дж.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая результаты исследований [17], был сделан прогноз перспективности рассмотрения взаимосвязи универсальных физико-химических характеристик веществ с их диэлектрической проницаемостью. Поэтому на первом этапе данных исследований был проведен анализ и сопоставление между собой зависимости физико-химических параметров веществ, описанных нами в работе [17] безотносительно к их взаимодействию с ПОМ. К анализируемым параметрам [17] (рис. 1) мы отнесли температуру кипения и плавления, энтальпию испарения и плавления, теплоемкость, динамическую вязкость, т.е. те свойства, которые в существенной мере определяются межмолекулярными взаимодействиями. Учитывая положительный опыт сопоставления физико-химических характеристик в плане их зависимости от значения ϵ соединений [17], в данном случае были также построены аналогичные графики, куда были добавлены данные по *N*-метилформамиду и *N*-метилацетамиду (точки справа) и некоторые другие справочные сведения [16]. Были использованы табличные значения диэлектрической проницаемости веществ в жидком состоянии. Из полу-

ченных зависимостей видно, что в регионе (области) значений ϵ 15–17 для большей части свойств наблюдаются экстремумы, как и у кривой для поляризуемости [17], или изломы (энтальпия плавления, теплоемкость в расчете на единицу массы). Это подтверждает существование своего рода переходного “магического числа” (значения ϵ) в области 15–17. Далее зависимости свойств чаще всего проходят минимум и становятся более плавными для высокодieleктрических веществ. В некоторых случаях (температура плавления) имеются признаки существования определенных групп соединений со сходным типом кривых. Представление данных зависимости физико-химических характеристик в расчете на единицу массы или на 1 моль вещества изменяет ход зависимости, как например, для теплоемкости (рис. 1), что в целом понятно. Однако, при этом тем не менее происходит изменение характера кривых именно в регионе “магического числа”.

Полученные в настоящей работе данные по энтальпии взаимодействия органических соединений и воды с полиоксометаллатами (рис. 2) хорошо коррелируют с имевшимися ранее результатами [17]. Для соединений, обладающих относительно невысокими значениями ϵ , имеется переход энтальпии через нулевую отметку. Близкие по виду зависимости наблюдали (рис. 2) для разных ПОМ, в том числе кеплератного и торообразного строения, что свидетельствует о наличии общих закономерностей для них. Наблюдаемый вид зависимостей физико-химических характеристик дал основания для дальнейших прогнозов. В частности, ориентируясь на данные рис. 1, можно было предположить, что взаимодействие ПОМ с *N*-метилформамидом и *N*-метилацетамидом, обладающими высокой диэлектрической проницаемостью, должно быть менее энергетически выгодным, чем у воды. Это подтвердилось в ходе экспериментов (рис. 2). По-видимому, для молекул этих веществ, у которых имеются молекулярные группировки, несущие локальные положительные и отрицательные заряды, является более выгодной самоассоциация с образованием связей типа пептидных. При этом следует учесть, что указанные соединения имеют большой дипольный момент, значение которого, вероятно, в области высокодieleктрических соединений оказывает существенное влияние на физико-химические свойства. Для прогноза характеристик взаимодействия различных веществ с ПОМ разного состава и строения могут быть использованы полученные нами на примере метанола данные о взаимоотношении величин энтальпии взаимодействия и предельной сорбируемости (рис. 3). Данные о величине последней отражены в работах [28, 29]. В целом имеется хотя и нелинейная, но прямая корреляция между величиной предельной сорбции веществ на ПОМ и энталь-

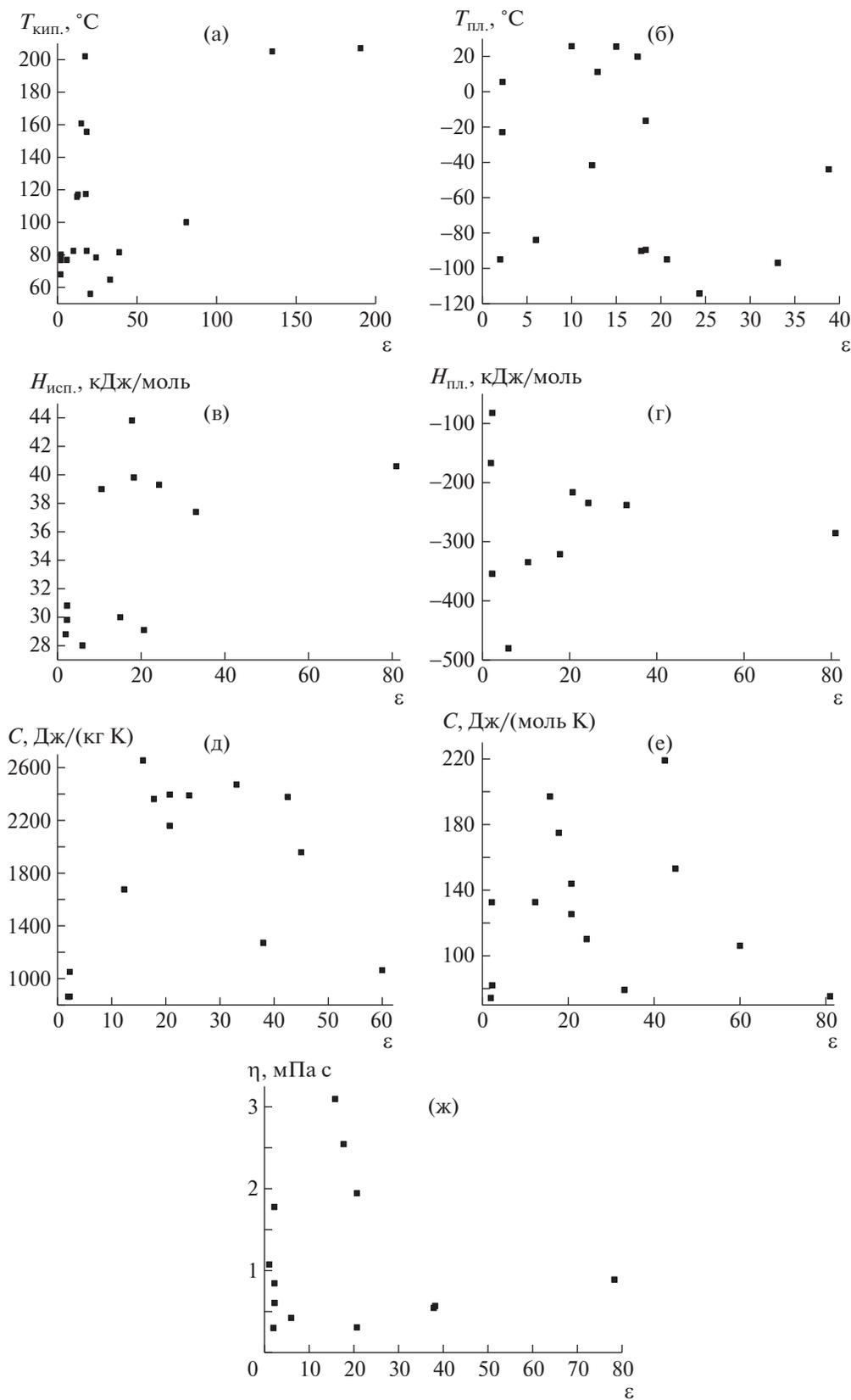


Рис. 1. Зависимости физико-химических свойств от диэлектрической проницаемости: а – температура кипения ($^\circ\text{C}$), б – температура плавления ($^\circ\text{C}$), в – энтальпия испарения (кДж/моль), г – энтальпия плавления (кДж/моль), д – теплоемкость (Дж/(кг К)), е – теплоемкость (Дж/(моль К)), ж – динамическая вязкость (мПа с).

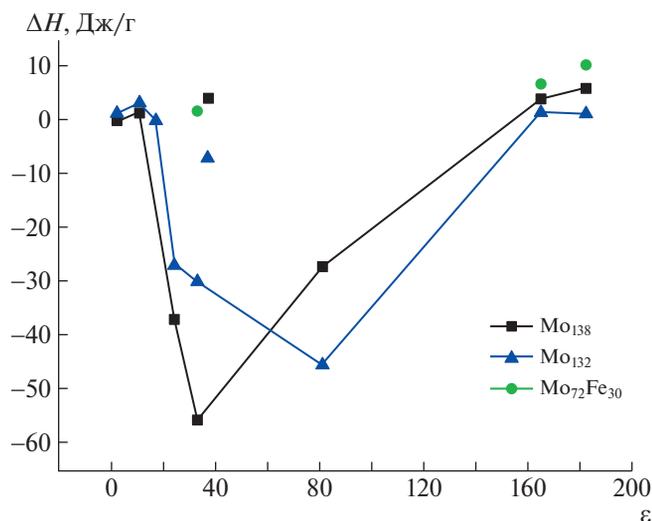


Рис. 2. Энтальпия взаимодействия (Дж/г композиции) ПОМ с веществами в зависимости от их диэлектрической проницаемости. Данные приведены (по возрастанию диэлектрической проницаемости) для тетрахлорметана, *трет*-бутанола, *н*-бутанола, этанола, диметилформамида, воды, *N*-метилацетамида, *N*-метилформамида.

пией их взаимодействия [17]. Это позволяет прогнозировать по результатам измерения тепловых эффектов смещения (энтальпии) [30], формальную сорбируемость на ПОМ соединений, которые не обладают достаточно высоким давлением паров в условиях экспериментов по сорбции из газовой среды. Данный момент может иметь практическое приложение для создания мембранных систем разделения, очистки и анализа жидких продуктов.

Анализ характеристик более широкого круга соединений из базы данных [16] относительно значений ϵ в жидком состоянии также демонстрирует наличие экстремальных зависимостей, сходных между собой для групп веществ, образующих несколько аналогичных кривых (рис. 4). Здесь в рассмотрение включена и энтальпия образования соединений в жидкой форме, величина которой, по-видимому, существенным образом связана собственно с возникновением жидкой фазы получаемых веществ и формированием в ней межмолекулярных связей. Для веществ с низкими значениями ϵ в начальной части графиков наблюдается большое различие физико-химических свойств, которое связано с различием природы веществ, их молекулярной массы и прочих особенностей. Далее происходит более четко различимая дифференциация по группам. В области высокодиэлектрических веществ (в рассмотрение включены и некоторые неорганические соединения [16]) также видна более плавная зависимость свойств, которую мы отмечали ра-

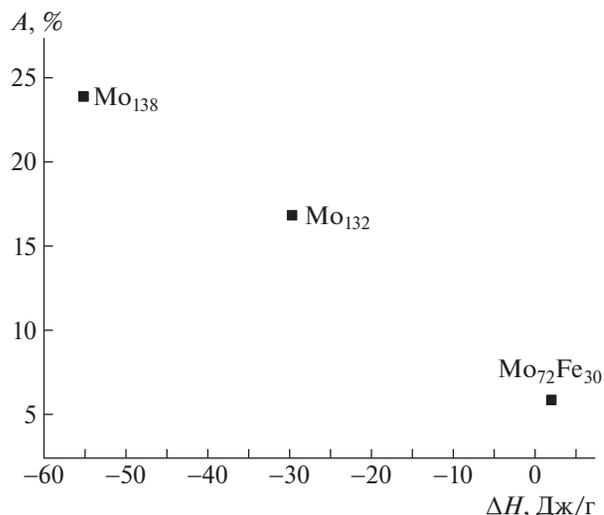


Рис. 3. Связь предельной сорбируемости (мас. %) метанола с энтальпией (Дж/г композиции) его взаимодействия с полиоксометаллатами.

нее. Следует обратить внимание также на наличие максимума поляризуемости, наблюдаемого при рассмотрении широкого круга органических веществ. Такой экстремум имеется именно в области значений ϵ , обозначенной нами выше как “магическое число”. Вид зависимости поляризуемости от ϵ обладает сходством с такими зависимостями для других физико-химических характеристик веществ (рис. 4), связанных с диэлектрической проницаемостью.

На данный момент затруднительно сделать окончательные выводы относительно всех групп соединений, демонстрирующих на зависимостях физико-химических свойств от ϵ сходные по виду кривые, учитывая большое количество разнообразных веществ и необходимость тщательного анализа имеющихся по ним данных. Помимо прочего при таком рассмотрении нужна и критическая оценка имеющихся табличных данных с точки зрения опечаток и других ошибок. Тем не менее, некоторые закономерности обнаружить можно. Если обратиться, например, к зависимости для температуры кипения [16], можно увидеть следующее. Нижняя на графике (рис. 4) ветвь групповой зависимости в области значений ϵ 50–150 образована по возрастанию ϵ цианоацетиленом, циановодородом и фтороводородом. Выше (в области ϵ 25–125) лежит группа точек для этаннитрила, ацетонитрила, гидразина. Близки к этой групповой зависимости данные для метанола (сходны с этаннитрилом), воды (нисходящая часть) и хлорной кислоты. Еще выше (интервал ϵ 2–200) находятся точки, относящиеся к диметилформамиду, диметилацетамиду (ДМАА), фурфуролу (близки к ДММА), а далее – ацетамиду, этанамиду, этиленкарбонату и по нисходящей –

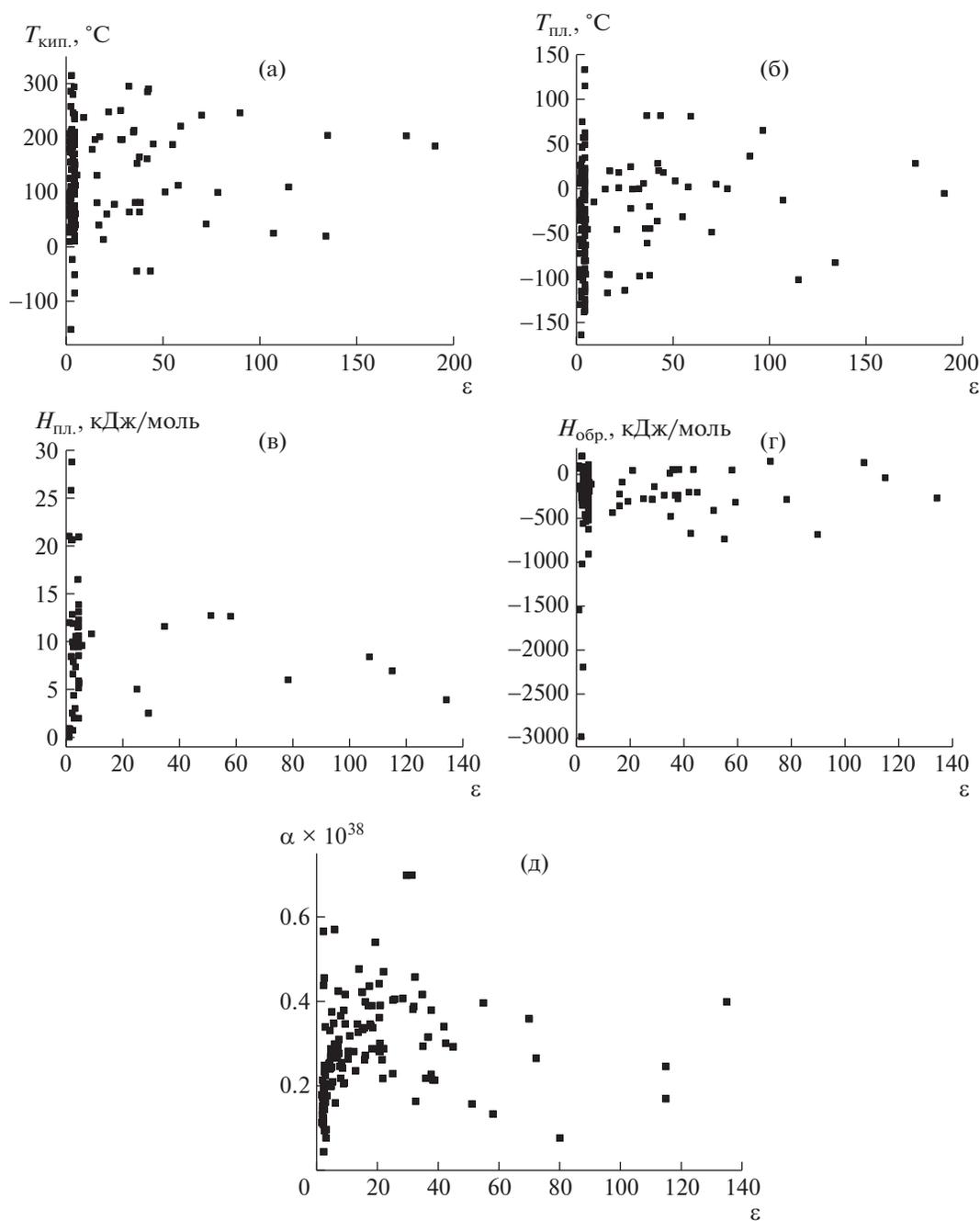


Рис. 4. Зависимости физико-химических свойств большой группы веществ от диэлектрической проницаемости: а – температура кипения ($^\circ\text{C}$), б – температура плавления ($^\circ\text{C}$), в – ΔH энтальпия плавления (кДж/моль), г – ΔH энтальпия образования (кДж/моль), д – поляризуемость ($\text{Кл м}^2/\text{В}$).

этилацетамиду, N-метилацетамиду, N-метилметанамиду. На зависимости энтальпии образования верхняя группа точек в интервале ϵ 20–140 относится, в частности, к бензоилхлориду, а также нитробензолу и этаннитрилу (близки), далее – к ацетонитрилу, цианоацетилену, циановодороду, а замыкают группу нисходящие точки для хлорной кислоты и фтороводорода. Для энтальпии плавления (рис. 4) верхняя группа точек от-

носится соответственно (справа налево) к фтороводороду, хлорной кислоте, циановодороду, а далее следуют гидразин, нитробензол. Похожие ряды точек для групп веществ можно обнаружить и для других свойств, включая зависимость поляризуемости от ϵ . Следует полагать, что в некоторых случаях точки на графиках для отдельных веществ близки к точкам групповых зависимостей из-за совпадения сочетающихся свойств (напри-

мер, метанол и этаннитрил, диметилацетамид и фурфурол). Однако с другой стороны можно видеть, что для определенных групп веществ, таких как азотсодержащие соединения, в частности амиды, или молекул, образующих кислоты, прослеживается групповая зависимость. Проведение более подробного анализа таких зависимостей интересно продолжить в дальнейшем. Стоит отметить, что более плавные, чем в области ϵ 15–17, максимумы на групповых зависимостях можно обнаружить в области ϵ примерно от 60 до 100 (рис. 4). Наличие групповых зависимостей может быть связано с тем, что каждый вид молекулярных фрагментов вносит определенный вклад в аддитивные электрические, механические и другие характеристики веществ, что хорошо прослеживается на примере органических полимеров [31].

Помимо прочего, стоит отметить практическое значение обнаруженного вида зависимости физико-химических свойств и “магического” интервала ϵ 15–17, в частности, для хроматографических процессов. В указанной области наблюдается смена характера зависимости (угла наклона) [17] растворяющей способности веществ по Гильдебранду [32] и Хансену [33], индекса полярности по Снайдеру [34].

Таким образом, установлен общий характер зависимости физико-химических свойств веществ (температура кипения, плавления, энтальпия этих процессов, энтальпия образования соединений, теплоемкость, вязкость) от диэлектрической проницаемости соответствующих жидких сред. В качестве удобной первичной модели для установления закономерностей в указанных зависимостях послужило взаимодействие различных соединений с нанокластерными полиоксометаллатами (ПОМ). Обнаружена область значений диэлектрической проницаемости $\epsilon = 15\text{--}17$, где происходит достаточно резкое изменение характера зависимости физико-химических характеристик от ϵ , своего рода “магическое число”, в принципе совпадающее с максимумом полярности веществ, полученной по уравнениям типа Клаузиуса–Моссотти. В регионе высоких значений ϵ после локального минимума можно отметить наличие более плавных зависимостей физико-химических свойств. Помимо этого, для рассмотренных в работе физико-химических характеристик наблюдаются близкие по виду групповые зависимости от диэлектрической проницаемости. Так, в частности, прослеживается групповая зависимость от диэлектрической проницаемости для температуры кипения и энтальпии образования группы амидных, а также группы веществ, образующих кислоты. При указанном выше плавном изменении физико-химических свойств в области высоких значений ϵ можно тем не менее отметить наличие максимумов, приходящихся на регион диэлектрической проницаемо-

сти от 60 до 100. Полученные в ходе исследований данные могут иметь практическое значение для прогнозирования свойств веществ, разработки методов их разделения и анализа, например, хроматографических. Результаты исследований могут послужить для дальнейшей научной дискуссии и обсуждения рассмотренной в работе проблематики, они указывают на перспективность использованного подхода к рассмотрению взаимосвязи свойств низкомолекулярных соединений.

Исследования выполнены при финансовой поддержке по госзаданию Министерства науки и высшего образования РФ – проект АААА-А20-120061990010-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pope M. T.* Heteropoly and Isopoly Oxometallates. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.
2. *Müller A., Gouzerh P.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 22. P. 7431. <https://doi.org/10.1039/C2CS35169B>
3. *Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999. V. 38. P. 3238. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991102\)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3238::AID-ANIE3238>3.0.CO;2-6)
4. *Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 24. P. 3360. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19981231\)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-J)
5. *Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al.* // Chem. Commun. 1999. № 10. P. 927. <https://doi.org/10.1039/A809856E>
6. *Müller A., Maiti R., Schmidtman M. et al.* // Chem. Commun. 2001. № 20. P. 2126. <https://doi.org/10.1039/B106092A>
7. *Liu T., Diemann E., Müller A.* // J. Chem. Educ. 2007. V. 84. P. 526. <https://doi.org/10.1021/ed084p526>
8. *Mokhtari R., Rezaeifard A., Jafarpour M., Farrokhi A.* // Catalysis Science & Technology. 2018. V. 8. I. 18. P. 4645. <https://doi.org/10.1039/c8cy00603b>
9. *Garazhian Z., Rezaeifard A., Jafarpour M.* // RSC Advances. 2019. V. 9. I. 60. P. 34854. <https://doi.org/10.1039/c9ra06581d>
10. *Menshikov S.Yu., Belozerova K.A., Ostroushko A.A.* // Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials. 2020. V. 12. P. 853. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.853>
11. *Popa A.M., Hu L., Crespy D. et al.* // J. of Membrane Sci. 2011. V. 373. № 1–2. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.015>
12. *Fazylova V., Shevtsev N., Mikhailov S. et al.* // Chemistry – A European Journal. 2020. 26. 25. P. 5685. <https://doi.org/10.1002/chem.201905781>
13. *Grzhegorzhevskii K.V., Shevtsev N.S., Abushaeva A.R. et al.* // Russ Chem Bull. 2020. 69. P. 804. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2836-1>

14. *Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Yu. et al.* // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. V. 12. № 1. P. 81. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112>
15. *Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Danilova I.G., Gette I.F.* *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2019. 10 (3). P. 318. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349>
16. <http://www.chemister.ru/Database/Tables/dielectric.php>.
17. *Grzhegorzhevskii K., Adamova L., Ostroushko A.* // *Dalton Transactions*. V. 50. № 7. P. 2403. (With Electronic Supplementary Material) <https://doi.org/10.1039/D0DT04067C>
18. *Ozerov R.P., Vorobyev A.A.* *Dielectric Properties of Substances (In Physics for Chemists)*. V.C. Elsevier, 2007. Ch. 4. P. 251. <https://doi.org/10.1016/B978-044452830-8/50006-4>
19. *Nikolaev V.F., Ismagilova G.I., Sultanova R.B.* // *Вестн. КГЭУ*. 2010. V. 1. № 4. P. 48. <https://cyberleninka.ru/article/n/contributions-of-intermolecular-interactions-to-normal-boiling-point-of-pure-molecular-liquids>.
20. *Гапунов М.Г.* // *Вестн. Казанского технологического университета*. 2012. V. 15. № 11. P. 74. <https://cyberleninka.ru/article/n/zavisimost-temperature-kipeniya-uglevodorodov-ot-sil-mezhmolekulyarnogo-vzaimodeystviya>.
21. *Николаев В.Ф., Исмагилова Г.И.* // Там же. 2010. № 5. P. 36. <https://cyberleninka.ru/article/n/normalnye-temperature-kipeniya-individualnyh-zhidkostey-vklady-universalnyh-i-spetsificheskikh-vzaimodeystviy>.
22. *Nikolaev V.F., Ismagilova G.I.* // *Physics and Chemistry of Liquids*. 2011. 49 (4). P. 470. <https://doi.org/10.1080/00319101003646561>
23. *Гапунов М.Г.* // *Вестн. Казанского технологического университета*. 2012. V. 15. № 11. P. 74. <https://cyberleninka.ru/article/n/zavisimost-temperature-kipeniya-uglevodorodov-ot-sil-mezhmolekulyarnogo-vzaimodeystviya>.
24. *Гапунов М.Г.* // Там же. 2013. V. 16. № 12. P. 18. <https://cyberleninka.ru/article/n/zavisimost-teploty-ispareniya-uglevodorodov-ot-sil-mezhmolekulyarnogo-vzaimodeystviya>.
25. *Гапунов М.Г., Гапунов В.М.* // Там же. 2014. V. 17. № 3. P. 260. <https://cyberleninka.ru/article/n/zavisimost-plotnosti-zhidkih-uglevodorodov-ot-sil-mezhmolekulyarnogo-v-zaimodeystviya>.
26. *Kirkwood J.K.* // *J. Chem. Phys.* 1936. V. 4. P. 592. <https://doi.org/10.1063/1.1749911>
27. *Kirkwood J.K.* // *Ibid.* 1939. V. 7. P. 911. <https://doi.org/10.1063/1.1750343>
28. *Ostroushko A.A., Adamova L.V., Grzhegorzhevskii K.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. V. 94. № 4. P. 762. <https://doi.org/10.1134/S0036024420040159>
29. *Ostroushko A.A., Adamova L.V., Grzhegorzhevskii K.V. et al.* // *Ibid.* 2020. V. 94. № 12. P. 2622. <https://doi.org/10.1134/S0036024420120237>
30. *Ostroushko A.A., Adamova L.V., Eremina E.V. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 89. № P. 1439. <https://doi.org/10.1134/S0036024415080245>
31. *Лушейкин Г.А., Тюрина С.А.* // *Пластические массы*. 2021. № 7–8. С. 39. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-27-31>
32. *Hildebrand J.H., Scott R.L.* *Solubility of nonelectrolytes*. New York: Dover Publ., 1964. 3rd edn. 488 p.
33. *Snyder L.R.* // *J. Chromatogr. A*. 1974. V. 92. № 2. P. 223. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)85732-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)85732-5)
34. *Hansen C.M.* *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. CRC press, 2007. 544 p.

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК 54-386:[546.732+546.742+546.562]

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТОВ
КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹**© 2022 г. Т. В. Попова^{a,*}, Н. В. Щеглова^b^aГосударственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия^bМарийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

*e-mail: tvorova45@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Спектрофотометрическим методом исследованы реакции образования гетеробиядерных комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с диэтиленetriаминпентауксусной кислотой (dtpa, H₃dtpa) в водных растворах. Установлено влияние pH на формирование координационной сферы гетеробиметаллических комплексных частиц в тройных системах с эквимольным соотношением компонентов. Термодинамическая устойчивость гомо- и гетеробиядерных комплексов оценена математическим моделированием реакций образования комплексных частиц определенной стехиометрии при обработке экспериментальных данных ограниченным логарифмическим методом, адаптированным к конкретным поликомпонентным системам. Численные значения логарифмов констант устойчивости (lg β) гомобиядерных хелатов состава [Me₂dtpa]⁻ равны 24.46 ± 0.1; 25.53 ± 0.1 и 27.03 ± 0.1 для Co(II), Ni(II) и Cu(II) соответственно. Для гетеробиметаллических диэтиленetriаминпентаацетатов состава [CoNi₂dtpa]⁻, [CoCu₂dtpa]⁻, [NiCu₂Hdtpa]⁰ и [NiCu₂dtpa]⁻ значения lg β составили 25.43 ± 0.1; 25.60 ± 0.1; 17.83 ± 0.09 и 27.57 ± 0.1 соответственно.

Ключевые слова: гетеробиметаллические комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II), полиаминополикарбоновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044453722060206

Исследование условий образования и устойчивости комплексных соединений, содержащих гетерометаллические центры, является одним из приоритетных направлений развития современной координационной химии. Сочетание различных центральных атомов металлов в составе таких соединений позволяет проводить целенаправленное регулирование строения веществ и создания на их основе материалов с определенными функциональными свойствами и характеристиками. В настоящее время биметаллические комплексные соединения *d*-элементов составляют основу гетерогенных катализаторов органического синтеза [1], химиотерапевтических препаратов с улучшенными фармакокинетическими и фармакодинамическими свойствами [2], лекарственных средств, обладающих противогрибковой активностью [3]; они являются прекурсорами для получения наноксидов суперпарамагнети-

ков и ферромагнетиков [4–6]. В результате биохимических исследований показано также, что гетероядерные комплексы усиливают каталитическую оксидазную активность в процессе атмосферной фиксации углекислого газа [7] и активируют молекулярный кислород при образовании супероксидных комплексов [8].

Высокая потенциальная дентатность и геометрическая гибкость молекулы диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (dtpa, H₃dtpa), динамическая легкость изменения длин координационных связей при замене одного центрального атома металла другим обеспечивают эффективность применения этой кислоты в качестве лиганда для совместного хелатирования катионов разных металлов. Разнообразие реализованных сочетаний центральных атомов (германий(IV) – медь(II) [9], самарий(III), европий(III), тербий(III) или диспрозий(III) – германий(IV) [10], европий(III) или диспрозий(III) – рутений(II) [11], европий(III), гадолиний(III) или самарий(III) – кадмий(II) [12], оксованадий(IV) – кобальт(II) или ни-

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

кель(II) [13], оксованадий(IV) – титан(III), хром(III) или марганец(II) [14], кобальт(II) – никель(II) [15]) в составе комплексных частиц в гетеробиядерных хелатах определяется многообразием способов координации донорных атомов кислорода и азота молекулы dtpa.

В настоящей работе приведены результаты сравнительного спектрофотометрического исследования реакций образования гетеробиядерных комплексных соединений dtpa с катионами кобальта(II), никеля(II) и меди(II) для определения особенностей хелатирования в тройных системах и для установления состава и устойчивости гетеробиметаллических хелатов в водных растворах. Полученные данные могут служить основой для целенаправленного синтеза и выделения из растворов полимерных металлоорганических соединений с определенными функциональными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре “СФ-2000” (“Спектр”, Россия). Основные характеристики растворов контролировали на рН-метре “Анион-4100” (“Инфраспак-Аналит”, Россия), укомплектованном комбинированным электродом ЭСЛК-01.7. Абсолютная погрешность измерения рН составляла ± 0.01 . Все измерения выполняли на воздухе при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. В работе использовали реактивы квалификации “х.ч.”. Необходимую кислотность растворов создавали 1.0 и 0.1 М растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, приготовленными из реактивов HCl (“СигмаТек”, Россия) и NaOH (“ЛенРеактив”, Россия). Постоянство ионной силы поддерживали 0.1 М раствором хлорида калия, приготовленным из реактива KCl (“Химреактив”, Россия). Исходные 0.1 М растворы хлоридов кобальта(II) и никеля(II), сульфата меди(II), а также диэтилентриаминпентауксусной кислоты получали растворением точных навесок реактивов $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (“Вектон”, Россия) и H_5dtpa (“Acros Organics”, Бельгия) в дистиллированной воде. Растворение H_5dtpa проводили при добавлении гидроксида натрия для получения растворимой тринатриевой соли. Растворы исследуемых двойных и тройных систем получали смешиванием исходных растворов солей металлов и комплексообразующего реагента, в количествах, соответствующих определенному мольному соотношению компонентов, с последующим добавлением кислоты или щелочи для создания необходимой кислотности среды. Формирование комплексных соединений регистрировали по изменению электронных спектров поглощения растворов двойных и тройных систем и по изменению оптической

плотности на характеристических максимумах полос светопоглощения при варьировании состава растворов.

Для расчета количественных характеристик процессов комплексообразования и образующихся гомо- и гетерометаллических комплексных частиц применяли известный ограниченный логарифмический метод [16, 17], основанный на математической обработке экспериментально полученных зависимостей оптической плотности от рН, с адаптацией метода к конкретным поликомпонентным комплексообразующим системам. Для моделирования реакций комплексообразования определенной стехиометрии с доминирующими формами ионизации лиганда в области рН комплексообразования в тройных системах использовали данные для построения диаграммы распределения форм ионизации лиганда в зависимости от рН, а также величины констант устойчивости гомоядерных хелатов, предварительно рассчитанные по результатам аналогичного спектрофотометрического исследования двойных систем.

Моделирование реакций комплексообразования в двойных и тройных системах проводили на основе общей схемы взаимодействия катионов металлов (M) и лиганда:



где x – количество катионов-комплексообразователей в составе комплексного иона, z – количество протонов, отщепляющихся от доминирующей формы ионизации лиганда $\text{H}_y\text{dtpa}^{y-5}$ в области рН комплексообразования.

Численные значения констант равновесия процессов комплексообразования (K_{eq}) и констант устойчивости (β) комплексных частиц рассчитывали по следующим соотношениям:

$$K_{\text{eq}} = \frac{(A_x - A_{\text{min}})(A_{\text{max}} - A_{\text{min}})^x [\text{H}^+]^z}{(A_{\text{max}} - A_x)^x (pA_{\text{max}} - (p-1)A_{\text{min}} - A_x) C_M^x \phi},$$

$$\beta = \prod_i K_{ai},$$

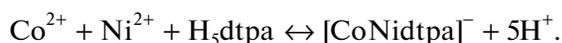
где A_{max} , A_{min} и A_x – максимальное, минимальное и промежуточные значения оптической плотности растворов в области рН комплексообразования, p – кратность избытка лиганда в растворе, ϕ – средняя мольная доля доминирующей в области рН комплексообразования формы ионизации лиганда, C_M – молярная концентрация катионов металлов в растворе, моль л^{-1} , K_{ai} – ступенчатые константы диссоциации лиганда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительное исследование электронных спектров поглощения двойных систем Co(II)-dtpa, Ni(II)-dtpa и Cu(II)-dtpa в видимой области при варьировании компонентного состава и pH растворов позволило подтвердить, что высокая дентатность полиаминополикарбоксилатного комплексообразующего реагента обеспечивает возможность формирования в растворах как моно-, так и бигомоядерных хелатов. В таблице 1 приведены длины волн характеристических максимумов полос светопоглощения растворов хелатов, образующихся в двойных системах в интервалах pH, оптимальных для формирования координационной сферы моно- и бигомоядерных dtpa-комплексонатов. С применением описанного выше расчетного метода были смоделированы реакции комплексообразования и рассчитаны логарифмы констант устойчивости образующихся комплексов, численные значения которых хорошо согласуются с известными литературными данными [18].

Для спектрофотометрического изучения возможности образования в водных растворах гетеробиядерных dtpa-хелатов в тройных системах, содержащих катионы двух разных металлов из набора кобальт(II), никель(II), медь(II) и комплексообразующий реагент в мольном соотношении 1:1:1, проведено сопоставление электронных спектров поглощения растворов тройных систем с соответствующими спектральными характеристиками растворов моно- и бигомоядерных хелатов двойных систем. Установлено, что экспериментальные электронные спектры поглощения растворов тройных систем, представленные на рис. 1, отличаются от рассчитанных по принципу аддитивности оптических характеристик растворов гомоядерных комплексонатов, что и подтверждает формирование в растворах гетеробиметаллических комплексных частиц.

При экспериментальном определении областей pH, оптимальных для существования гетеробиядерных dtpa-комплексонатов, установлены отличия в процессах хелатирования катионов разных металлов при совместном присутствии в растворах. Образование гетеробиметаллического комплекса в тройной системе Co(II) : Ni(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 в растворе при ΔpH 0.2–2.0 сопровождается депротонированием нейтральной молекулы комплексообразующего реагента с выделением в раствор пяти протонов и одновременным хелатированием обоих катионов металлов в соответствии со следующим уравнением:



Образующийся гетеробиядерный dtpa-хелат устойчив в широком интервале pH от 2.3 до 11.5 (рис. 2).

Таблица 1. Длины волн максимумов полос светопоглощения (λ_{max}), оптимальные интервалы pH ($\Delta\text{pH}_{\text{опт}}$) и логарифмы констант устойчивости моно- и бигомоядерных dtpa-комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II)

Состав комплекса	λ_{max} , нм	$\Delta\text{pH}_{\text{опт}}$	$\lg \beta$
[CoH ₂ dtpa] ⁻	515	1.1–3.7	8.17 ± 0.04
[CoHdtpa] ²⁻			17.47 ± 0.09
[Co(dtpa)] ³⁻		4.9–12.0	19.73 ± 0.1
[Co ₂ dtpa] ⁻		3.1–7.7	24.46 ± 0.1
[NiH ₂ dtpa] ⁻	340, 590	1.5–4.5	11.09 ± 0.05
[NiHdtpa] ²⁻			16.69 ± 0.08
[Ni(dtpa)] ³⁻		6.3–12.0	20.78 ± 0.1
[Ni ₂ dtpa] ⁻		3.8–8.0	25.53 ± 0.1
[CuH ₂ dtpa] ⁻	330, 750	1.7–5.0	12.11 ± 0.06
[CuHdtpa] ²⁻			16.24 ± 0.06
[Cu(dtpa)] ³⁻		7.0–10.0	22.14 ± 0.1
[Cu ₂ dtpa] ⁻	330, 750	2.2–7.5	27.03 ± 0.1

В тройной системе Co(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 комплексообразование начинается в сильноокислой среде (ΔpH 0.3–0.7) с формированием протонированного моноядерного хелата меди(II) состава [CuHdtpa]²⁻. С увеличением pH растворов (ΔpH 1.4–3.6) регистрируется повышение оптической плотности растворов, обусловленное одновременным депротонированием [CuHdtpa]²⁻ и внедрением в координационную сферу второго катиона металла с образованием гетеробиядерного комплекса состава [CoCu(dtpa)]⁻, стабильного при pH от 3.7 до 7.4. При переходе в щелочные среды (pH > 7.5) гетеробиметаллический хелат подвергается гидролитическому разложению с выделением в твердую фазу гидроксида меди(II), а в щелочных растворах фиксируется только моноядерный dtpa-хелат кобальта(II).

В растворах тройной системы Ni(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 процессы хелатирования также начинаются уже в сильноокислых средах, однако в интервале pH 0–0.2 сначала происходит образование моно- и дипротонированных моноядерных комплексонатов никеля(II) состава [NiH₂dtpa]⁻ и [NiHdtpa]²⁻, а последующее увеличение pH до 2.7 приводит к формированию в растворе гетеробиметаллических хелатов состава [NiCuHdtpa]⁰ и [NiCu(dtpa)]⁻ (рис. 2), для которых оптимальный интервал pH устойчивого существования в растворе ограничивается значением pH 7.2. При последующем понижении кислотности среды, как и в системе Co(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1, наблюдается нарушение гомогенности системы с выделением в твердую фазу гидроксида меди(II) и обра-

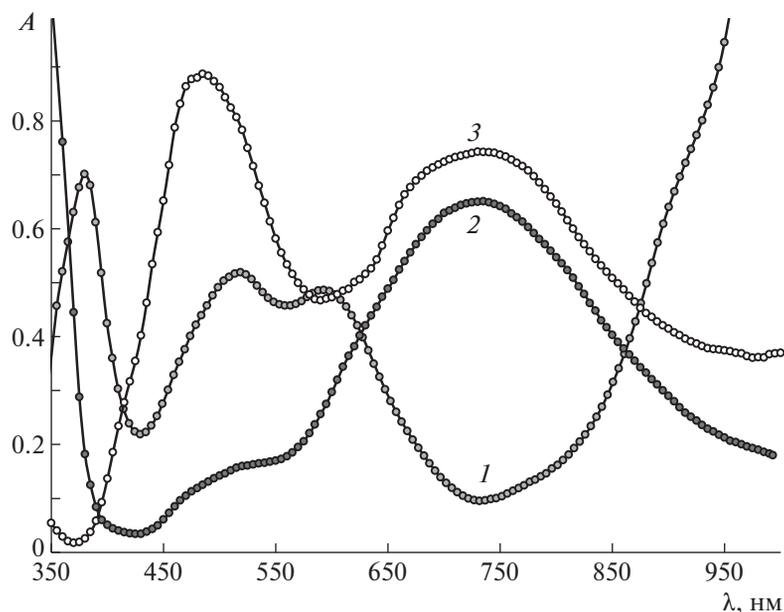


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов гетеробиядерных комплексов: Co(II) : Ni(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 (1), Co(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 (2), Ni(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 (3). $C(\text{Co}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{dtpa}) = 1.0 \times 10^{-2}$ моль л⁻¹, $l = 1$ см, pH = 5.5 (1), 7.0 (2) и 5.1 (3).

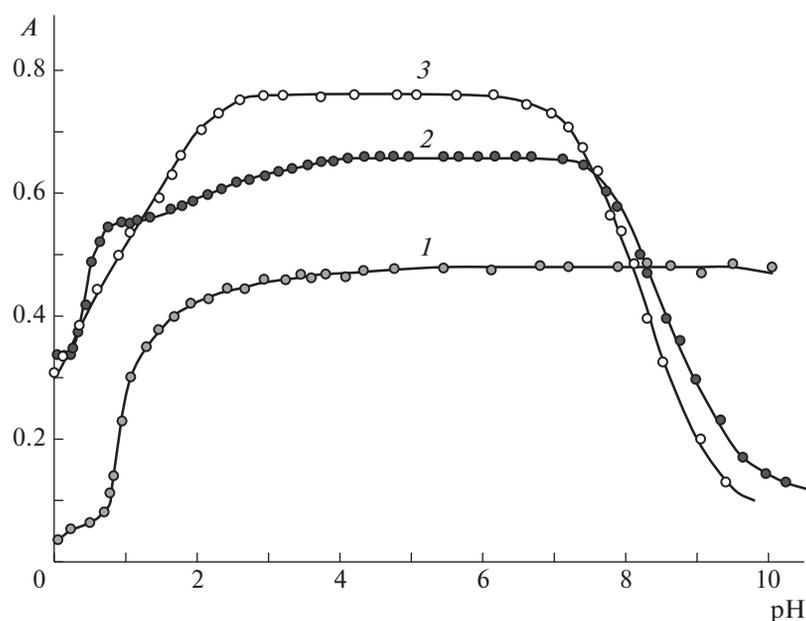


Рис. 2. Зависимости оптической плотности растворов (A) от pH: Co(II) : Ni(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 (1), Co(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 (2), Ni(II) : Cu(II) : dtpa = 1 : 1 : 1 (3). $C(\text{Co}^{2+}) = C(\text{Ni}^{2+}) = C(\text{Cu}^{2+}) = C(\text{dtpa}) = 1.0 \times 10^{-2}$ моль л⁻¹, $l = 1$ см, $\lambda = 580$ (1), 740 (2) и 690 (3) нм.

зованием в растворе моноядерного dtpa-хелата никеля(II). Следовательно, наличие оксофильных катионов меди(II) в составе гетеробиметаллических комплексов, является причиной понижения устойчивости к гидролизу dtpa-хелатов

Ni(II)–Cu(II) и Co(II)–Cu(II) в щелочных растворах.

Мольное соотношение компонентов в гетеробиметаллических комплексах исследованных тройных систем экспериментально подтвержде-

но методом серий насыщения в растворах с оптимальной кислотностью среды. Для расчета количественных характеристик образующихся гетеробиядерных dtpa-комплексов Co(II)–Ni(II), Ni(II)–Cu(II) и Co(II)–Cu(II) применяли те же методы и подходы, что и при математической обработке экспериментальных спектрофотометрических данных для гомобиядерных систем. Для подтверждения достоверности полученных экспериментальных данных все измерения проводили в трехкратной повторности. Полученные значения параллельных измерений использовали для определения доверительного интервала при расчете логарифмов констант устойчивости образующихся в водных растворах моноядерных, гомобиядерных и гетеробиядерных гомолептических dtpa-хелатов. Численные значения логарифмов констант устойчивости гетеробиметаллических диэтилентриаминпентаацетатов состава [CoNi(dtpa)]⁻, [CoCu(dtpa)]⁻, [NiCuH(dtpa)]⁰ и [NiCu(dtpa)]⁻ равны 25.43 ± 0.1; 25.60 ± 0.1; 17.83 ± 0.09 и 27.57 ± 0.1 соответственно. Высокая координирующая способность катионов меди(II) по отношению к аминокарбоксилатному лиганду обеспечивает более значительную величину термодинамической устойчивости гетеробиметаллических хелатов, содержащих этот металлоцентр.

Таким образом, сравнительное спектрофотометрическое исследование реакций образования гетеробиядерных комплексных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой позволило установить отличие в последовательности координации аминокарбоксилатного лиганда двумя разными центральными атомами. Наличие катионов меди(II) в составе гетеробиметаллических dtpa-хелатов одновременно способствует повышению термодинамической устойчивости комплексных гетеробиядерных частиц и понижению их устойчивости к гидролизу в щелочных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Maldonado C.S., De la Rosa J.R., Lucio-Ortiz C.J. et al. In book: Direct synthesis of metal complexes. Elsevier, 2018. P. 369. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811061-4.00010-4>
- Van Niekerk A., Chellan P., Mapolie S.F. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 30. P. 3432. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900375>
- Mashaly M.M., Ismail T.M., El-Maraghy S.B. et al. // J. Coord. Chem. 2004. V. 57. № 13. P. 1099. <https://doi.org/10.1080/00958970412331281881>
- Столяров И.П., Черкашина Н.В., Якушев И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 487. <https://doi.org/10.1134/S003602362004021X>
- Mitsuhashi R., Ueda T., Mikuriya M. // Magnetochemistry. 2019. V. 5. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry5010005>
- Dey A., Tripathi S., Shanmugam M. et al. In book: Organometallic Magnets. Springer Nature Switzerland AG, 2019. P. 77. https://doi.org/10.1007/3418_2018_9
- Das A., Goswami S., Sen R. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 9. P. 5787. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00121>
- Wind M.-L., Hoof S., Braun-Cula B. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 10. P. 6866. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00279>
- Сергиенко В.С., Александров Г.Г., Сейфуллина И.И. и др. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 876. <https://doi.org/10.1134/1.1803307>
- Rusakova N., Smola S., Martsinko E. et al. // J. Fluoresc. 2008. V. 18. № 2. P. 247. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0224-y>
- Dehaen G., Verwilt P., Eliseeva S.V. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 20. P. 10005. <https://doi.org/10.1021/ic200726t>
- Liu Q., Wan F., Qiu L.X. et al. // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 27013. <https://doi.org/10.1039/c4ra02953d>
- Щеглова Н.В., Попова Т.В., Ярошевская Х.М. // Вестн. технол. унив. 2014. Т. 17. № 14. С. 127. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3329.8642>
- Попова Т.В., Щеглова Н.В., Киселева В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 8. С. 1857. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1084-2>
- Dhaliwal G.S. // IJSR. 2016. V. 5. № 5. P. 1390.
- Роскотти Ф., Роскотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 410 с.
- Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 359 с.
- Anderegg G., Arnaud-Neu F., Delgado R. et al. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 8. P. 1445. <https://doi.org/10.1351/pac200577081445>

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК 544.654.2

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ
ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ¹**© 2022 г. Р. Ф. Шеханов^{a,*}, С. Н. Гридчин^a, А. В. Балмасов^a^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: ruslanfelix@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.10.2021 г.

После доработки 12.10.2021 г.

Принята к публикации 12.10.2021 г.

Исследованы кинетические закономерности электрохимического осаждения сплавов Zn-Ni из оксалатно-аммонийных электролитов. Измерены значения pH_s приэлектродного слоя в процессе электролиза. Рассчитаны парциальные поляризационные кривые электроосаждения цинка, никеля и выделения водорода. Предложен вероятный механизм электроосаждения никеля и цинка из оксалатно-аммонийных электролитов.

Ключевые слова: электролитические сплавы цинк-никель, поляризационные исследования, защитные покрытия, механизм электроосаждения

DOI: 10.31857/S0044453722060255

Электроосаждение сплавов металлов является одним из эффективных методов улучшения качества гальванических покрытий. Электролитические сплавы цинка с одним или несколькими металлами имеют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с нелегированными покрытиями [1]. Вместе с этим процесс электроосаждения сплавов является более сложным и требует решения комплекса теоретических и технологических задач, обеспечивающих получение необходимого химического и фазового составов покрытий. Известные [2, 3] сульфатные электролиты для осаждения сплавов цинка имеют низкую рассеивающую способность, а получаемые покрытия часто не обеспечивают необходимые функциональные свойства.

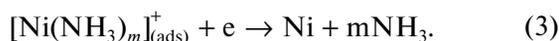
Перспективным направлением при разработке новых составов растворов для электроосаждения металлов и сплавов является использование соединений, образующих растворимые комплексы с ионами осаждаемых металлов [4–17]. Одним из эффективных комплексообразующих компонентов электролита, в частности, является оксалат аммония, характеризующийся также возможностью разложения образуемых комплексов в сточных водах. Ранее нами [18–23] была продемонстрирована эффективность применения этого соединения при электроосаждении защитных покрытий цинксодержащими сплавами. Исполь-

зование соответствующих комплексных электролитов позволяет стабилизировать состав растворов, выполнить основное условие для электроосаждения сплавов — равенство электродных потенциалов осаждения компонентов сплава и добиться необходимого химического и фазового состава покрытий. Однако подбор компонентов электролитов производят зачастую эмпирическим путем без учета сложного ионного состава таких растворов. Поэтому установление закономерностей соосаждения компонентов сплавов из электролитов на основе солей щавелевой кислоты с учетом ионных равновесий, устанавливающихся в растворах, имеет важное значение для разработки новых составов низкоконцентрированных комплексных электролитов и способствует развитию новых технологий нанесения гальванических покрытий.

В литературе [24] показано, что при преобладании в аммиачном электролите высококоординированных комплексных частиц, таких как $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, на катоде разряжаются низкокоординированные комплексы $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ и $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$, поскольку энергия, требующаяся для разряда низкокоординированных комплексов меньше, чем для высококоординированных. Точно так же в оксалатном растворе преобладает комплекс $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, а разряжаются $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)$ и простые ионы цинка Zn^{2+} . В щелочном цинкатном растворе преобладает комплекс $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, но разря-

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

жаются $Zn(OH)^+$ и $Zn(OH)_2$. В работе [25] установлено, что при электровосстановлении ионов никеля (II) в системе $Ni^{2+}-C_2O_4^{2-}$ комплекс $Ni(C_2O_4)_2^{2-}$ во всех случаях не принимает участия в электродном процессе. Исследователями [26] предложен следующий механизм разряда никеля из аммиачных комплексов:



Вероятно, что при низких концентрациях никеля лимитирующей стадией будет реакция (3), а при высоких – реакция (2).

В литературе отсутствует информация о механизме электроосаждения сплавов цинка с металлами подгруппы железа из электролитов, содержащих одновременно аммиачные и оксалатные комплексы металлов. Поэтому в настоящей работе выполнено исследование процессов катодного осаждения сплавов Zn–Ni из оксалатно-аммонийных электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы электролитов готовили из реактивов квалификации “ч.д.а.” на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника питания MPS-3005L-3 Matrix. В качестве катодов использовали образцы из стали 08кп. Подготовка образцов включала обезжиривание в растворе, содержащем 20 г/л $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, 20 г/л $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, 3 г/л синтанола ДС-10, при температуре 60–65°C (15 мин) и травление в 10% растворе HCl с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом соответственно согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88. Процесс осаждения проводили при температуре 20–60°C и катодных плотностях тока 0.5–5.0 А/дм². Толщина покрытий составляла 6 мкм. Исследование кинетики электрохимического осаждения Zn–Ni сплавов проводили путем снятия катодных поляризационных кривых из оксалатно-аммонийных электролитов. Потенциодинамические кривые снимали с использованием потенциостата Р-30J “Элинс” со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный

хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно стандартного водородного электрода (С.В.Э.). Выход по току рассчитывали по методике [3]. Парциальные поляризационные кривые были построены на основании результатов количественного анализа элементного состава покрытий методом рентгеновского дисперсионного микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH с учетом выхода по току осаждаемых металлов в каждой точке парциальной кривой. Для измерения рН и рН_s использовали иономер лабораторный И-160МП. Измерение рН_s приэлектродного слоя в ходе электролиза проводилось методом зондирования рН приэлектродного слоя с помощью стеклянного электрода с обтягивающей его никелевой сеткой (исследуемым электродом) согласно методике [27]. Данные по величинам рН_s и элементному составу покрытий были получены при гальваностатическом режиме поляризации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существенным недостатком традиционных сульфатно-хлоридных электролитов для электроосаждения сплавов цинк-никель является узкий интервал рабочих значений рН растворов. Применение комплексных электролитов позволяет сохранить их стабильность при изменении кислотности. Результаты расчетов ионных равновесий в системе $Zn^{2+}-Ni^{2+}-SO_4^{2-}-C_2O_4^{2-}-NH_3$ [18, 19] свидетельствуют о том, что при совместном присутствии ионов цинка и никеля в интервале значений рН от 3.5 до 8.0 основную долю частиц в растворе составляют оксалатные комплексы осаждаемых металлов (рис. 1), обеспечивающие высокую стабильность электролита. При увеличении рН более 8 равновесные концентрации оксалатных комплексов резко снижаются, при этом также быстро возрастает доля аммиакатных комплексов цинка и никеля.

Для оценки влияния содержания ионов металлов на закономерности их разряда из оксалатно-аммонийных электролитов были проведены эксперименты по электроосаждению сплавов цинк-никель с различным соотношением концентраций компонентов. Осаждение цинк-никелевых сплавов из оксалатно-аммонийных электролитов происходит в области между потенциалами осаждения никеля и цинка (рис. 2). Результаты исследований, проведенных ранее [20, 21] методом циклической вольтамперометрии, также свидетельствуют о том, что наименьшая катодная поляризация, преимущественно диффузионного характера, наблюдается при осаждении цинка, а наибольшая – для никеля. При соотношении

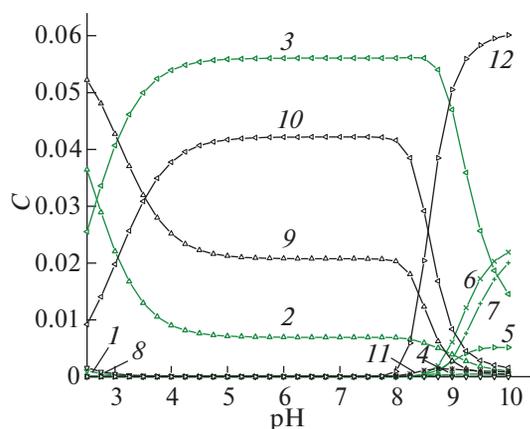


Рис. 1. Диаграмма распределения никеля и цинка в электролите, содержащем 0.704 моль/л оксалата аммония, 0.063 моль/л сульфата никеля и 0.063 моль/л сульфата цинка: 1 – NiC_2O_4 , 2 – $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, 3 – $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, 4 – $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, 5 – $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, 6 – $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, 7 – $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, 8 – ZnC_2O_4 , 9 – $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, 10 – $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$, 11 – $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, 12 – $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, C – равновесная концентрация.

концентраций $\text{NiSO}_4 : \text{ZnSO}_4 = 1 : 2$ выход по току сплава имеет относительно высокие значения (98% при $j = 1 \text{ А/дм}^2$). На основании результатов элементного анализа покрытий были построены частные поляризационные кривые выделения цинка, никеля и водорода (рис. 3), свидетельствующие о том, что скорость осаждения цинка в рабочем интервале плотностей тока в несколько раз превышает скорости осаждения никеля и выделения водорода. При равных концентрациях сульфатов цинка и никеля в растворе (электролит № 2) выход по току цинк-никелевого сплава несколько снижается по сравнению с электролитом № 1 (74% при $j = 1 \text{ А/дм}^2$), скорость осаждения цинка также снижается и при высоких потенциалах становится равной скорости выделения водорода. При увеличении содержания никеля в электролите выход по току цинк-никелевого сплава снижается относительно других исследуемых электролитов (71% при $j = 1 \text{ А/дм}^2$), скорость осаждения цинка также снижается и при высоких потенциалах скорость выделения водорода превышает скорость осаждения цинка.

При исследовании процесса осаждения сплавов Zn-Ni из оксалатно-аммонийных электролитов было установлено, что после включения тока в течение нескольких секунд электролиза pH_s прикатодного слоя резко увеличивается (рис. 4). Рост pH_s приэлектродного слоя связан с протеканием параллельной реакции выделения водорода, имеющей место при катодном осаждении

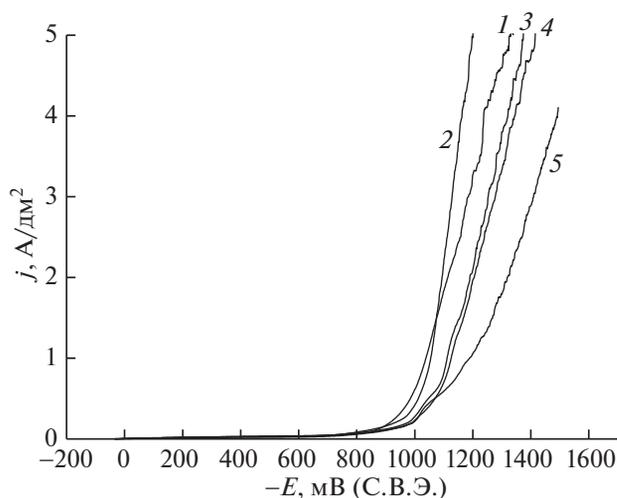


Рис. 2. Суммарные поляризационные кривые катодного осаждения никеля (1), сплавов никеля и цинка (2–4), цинка (5) при 50°C из растворов оксалата аммония (0.704 моль/л), содержащих: 1 – 0.063 моль/л NiSO_4 , 2 – 0.084 моль/л NiSO_4 и 0.042 моль/л ZnSO_4 , 3 – 0.042 моль/л NiSO_4 и 0.084 моль/л ZnSO_4 , 4 – 0.063 моль/л NiSO_4 и 0.063 моль/л ZnSO_4 , 5 – 0.063 моль/л ZnSO_4 .

электроотрицательных металлов. При этом равновесные составы частиц в объеме электролита (при pH 6.1–6.5) и в приэлектродном слое (при pH_s 9.0–9.4) существенно различаются (рис. 1).

При $\text{pH} < 8$ поведение системы $\text{Zn}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-} - \text{NH}_3$ определяется главным образом процессами образования оксалатных бис- и трис-комплексов цинка и никеля(II). В более щелочной области происходит разрушение указанных комплексов, и оксалат-ионы замещаются молекулами аммиака. Изменение состава комплексов, доминирующих в приэлектродном слое, может оказывать большое влияние на скорость восстановления компонентов сплавов.

Для выяснения механизма процесса электроосаждения металлов из оксалатно-аммонийных электролитов парциальные поляризационные кривые для процесса разряда ионов никеля перестраивали в полулогарифмических координатах (рис. 5). Для цинка перестроение в полулогарифмические координаты не производили, так как в этом случае существенный вклад в торможение процесса вносит стадия транспорта ионов металла. Было установлено, что при увеличении содержания никеля в растворе имеет место уменьшение тафельской постоянной b с 0.19 до 0.13 В, свидетельствующее об облегчении процесса разряда ионов никеля. В таком случае их разряд протекает ступенчато в две одноэлектронные стадии. Совокупность полученных в настоящей работе

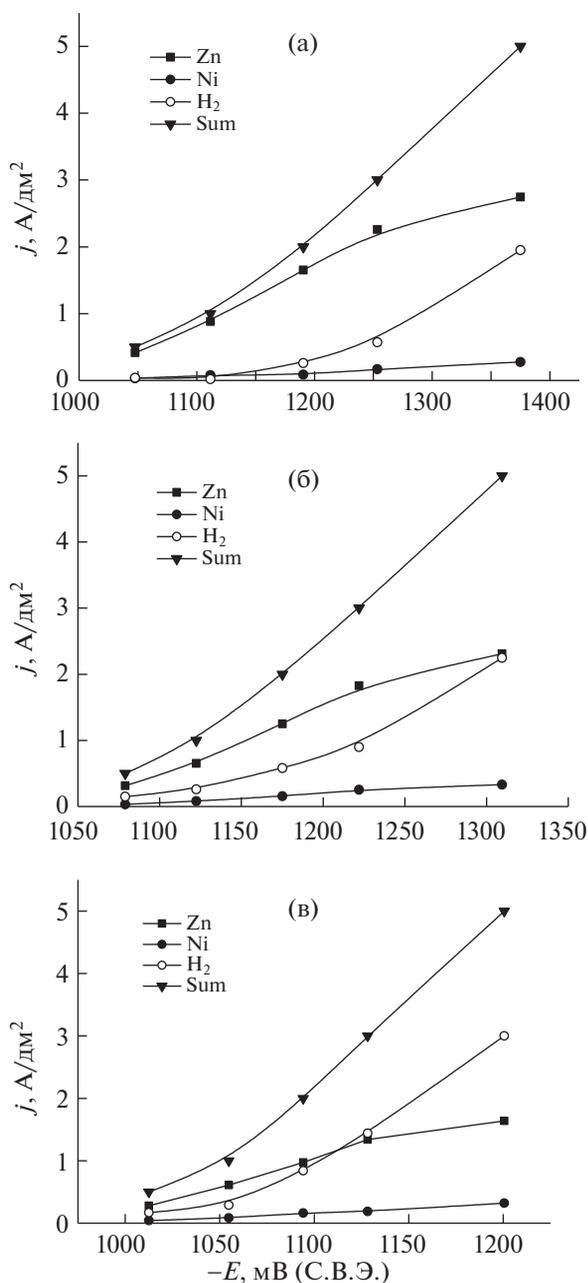


Рис. 3. Парциальные кривые осаждения цинка, никеля и выделения водорода из растворов оксалата аммония (0.704 моль/л), содержащих 0.042 моль/л $NiSO_4$ и 0.084 моль/л $ZnSO_4$ (а), 0.063 моль/л $NiSO_4$ и 0.063 моль/л $ZnSO_4$ (б), 0.084 моль/л $NiSO_4$ и 0.042 моль/л $ZnSO_4$ (в).

данных и результатов работ [18, 19] позволяет предложить следующий наиболее вероятный механизм электроосаждения никеля и цинка из оксалатно-аммонийных электролитов:

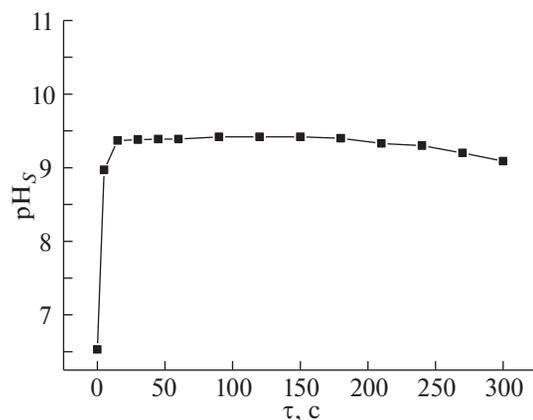
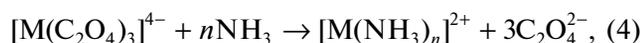
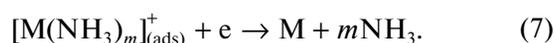
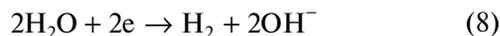


Рис. 4. Изменение pH_s прикатодного слоя в ходе электролиза ($j = 1 A/dm^2$ и $t = 20^\circ C$) в электролите, содержащем 0.704 моль/л оксалата аммония, 0.063 моль/л сульфата никеля и 0.063 моль/л сульфата цинка, τ – время электролиза.



За счет подщелачивания водного раствора электролита по электрохимической реакции:



наблюдается переход комплексных ионов металла из оксалатной формы в аммиакатную, прежде всего в прикатодном слое, после чего происходит присоединение первого электрона к аммиачному комплексу металла с одновременным уменьшением числа аддендов. Далее происходит разряд адсорбированного комплекса и восстановление металла.

Ранее [18, 19] методом рентгенодифракционного анализа в составе покрытий сплавами цинк-никель, полученных из оксалатно-аммонийных электролитов, было обнаружено присутствие интерметаллических соединений $NiZn$ и Ni_5Zn_{21} . В частности, в составе покрытий $Zn-Ni$, полученных на медных образцах из оксалатно-аммонийных электролитов № 2 и № 3, рентгенографически установлено присутствие гомогенной фазы интерметаллического соединения Ni_5Zn_{21} . Образование интерметаллических соединений $NiZn$ и Ni_5Zn_{21} обеспечивает высокую коррозионную стойкость покрытий, осажденных из оксалатно-аммонийных электролитов.

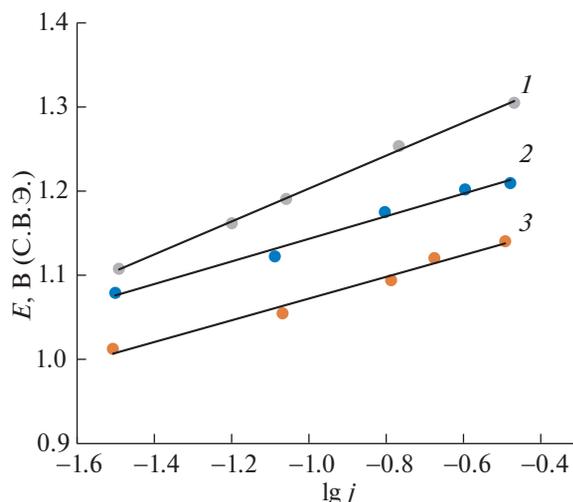


Рис. 5. Парциальные поляризационные кривые электроосаждения никеля из электролитов, содержащих оксалат аммония (0.704 моль/л), 0.042 моль/л NiSO_4 и 0.084 моль/л ZnSO_4 (1), 0.063 моль/л NiSO_4 и 0.063 моль/л ZnSO_4 (2), 0.084 моль/л NiSO_4 и 0.042 моль/л ZnSO_4 (3).

Исследование выполнено в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. 252 с.
2. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1991. С. 156.
3. Бахчисарайцян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия, 1990. 304 с.
4. Винокуров Е.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 543.
5. Винокуров Е.Г., Бондарь В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 33.
6. Hammami O., Dhouibi L., Bercot P., Rezrazi E.A. // Can. J. Chem. Eng. 2013. V. 91. P. 19.
7. Ortiz-Aparicio J.L., Meas Y., Trejo G., Ortega R. et al. // J. Appl. Electrochem. 2011. V. 41. P. 669.
8. Kahoul A., Azizi F., Bouaoud M. // Trans. IMF. 2017. V. 95. N. 2. P. 106.
9. Kamel M.M., Anwer Z.M., Abdel-Salam I.T., Ibrahim I.S. // Trans. IMF. 2010 V. 88. № 4. P. 191.
10. Karimzadeh A., Aliofkhaezrai M., Walsh F.C. // Surf. Coat. Technol. 2019. V. 372. P. 463.
11. Соцкая Н.В., Сапронова Л.В., Долгих О.В. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 12. С. 1271.
12. Vidu R., Perez-Page M., Quach D.V. et al. // Electroanalysis. 2015. V. 27. P. 2845.
13. Ченцова Е.В., Почкина С.Ю., Соловьева Н.Д., Лопухова М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 4. С. 128.
14. Bengoa L.N., Pary P., Conconi M.S., Egli W.A. // Electrochim. Acta. 2017. V. 256. P. 211.
15. Jovic B.M., Lanjevac U., Krstaji N.V., Jovic V.D. // Ibid. 2013. V. 114. P. 813.
16. Laspjevac U., Jovic B.M., Jovic V.D. // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. № 5. P. D310.
17. Красиков А.В., Красиков В.Л. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 5. С. 735.
18. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 4. С. 408.
19. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Румянцева К.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2015. Т. 58. № 11. С. 54.
20. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. // Электронная обработка материалов. 2020. Т. 56. № 2. С. 9.
21. Камышева К.А., Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 7. С. 1272.
22. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 316.
23. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Мокрецов Н.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 10. С. 72.
24. Стромберг А.Г. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 8. С. 1704.
25. Турьян Я.И. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 12. С. 1589.
26. Grujicic D., Pesic B. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 2678.
27. Бенсон В.В., Китаев И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39. № 1–2. С. 36.

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК 544.55,544.552

**ПОЛУЧЕНИЕ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО
ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ¹**

© 2022 г. Е. В. Суслова^{a,*}, Е. А. Архипова^a, Д. О. Московских^b, С. В. Максимов^a,
О. Я. Исайкина^a, Т. М. Иванова^c, С. В. Савилов^{a,c}

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

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049, Москва, Россия

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119071, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

Малослойные графитовые фрагменты (МГФ), содержащие 8–10 графеновых слоев, обработаны при температурах 600–1800°C и давлениях 10–50 МПа методом искрового плазменного спекания. Установлено, что при температуре 600°C порошки МГФ не консолидировались; спекание с образованием таблеток происходило при 1200–1800°C. Показано, что с увеличением как температуры, так и давления спекания графитовая структура совершенствовалась, количество углеродных слоев возрастало до 15–20; все спеченные образцы мезопористые.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, углеродные наноструктуры, малослойные графитовые фрагменты, 3D-каркасы

DOI: 10.31857/S0044453722060267

Метод искрового плазменного спекания (ИПС), заключающийся в электростимулированном спекании при одновременном воздействии высоких температуры и давления, как правило, не приводит к укрупнению зерен, а во многих случаях позволяет получать материалы со значениями плотностей, близкими к теоретически рассчитанным. Метод описан для получения плотных консолидированных образцов металлов, интерметаллидов, оксидов, композитов и др. [1].

ИП-спеканием получены консолидированные без связующего образцы углеродных нанотрубок (УНТ) [2, 3], окисленных УНТ [3] фуллеренов [4, 5], графена [6], углеродных нановолокон [7], малослойных графитовых фрагментов (МГФ) [8–10] и др. Полученные консолидаты МГФ [9], УНТ или композитов УНТ-МГФ [10] не разрушаются даже после окисления парами азотной кислоты в газовой фазе. При ИП-спекании оксида графена при невысоких температурах 200–400°C и давлении 50 МПа получены 3D-пористые биосовместимые материалы [6]. Их плотность возрастала с

увеличением температуры обработки до 1.45 г см⁻³ за счет формирования между графеновыми листами новых С–С-связей и одновременным элиминированием кислорода и восстановлением оксида графена до графена [6]. Спекание без давления при 1100–1500°C электрохимически эксфолированного графита также приводит к эффективному удалению кислород-содержащих групп без изменения морфологии частиц. Полученный материал был использован в качестве электродов устройств накопления и хранения энергии [11]. При экстремальном увеличении температуры и давления ИПС (1850°C, 80 МПа) массивы из 10–30 графеновых пластин спекались с формированием монолитных образцов [12]. Однако подводимой внешней энергии ИПС оказалось недостаточно, чтобы графитовые плоскости повреждались и заламывались под углом 90°. При ИП-спекании МГФ возможно образование монолитов [8] или фазовое превращение МГФ с образованием луковичных углеродных структур [9].

Цель настоящей работы – получение нераспадающихся консолидированных методом ИПС образцов МГФ и исследование их свойств, выявление корреляций между условиями ИПС и ха-

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

Таблица 1. Обозначения и условия получения образцов

Образец	Условия ИПС	
	T , °C	P , МПа
МГФ	–	–
МГФ_600_10	600	10
МГФ_600_30	600	30
МГФ_1200_10	1200	10
МГФ_1200_30	1200	30
МГФ_1800_10	1800	10
МГФ_1800_30	1800	30
МГФ_1800_50	1800	50

рактическими консолидатов, уточнение условий ИПС, при которых происходят фазовые переходы аллотропных модификаций углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Частицы МГФ синтезировали пиролизическим разложением гексана (“х.ч.”, “Реахим”) при 900°C в присутствии темплата MgO ($S_{\text{ВЕТ}} = 140 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) в кварцевой трубе диаметром 500 мм в потоке 1000 мл мин⁻¹ азота (99.999 %, ООО “Логика”) в течение 30 мин [13]. Темплат MgO удаляли кипячением препаратов в соляной кислоте в течение 8 ч с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод. Полученные образцы сушили 24 ч при 120°C. Отсутствие MgO в составе МГФ подтверждено гравиметрически.

Спекание осуществляли в ИПС установке Labox-625 (Sinterland, Japan) в течение 5 мин при 600–1800°C и аксиальном давлении 10–50 МПа со скоростью нагрева 100 К мин⁻¹. Спекание проводили в листах граффлекса толщиной 0.5 мм, который потом отслаивали с поверхности образцов. Диаметр спеченных объемных образцов (таблеток) составил 15 мм. Спеченные образцы обозначены МГФ_Т_Р, где Т и Р – это температура и давление обработки (табл. 1). При 600°C консолидаты получить не удалось: таблетки рассыпались после ИПС. Образцы МГФ_1200_Р и МГФ_1800_Р были получены в виде твердых таблеток.

Морфологию УНМ исследовали с использованием просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) на приборе “JEOL 2100F/Cs” (“JEOL Ltd.”, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре LabRamHR800 UV (“HoribaJo-

binYvon”, Япония) с дифракционной решеткой 500 шт/мм. Для возбуждения спектров применяли излучение ионного аргонового лазера (514.53 нм), мощность излучения на образце ~5–7 мВт. Облучение образцов и сбор рассеянного излучения осуществляли с помощью присоединенного к спектрометру оптического микроскопа Olympus BX41 через линзу с фокусным расстоянием 40 мм. Для каждого образца КР-спектры получали в трех точках и усредняли.

Значения удельной площади поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-1C/QMS (Quantachrome Inc., США). Перед измерениями все образцы дегазировали в вакууме в течение 3 ч при 300°C. Распределение пор по размерам рассчитывали с использованием модели ВЖН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частицы МГФ, согласно данным ПЭМ, повторяли форму MgO темплата (рис. 1а) и содержали в среднем 8–10 графеновых листов, сложенных в стопку (рис. 1б). При температуре обработки 600°C в морфологии образцов не наблюдалось каких-либо существенных изменений (рис. 1в–1з). При 1200°C и 10 МПа края углеродных листов частиц МГФ изгибались, появлялись фрагменты с меньшим количеством слоев (рис. 1ж, з), а при увеличении давления до 30 МПа количество углеродных слоев увеличивалось до 15–20, слои становились менее дефектными (рис. 1и, 1к). Образцы МГФ_1800_Р характеризовались существенным увеличением толщины частиц МГФ с одновременным выравниванием углеродных слоев (рис. 1л–1р).

КР-спектры углерода, как правило, содержат D , G и $2D$ линии при 1355–1360, 1581 и 2700 см⁻¹. Линии D и G соответствуют радиальной дыхательной моде A_{1g} и валентным колебаниям E_{2g} ароматического кольца C_6 [14]. Линия $2D$ является обертоном D -линии. В КР-спектрах МГФ и МГФ после ИПС при 600, 1200°C G -линия смещена, а ее максимум приходится на 1600–1610 см⁻¹ (рис. 2), что характерно при разупорядочении графитовой структуры, а также для частиц маленького размера [14]. Соотношение интегральных интенсивностей D - и G -линий I_D/I_G уменьшается при уменьшении дефектности углеродных материалов и при уменьшении sp^3 -гибридизованных концевых атомов углерода. Для всех спеченных образцов соотношение I_D/I_G меньше, чем для исходных МГФ (рис. 2). Наиболее заметно значение I_D/I_G понижается для образцов МГФ_1800_Р, что связано с существенным увеличением температуры обработки. Также появляются высокоинтенсивные $2D$ -линии и обертоны $D + G$, характерные для фазы графита. Таким

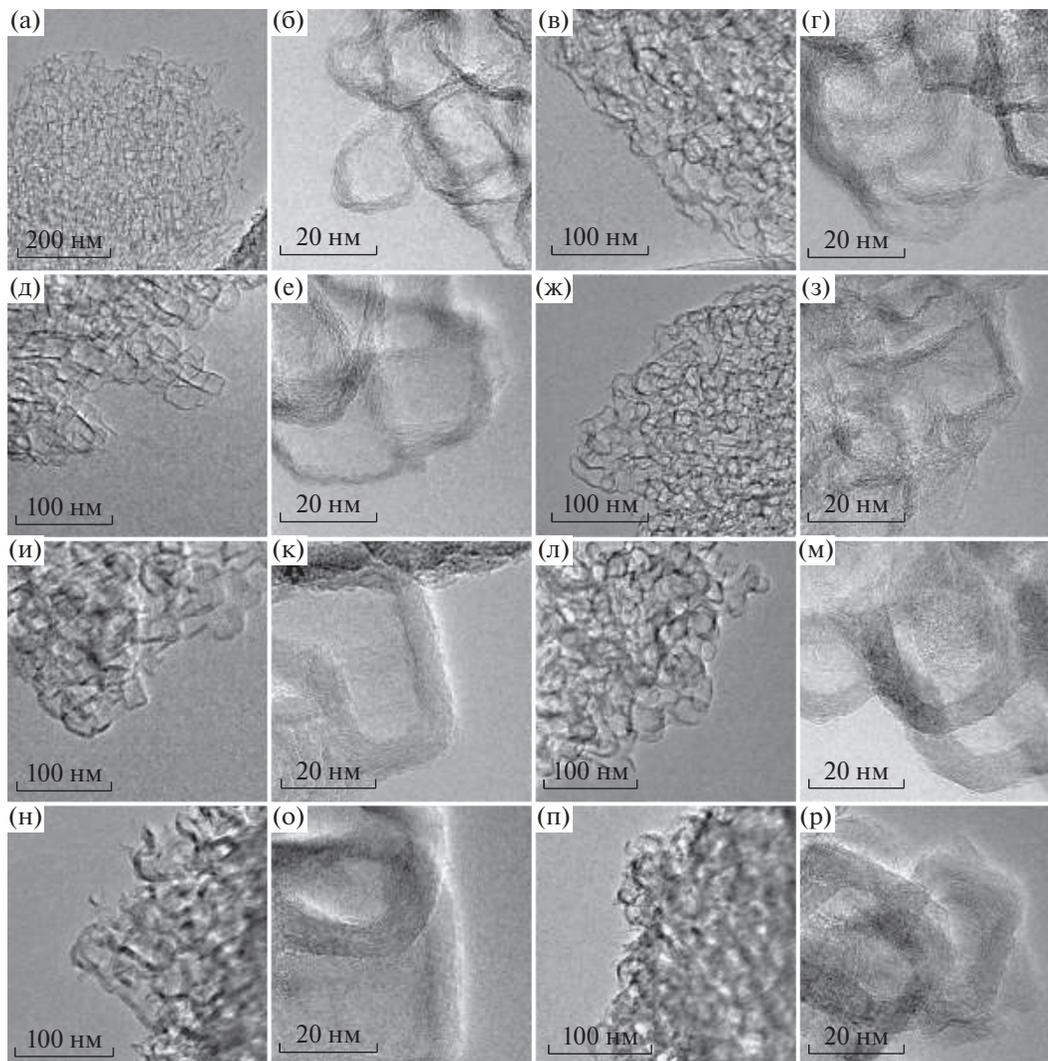


Рис. 1. Изображения ПЭМ исходных МГФ (а, б), и МГФ после ИП-спекания при 600°C и 10 МПа (в, г), 600°C и 30 МПа (д, е), 1200°C и 10 МПа (ж, з), 1200°C и 30 МПа (и, к), 1800°C и 10 МПа (л, м), 1800°C и 30 МПа (н, о), 1800°C и 50 МПа (п, р).

образом, при повышении температуры ИПС происходило “залечивание” дефектов и совершенствование графитовой структуры, что ранее было показано в случае ИП-спекания УНТ [2, 15–17].

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции азота при 77 К. Они относятся к IV типу и имеют гистерезис типа H3 по классификации ИЮПАК, что свидетельствует о мезопористости. Значения удельной площади поверхности $S_{БЭТ}$ уменьшаются с увеличением температуры спекания (табл. 2). Влияние давления на $S_{БЭТ}$ ощутимо заметно лишь для образцов МГФ_1800_P: с увеличением P значения $S_{БЭТ}$ уменьшаются быстрее, чем с увеличением температуры.

Распределение пор по размерам, согласно модели ВJН [18], представлено на рис. 4. Общий объем и средний размер пор уменьшаются с уве-

личением как температуры, так и давления ИПС (табл. 2). Для образцов МГФ и МГФ_600_P в распределении пор наблюдаются два максимума при 49 и 117 Å, которые при повышении температуры до 1200–1800°C превращаются в один при ~40 Å (рис. 4). Благодаря мезопористости и высоким значениям $S_{БЭТ}$ ИП-спекенные материалы могут быть подходящими в качестве адсорбентов [8], катализаторов [19] или их носителей и электродов устройств накопления и хранения энергии [11].

Консолидация происходит за счет уплотнения частиц и возникновения перешейков между ними и связана с процессами, происходящими на поверхности частиц. В случае спекания однофазной системы при постоянной температуре можно выделить не менее шести одновременно протекающих процессов: поверхностная, объемная и зер-

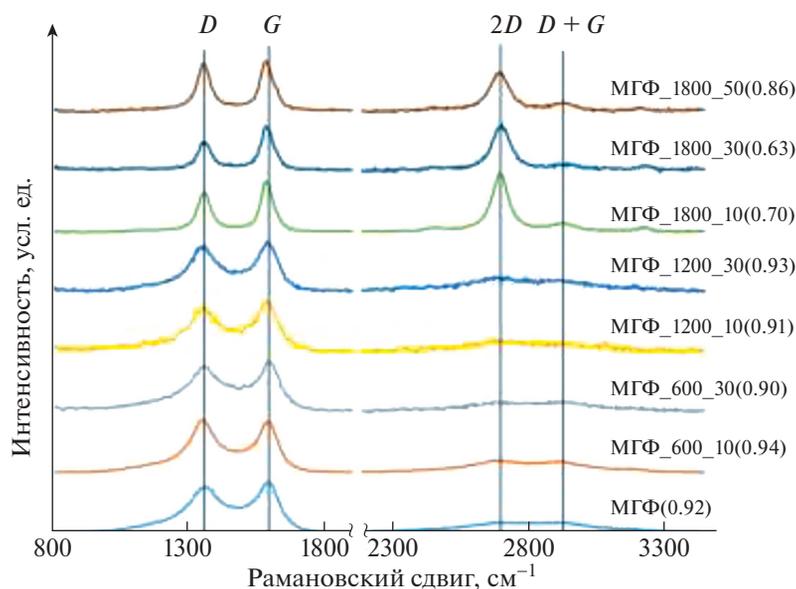


Рис. 2. КР-спектры МГФ до и после ИП-спекания. В скобках рядом со спектрами указаны соотношения I_D/I_G .

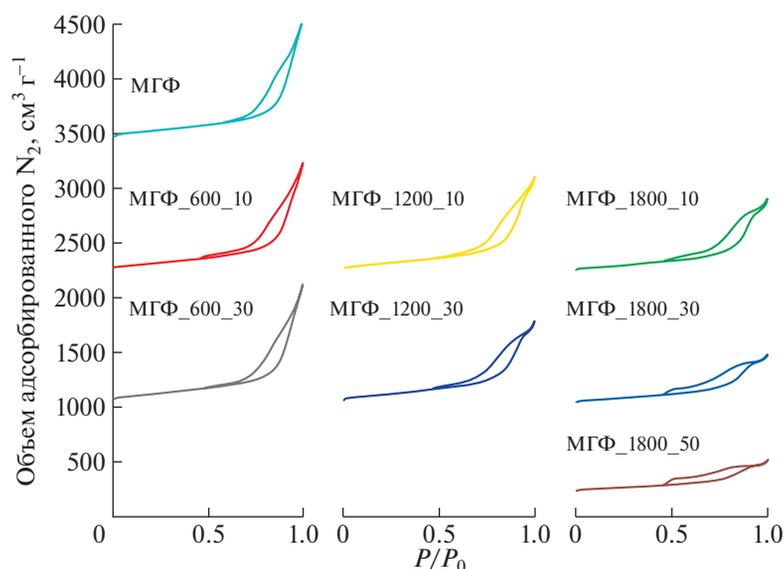


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота МГФ до и после ИП-спекания.

нограничная диффузия вещества, испарение и переход в газовую фазу атомов и ионов, которые участвуют в образовании плазмы, перекристаллизация поверхности.

Процессы, проходящие при ИП-спекании УНМ ранее неоднократно обсуждались [1–3, 15]. В случае УНТ и МГФ возможны фазовые переходы с образованием графеновых листов, связывающих отдельные УНТ [3, 15] или частицы МГФ [9] в объединенные структуры. Резистивный нагрев УНМ может приводить к локальному перегреву в непроводящих точках и в местах с поверх-

ностно-непроводящей пленкой, вследствие чего происходит пробой с образованием плазмы и последующим массопереносом через газовую фазу [1–3, 9, 20, 21]. Уплотнению и усадке образцов во время ИПС способствует высокое давление, которое равномерно распределяется в объеме образцов [1].

В настоящей работе нагрев до 600°C, вероятно, оказался недостаточным для перекристаллизации через газовую фазу и объединения отдельных фрагментов в общие структуры, поэтому порошки МГФ рассыпались. Отметим, что ранее образ-

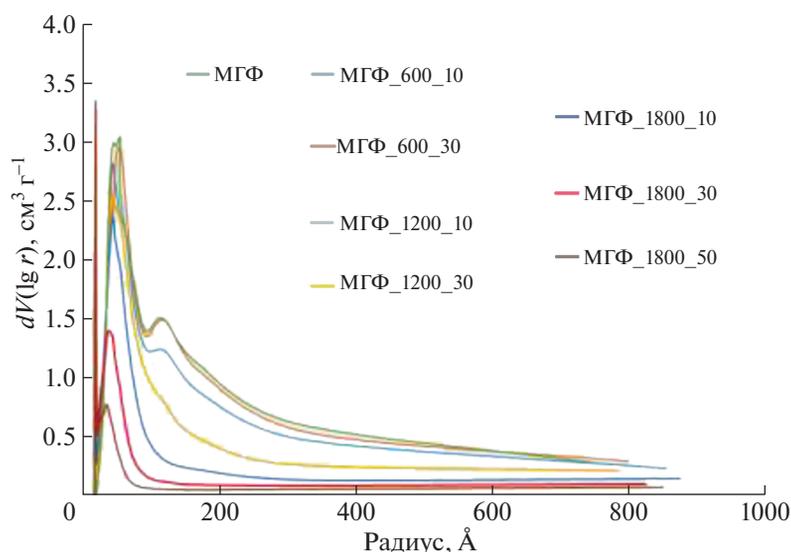


Рис. 4. ВЖН-модель распределения пор по размерам МГФ до и после ИП-спекания.

цы аморфного углерода также не удалось консолидировать при существенно более высоких значениях температуры и давления ИПС (1100–1300°C, 35 МПа) [22]. В настоящей работе показано, что никаких фазовых превращений МГФ не происходило, а графитовая структура лишь совершенствовалась.

В заключение следует отметить, что прогнозировать результаты при ИП-спекании углеродных наноматериалов достаточно сложно ввиду неоднородности структуры партий препаратов, полученных даже при одинаковых условиях синтеза. На возможность осуществления фазовых переходов в первую очередь влияют температура ИПС и сопротивление частиц порошков.

Таблица 2. Значения $S_{\text{БЭТ}}$, общий объем (V) и средний диаметр (d) пор МГФ до и после ИП-спекания, вычисленные согласно модели ВЖН

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	V , $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	d , Å
МГФ	550	1.89	88
МГФ_600_10	554	1.72	37
МГФ_600_30	573	1.88	79
МГФ_1200_10	502	1.43	80
МГФ_1200_30	517	1.26	37
МГФ_1800_10	501	1.16	37
МГФ_1800_30	446	0.81	39
МГФ_1800_50	340	0.53	39

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность К.И. Маслакову за изучение материалов методом низкотемпературной порометрии. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00217) и Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hu Z.Y., Zhang Z.H., Cheng X.W. et al. // *Mat. Design*. 2020. V. 191. P. 108662. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>
- Suslova E., Savilov S., Egorov A. et al. // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2020. V. 293. P. 109807. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109807>
- Suslova E.V., Chernuak S.A., Maksimov S.V., Savilov S.V. // *Carbon*. 2020. V. 168. P. 597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.026>
- Zhang F., Ahmed F., Holzhter G., Burkel E. // *J. Cryst. Growth*. 2012. V. 340. P. 1.
- Jun T.S., Park N.H., So D.S. et al. // *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 2013. V. 23. P. 27.
- Chakravarty D., Tiwary C.S., Woellner C.F. et al. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 8959. <https://doi.org/10.1002/adma.201603146>
- Kanari M., Tanaka K., Baba S., Eto M. // *Carbon*. 1997. V. 35. № 10–11. P. 1429.
- Stroková N., Savilov S., Xia H. et al. // *Z. Phys. Chem.* 2016. V. 230. P. 1719. 2016. <https://doi.org/10.1515/zpch-2016>
- Suslova E.V., Epishev V.V., Maslakov R.I. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 535. P. 147724. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147724>
- Суслова Е.В., Епишев В.В., Максимов С.В. и др. // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95 (7). С. 1068.

11. *Gong Y., Ping Y., Li D. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 397. P. 213.
12. *Nieto A., Lahiri D., Agarwal A.* // *Carbon.* 2012. V. 50. P. 4068.
13. *Savilov S.V., Strokova N.E., Ivanov A.S. et al.* // *Mat. Res. Bull.* 2015. V. 69. P. 13.
14. *Сморгонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И. и др.* // *Физика тв. тела.* 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 1579.
15. *Ham H., Park N.H., Kang I. et al.* // *Chem. Commun. (J. Chem. Soc. Sect. D).* 2012. V. 48. P. 6672.
16. *Laurent C., Chevallier G., Weibel A. et al.* // *Carbon.* 2008. V. 16. P. 1812.
17. *Yamamoto G., Sato Y., Takahashi T. et al.* // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. P. 1537.
18. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603.
19. *Savilov S., Suslova E., Epishev V. et al.* // *Nanomater.* 2021. V. 11. P. 352.
<https://doi.org/10.3390/nano11020352>
20. *Olevsky E.A., Kandukuri S., Froyen L.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 114913.
<https://doi.org/10.1063/1.2822189>
21. *Сивцов А.А., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А.* // *Российские нанотехнол.* 2015. Т. 10. С. 777.
22. *Sakamoto N., Shida S.* // *Diam. Relat. Mater.* 2014. V. 50. P. 97.

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК 546.26: 543.429.22

**ПАРАМАГНИТНЫЙ ОТКЛИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК:
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ¹****© 2022 г. А. Н. Ульянов^{a,*}, Е. В. Сулова^a, К. И. Маслаков^a, А. В. Фионов^a,
Н. Н. Кузнецова^a, Р. К. Singh^b, С. В. Савилов^a**^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия^bDepartment of Physics, Sharda University, Greater Noida-201310, India

*e-mail: a-ulyanov52@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

С использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при различных температурах впервые изучена серия образцов многостенных углеродных нанотрубок (УНТ). Трубки получали пиролизическим разложением гексана и консолидировали методом искрового плазменного спекания с последующим окислением. Для характеристики УНТ применяли рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения. Установлено, что интенсивность линий спектров ЭПР, их ширина и g -фактор зависят от температуры, причем в составе линий можно выделить две компоненты: узкую и широкую. Различные g -факторы узких и широких линий отражают различное окружение парамагнитных центров, приписываемых этим линиям. Интенсивность и g -фактор уменьшаются с температурой, а ширина линий изменяется немонотонно. Спиновая плотность, связанная как с широкими, так и с узкими линиями, уменьшается с температурой, и отнесение этих линий к локализованным или мобильным электронам обсуждается в связи механизмом проводимости.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электронный парамагнитный резонанс, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044453722060292

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) применяются в качестве материалов электродов устройств накопления и хранения энергии, катализаторов, носителей катализаторов, сенсоров, адсорбентов, в медицине и др. [1, 2]. Как правило, для их практического использования необходимы компактизация или гранулирование. Методом искрового плазменного спекания (ИПС) удается получить консолидированные образцы УНТ без использования связующих компонентов, при этом спеченные образцы не утрачивают свойств и микроструктуры углеродных частиц [3, 4]. Для многих применений необходимо функционализировать поверхность группами, содержащими кислород. При ИП-спекании функционализированных углеродных наноматериалов происходит их дефункционализация вследствие элиминирования кислородо-содержащих групп в плазме [5–7]. Однако возможно постокисление спеченных УНТ [3], малослойных графитовых фрагментов (МГФ) [8] и ко-

валентно “сшитых” УНТ и УНТ-МГФ [9] парами азотной кислоты и без нарушения целостности консолидатов. Постфункционализированные УНТ оказались эффективными катализаторами конверсии алифатических спиртов C_3 – C_4 , причем их активность возрастала с увеличением содержания кислорода [3]. Важно отметить, что при увеличении содержания кислорода изменяется относительное количество локализованных и дelokализованных электронов, что существенно влияет на свойства УНТ [3, 10–13]. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) успешно используется для изучения взаимодействия между подвижными и локализованными спинами в восстановленных оксидах графена (rGO) [11, 12, 14], трехмерных rGO-TiO₂ [15], углеродных волокнах [16] и малослойных графитовых объектах [17]. Многообразие свойств углеродных материалов обусловлено многообразием и сложностью их электронной структуры. В частности, исследование плотности состояний ансамбля одностенных УНТ, интеркалированных калием, с помощью

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

ЭПР показало, что в системе существует значительное количество электронных состояний, что приводит к ферми-жидкостному поведению материала [18].

Метод ЭПР редко применялся при исследовании углеродных нанотрубок, в которых наблюдается сложная структура спектров, состоящих из узкой и широкой линий. Соответствие указанных выше спектральных ЭПР-линий локализованным и делокализованным электронам в настоящее время является дискуссионным [10–12, 14]. В данной работе методом ЭПР исследованы углеродные нанотрубки, полученные пиролитическим разложением гексана и консолидированные методом искрового плазменного спекания, чтобы пролить свет на проводимость и спиновую плотность, связанные со спектральными линиями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УНТ синтезировали пиролитическим разложением гексана при 750°C в присутствии катализатора Co/Mo–MgO в течение 30 мин. Полученный материал кипятили с обратным холодильником в растворе соляной кислоты в течение 8 ч, после чего промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушили при 130°C в течение 12 ч. Примесь аморфного углерода удаляли отжигом на воздухе при 400°C в течение 4 ч. Спекание осуществляли в ИПС-установке Labox-625 (Sinterland, Japan) в течение 5 мин при 1000–1100°C и аксиальном давлении 22–30 МПа. Спекание проводили в листах граффлекса толщиной 10 мм, который потом отслаивали с поверхности образцов. Скорость нагрева составляла 100 К мин⁻¹. Спеченные (не рассыпающиеся) таблетки УНТ окисляли парами HNO₃ согласно ранее описанным методикам [3, 8, 9]. Образцы спеченных УНТ помещали в открытый бюкс, находящийся в атмосфере паров кипящей азотной кислоты и выдерживали 3 и 6 часов с последующим высушиванием на воздухе. Исходные образцы, образцы подвергнутые ИПС (без окисления) и окисленные в течении 3 и 6 ч, в дальнейшем обозначаются как УНТ_исх, УНТ_ИПС, УНТ_ИПС_3 ч и УНТ_ИПС_6 ч соответственно.

Микрофотографии образцов регистрировали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения JEM 2100F (JEOL Co. Ltd., Япония), снабженном корректором сферических и хроматических аберраций, энергодисперсионным рентгеноспектральным анализатором, а также спектрометром энергетических потерь энергии

электронов (Gatan, США), измерения проводились при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Содержание и химическое состояние атомов кислорода и углерода определялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводились на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Манчестер, Великобритания), использующем монохроматическое AlK_α- (1486.7 эВ) излучение. Обзорные РФЭС спектры получали при энергии пропускания анализатора равной 160 эВ и шаге 1.0 эВ, а спектры высокого разрешения – с энергией пропускания 40 эВ и шагом 0.1 эВ.

ЭПР измерения проводились на частотах 9.8–9.9 ГГц на спектрометре BRUKER EMX 6/1. Число спинов (N) в образцах и g-фактор были получены с использованием TEMPONE (2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил) в растворе толуола в качестве стандартного образца с $g_{st} = 2.0061 \pm 0.0004$ и $N_{st} = 2.0792 \times 10^{16}$ спинов. Число спинов (N_i) в образце (i) вычислялось с использованием выражения $N_i = (DI_i N_{st})/DI_{st}$, где DI_i и DI_{st} – интегральные интенсивности абсорбционных линий образца i и стандарта, соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным ПЭМ, образцы УНТ представляли многостенные трубки с внешним диаметром около 20 нм и внутренним диаметром 5–8 нм (см. нашу работу [3]).

По данным РФЭС содержание кислорода составляло 1.0 ат. % в УНТ_исх и 0.1 ат. % в УНТ_ИПС и увеличилось до 11.3 и 14.9 ат. % после окисления продолжительностью 3 и 6 ч, образцы УНТ_ИПС_3 ч и УНТ_ИПС_6 ч соответственно.

В дальнейшем мы будем акцентировать внимание на исследовании образцов УНТ_ИПС_3 ч и УНТ_ИПС_6 ч, так как два других образца не показали парамагнитного отклика. Спектры O1s (рис. 1) состоят из трех компонентов: при 531.0, 532.0 и 533.1 эВ; первую и вторую компоненты можно отнести соответственно к двух- и односвязанному кислороду в карбоксильных группах, компоненте 532.0 эВ соответствует кислород в гидроксильных группах и различных формах NO_x, в соответствии с нашими предыдущими работами [3]. Доли компонент кислорода и углерода в образцах УНТ_ИПС_3 ч и УНТ_ИПС_6 ч представлены в табл. 1 и 2. Интересно отметить, что при увеличении времени окисления изменилось (увеличилось) не только содержание кислорода в трубках, но и изменилось соотношение доли компонент и кислорода и углерода.

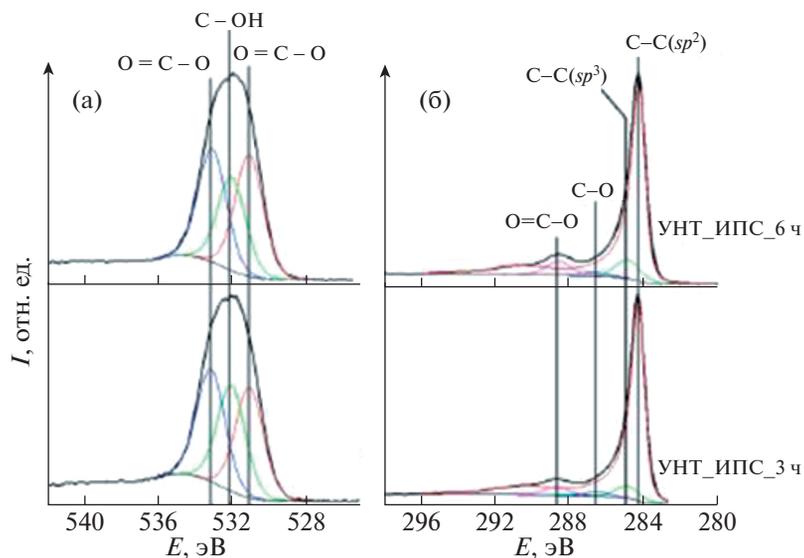


Рис. 1. РФЭС O1s- (а) и C1s-спектры (б) углеродных нанотрубок окисленных 3 и 6 ч.; I – интенсивность, E – энергия связи.

ЭПР-измерения образцов УНТ_исх и УНТ_ИПС, в которых содержание кислорода очень мало, не показали парамагнитного отклика. В то же время, ЭПР-спектры образцов УНТ_ИПС_3 ч и УНТ_ИПС_6 ч показывают сильный парамагнитный отклик. Это хорошо видно из рис. 2, где представлены исходный экспериментальный спектр образца УНТ_ИПС_6 ч, являющийся производной от спектра поглощения и спектр поглощения. Это означает, что парамагнитные центры в последних образцах сформировались на основе неспаренных электронов, введенных процессом окисления. Отсутствие сигнала в образце УНТ_исх, содержащего 1.0 ат. % кисло-

рода, можно объяснить отсутствием в этом материале неспаренных электронов.

Нами были проведены измерения температурных зависимостей ЭПР-отклика трубок УНТ_ИПС_3 ч и УНТ_ИПС_6 ч, но тщательный анализ спектров образца УНТ_ИПС_3 ч не проводился вследствие малого отношения сигнал/шум в указанном образце (Использование низкотемпературной приставки существенно уменьшило отношение сигнал/шум по сравнению с исследованиями, проведенными при комнатной температуре (как в работе [3], где приставка не использовалась).

Таблица 1. Концентрации элементов, энергия связи и доли компонент в РФЭС-спектрах, и соответствующие им типы связей для УНТ_ИПС_3 ч

Спектр	C, ат. %	E , эВ	x, ат. %	Тип связи
O1s	11.32	531.0	3.80	$\underline{O=C-O}$
		532.0	3.64	C, H-O-C, O-Si, O-N
		533.1	3.88	$O=C-\underline{O}$
C1s	88.68	284.3	77.54	C-C (sp^2)
		284.8	5.20	C-C, H (sp^3)
		286.4	1.70	C-O
		287.5	0.55	C=O, O-C-O
		288.6	3.69	$O=C-O$

Обозначения: E – энергия связи, x – доля, C – содержание элемента.

Таблица 2. Концентрации элементов, энергия связи и доли компонент в РФЭС-спектрах, и соответствующие им типы связей для УНТ_ИПС_6 ч

Спектр	C, ат. %	E , эВ	x, ат. %	Тип связи
O1s	14.91	531.0	5.52	$\underline{O=C-O}$
		532.0	4.25	C, H-O-C, O-Si, O-N, $(COO)^-$
		533.0	5.14	$O=C-\underline{O}$
C1s	85.09	284.3	70.17	C-C (sp^2)
		284.8	7.62	C-C, H (sp^3)
		286.7	1.57	C-O
		287.5	0.00	C=O, O-C-O
		288.5	5.73	$O=C-O$, COO^-

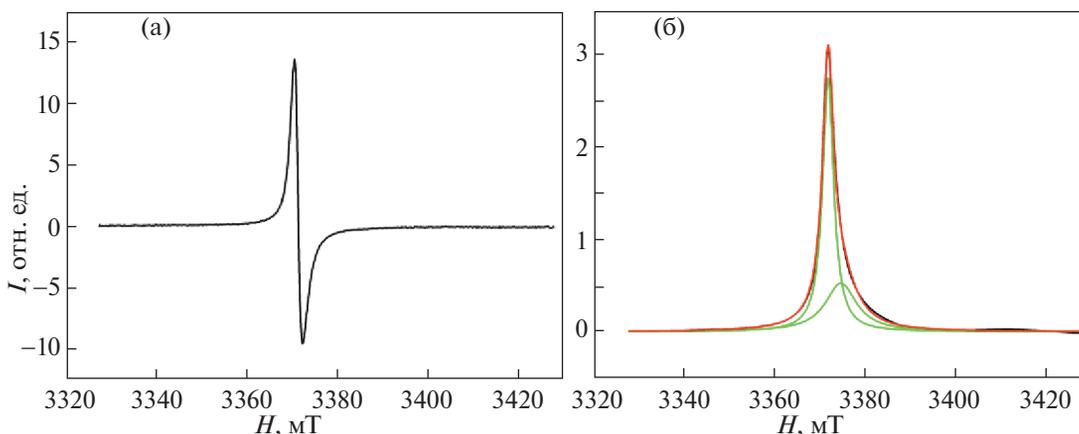


Рис. 2. ЭПР-спектры образца УНТ_ИПС_6 ч, полученные при 150 К: а – исходный экспериментальный спектр (производная от спектров поглощения) и б – спектр поглощения; H – магнитное поле.

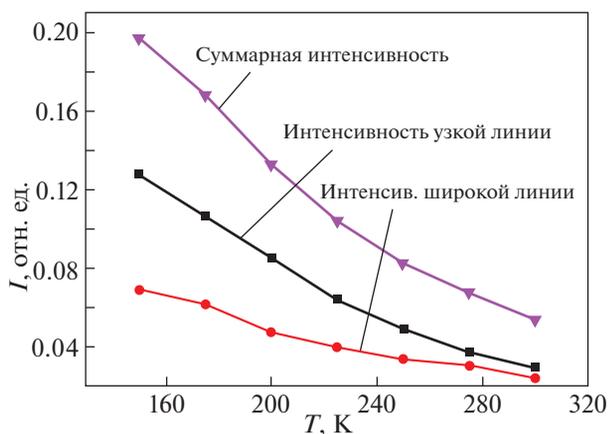


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности линий ЭПР-спектров образца УНТ_ИПС_6 ч.

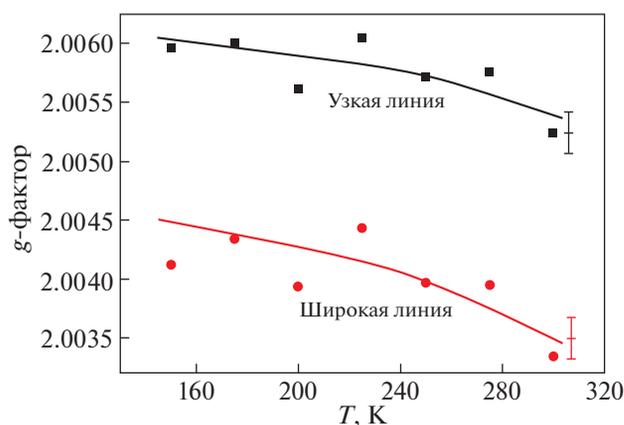


Рис. 4. Температурные зависимости g -фактора образца УНТ_ИПС_6 ч.

Спектры поглощения образца УНТ_ИПС_6 ч хорошо аппроксимируются двумя лоренцевыми линиями. Температурные зависимости параметров линий – интенсивность (DI), положение (g -фактор) и ширина (ΔH) – представлены на рис. 3, 4 и 5, соответственно. Суммарная интенсивность, а также интенсивности узкой и широкой линий уменьшается с повышением температуры (рис. 3), что характерно для графеновых материалов (см., например, [12]). Значения DI получены двойным интегрированием исходных экспериментальных спектров с последующей нормировкой на массу образца. Число парамагнитных центров (ПМЦ) получали, сравнивая интенсивности отклика реперного (с известным количеством ПМЦ) и исследуемого образца. Полученная спиновая плотность в образце УНТ_ИПС_6 ч при комнатной температуре составляет $7.0(5)$ и $5.5(5) \times 10^{16}$ спин/г для узкой и широкой линий, соответственно, что соответствует данным, представленным в [14].

Отличающиеся g -факторы узких и широких линий (рис. 4) отражают разное окружение парамагнитных центров, приписываемых этим линиям. При повышении температуры g -фактор уменьшается.

На рис. 5 представлены температурные зависимости ширины узкой и широкой линий ЭПР-спектров. Зависимости ширины обеих линий показывают немонотонное поведение с минимумом при температуре около 220 К. Совсем недавно немонотонную зависимость $\Delta H(T)$ наблюдали в аэрогелях восстановленного оксида графена [19]. Немонотонное поведение $\Delta H(T)$ наблюдалось также в антраците, где электроны проводимости находятся в двух состояниях, одно из которых соответствует взаимодействующим электронам характеризующимся парамагнетизмом Паули, второе – не взаимодействующим электронам, показывающим парамагнетизм типа Кюри [20]. Для объяснения наблюдаемой аномалии необходимы

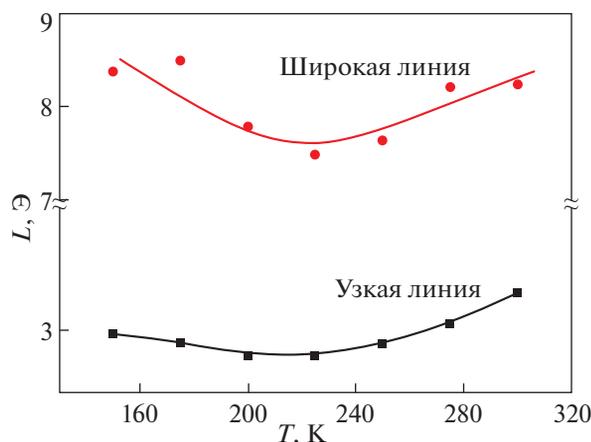


Рис. 5. Температурные зависимости ширины (L) узкой и широкой линий ЭПР-спектров образца УНТ_ИПС_6 ч.

дальнейшие исследования. Немонотонность наблюдалась также на температурной зависимости интенсивности спектров поглощения восстановленных оксидах графена, что авторы связали с переходом от поведения Кюри–Вейса к поведению Кюри [12]. Отметим, что немонотонная зависимость ширины ЭПР-линии от температуры с минимумом ΔH при температуре Кюри наблюдалась и в перовскито-подобных манганитах [21].

Остановимся подробнее на соответствии узкой/широкой линий ЭПР-спектров и локализованными/подвижными электронами. Отметим следующее. Во-первых, “хвосты” узкой и широкой линий пересекаются в широком полевом интервале, во-вторых, температурные линии зависимости интенсивностей, ширины и g -фактора очень похожи. Вероятно, это может быть обусловлено спиновым взаимодействием локализованных и мобильных электронов, которые могут быть отнесены к широкой линии спектра. Этот вывод также вероятен в связи с тем, что проводимость в УНТ является прыжковой (с переменной длиной прыжка – variable range hopping) [10], то есть прыжки электронов могут осуществляться между парамагнитными центрами, относящимися к разным (узкой и широкой) линиями ЭПР-спектра.

Это подтверждается также работами [10, 11, 14], где, следуя анализу температурных зависимостей ЭПР-отклика в окисленном графене, широкая линия была связана со спиновым взаимодействием между делокализованными (подвижными) электронами и локализованными π -электронами, заключенными в расширенную ароматическую структуру. Интересно, что в восстановленных оксидах графена [12] и графенах [22] узкая линия была отнесена к подвижным электронам, захваченным углеродными вакансиями на не-

больших участках, разделенных потенциальными барьерами [12], но происхождение барьеров не было указано. Отметим, что температурные зависимости параметров линий ЭПР-спектров в перовскито-подобных манганитах связывают со свойствами зерен, тогда как удельное сопротивление – с рассеянием электронов на границах зерен [21].

ВЫВОДЫ

Методом ЭПР исследована динамика спинов в углеродных нанотрубках. В экспериментах наблюдается сложная структура спектров. Спектры поглощения хорошо описываются узкой и широкой линиями (двумя лоренцианами), что указывает на разное окружение парамагнитных центров, связанных с отмеченными линиями. Число ПМЦ, связанных как с узкой, так и с широкой линиями, уменьшается при повышении температуры. Температурные зависимости ширин линий показывают немонотонное поведение. Широкая линия обусловлена спиновым взаимодействием между делокализованными (подвижными) электронами и локализованными π -электронами, заключенными в расширенную ароматическую структуру.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00217). Авторы выражают благодарность В. Епишеву за помощь при приготовлении образцов и А. Тябликову за индукционное спекание образцов. Исследования проведены с использованием экспериментальной базы ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” МГУ в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao M., Du C., Guo H. et al. // Composites A: Appl. Sci. Manufact. 2018. V. 115. P. 331.
2. Kour R., Arya S., Young S.-J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 037555.
3. Savilov S., Suslova E., Epishev V. et al. // Nanomatetials 2021. V. 11. P. 352.
4. Laurent C., Dinh T.M., Barthelemy M.C. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 3225.
5. Gong Y., Ping Y., Li D. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 397. P. 213.
6. Chakravarty D., Tiwary C.S., Woellner C.F. et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 8959.
7. Suslova E.V., Chernuak S.A., Maksimov S.V., Savilov S.V. // Carbon. 2020. V. 168. P. 597.
8. Suslova E.V., Epishev V.V., Maslakov R.I. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 535. P. 147724.
9. Суслова Е.В., Епишев В.В., Максимов С.В. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95 (7). С. 1068.

10. *Tadyszak K., Chybczyńska K., Ławniczak P. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 492. P. 165656.
11. *Wang B., Likodimos V., Fielding A.J., Dryfe R.A.W.* // *Carbon.* 2020. V. 160. P. 236.
12. *Augustyniak-Jabłokow M.A., Strzelczyk R., Fedaruk R.* // *Ibid.* 2020. V. 168. P. 665.
13. *Kempiński M., Florczak P., Jurga S. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. P. 084102.
14. *Diamantopoulou A., Glenis S., Zolnierkiwicz G. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. P. 043906.
15. *Sun Y., Wang X., Tang B. et al.* // *Mater. Lett.* 2017. V. 189. P. 54.
16. *Kempiński M.* // *Mater. Lett.* 2018. V. 230. P. 180.
17. *Ulyanov A., Stolbov D., Savilov S.* // *Z. Phys. Chem.* 2022. V. 236. P. 79.
<https://doi.org/10.1515/zpch-2020-1784>
18. *Szirmai P., Márkus B.G., Dóra B. et al.* // *Phys. Rev. B* 2017. V. 96. P. 075133.
19. *Tadyszak K., Scheibe B., Ostrowski A. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids* 2021. V. 151. P. 109898.
20. *Tadyszak K., Augustyniak-Jabłokow M.A., Więckowski A.B. et al.* // *Carbon* 2015. V. 94. P. 53-59.
21. *Ulyanov A.N., Quang H.D., Pismenova N.E. et al.* // *Solid State Commun.* 2012. V. 152. P. 1556.
22. *Augustyniak-Jabłokow M.A., Tadyszak K., Maćkowiak M., Lijewski S.* // *Chem. Phys. Lett.* 2013. V. 557. P. 118.

**ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ
И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ**

УДК 544.34+544.17

**РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ БЫЧИЙ СЫВОРОТОЧНЫЙ
АЛЬБУМИН–ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТ
4-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛГИДРАЗОН–ИОН La^{3+} ¹**

© 2022 г. Д. Н. Яруллин^а, М. Н. Завалишин^а, В. А. Шарнин^а, Г. А. Гамов^{а,*}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: ggamov@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

В настоящей работе спектрофлуориметрическим методом исследовано взаимодействие в растворе между гидразоном, образованным пиридоксаль-5-фосфатом и гидразидом 4-гидроксибензойной кислоты, с бычьим сывороточным альбумином. Двумя методами рассчитана константа связывания гидразона с белком, обсуждаются особенности расчетных методов. Спектрофотометрически изучен раствор, в котором присутствуют гидразон, ионы La^{3+} и бычий сывороточный альбумин. Показано, что увеличение концентрации белка приводит к постепенному разрушению комплекса лантан(III)-гидразон за счет связывания лиганда с белком.

Ключевые слова: пиридоксаль-5-фосфат, гидразон, бычий сывороточный альбумин, константа равновесия

DOI: 10.31857/S0044453722060322

Пиридоксаль (PL) и пиридоксаль-5-фосфат (PLP) – формы витамина B_6 , коферменты, принимающие участие в большом количестве разнообразных биохимических реакций, включая трансаминирование, дезаминирование и рацемизацию аминокислот [1]. PLP-зависимые ферменты также важны для биосинтеза жирных кислот, нейротрансмиттеров и связывания активных форм кислорода [2, 3]. Пониженный уровень форм витамина B_6 может быть связан с различными патологическими состояниями, поэтому концентрация пиридоксаля и пиридоксаль-5-фосфата в плазме важна с диагностической точки зрения [4].

Благодаря наличию альдегидной группы в составе молекулы, PL и PLP способны достаточно легко вступать в реакцию сочетания с гидразидами, образуя гидразоны. Они, в свою очередь, также обладают высокой биологической активностью, преимущественно вследствие способности связывать такие жизненно важные ионы d -элементов как Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} в устойчивые хелатные комплексы. Так, например, ряд гидразонов пиридоксаля подавляет ангиогенез в опухолях за счет комплексообразования с ионами железа [5, 6]. Комплексы меди(II) с гидразонами, образо-

ванными пиридоксалем и гидразидами с фенольной группой, способны имитировать активность фермента супероксиддисмутазы, играющего важную роль в защите организма от образующихся кислородных радикалов [7].

Учитывая потенциальную биологическую значимость как свободных гидразонов, так и их комплексов с различными металлами, важным становится исследование взаимодействия этих соединений с белками [8]. В настоящей работе мы изучили связывание с бычьим сывороточным альбумином (БСА) гидразона, образованного пиридоксаль-5-фосфатом и гидразидом 4-гидроксибензойной кислоты, аналог которого (с пиридоксалем) показал высокую антиоксидантную активность [7]. Кроме того, проанализировали взаимодействие в системе, содержащей белок, гидразон и ионы лантана(III), учитывая, что комплексообразование La^{3+} с этим соединением PLP уже было изучено [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процедура синтеза гидразона PLP и гидразида 4-гидроксибензойной кислоты (в дальнейшем **PLP-4ОН**, рис. 1) описана в [9]. Бычий сывороточный альбумин (Sigma Aldrich, США) и $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Редкийметалл.рф, Россия) использовались

¹ XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

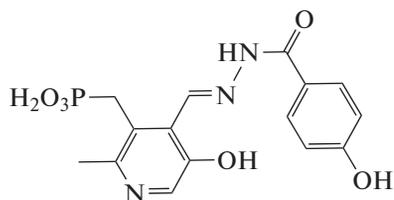


Рис. 1. Формула гидразона, образованного пиридоксаль-5-фосфатом и гидразидом 4-гидроксибензойной кислоты.

без предварительной очистки. Заявленная производителем чистота белка составляла >98%, а соли лантанида – 99.2%.

Растворы готовились на бидистиллированной воде ($\kappa = 3.6$ мкСм/см, pH 6.6). Использовались два буферных раствора с pH 7.4: фосфатный, приготовленный из $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Реахим, Россия), и ТРИС-НСl, приготовленный из трис(гидроксиметил)аминометана (Sigma, США) и стандартизованной соляной кислоты. Стоковый раствор белка в фосфатном или ТРИС-НСl буфере хранился в темном месте при 4°C, причем, концентрация БСА определялась каждый раз перед основными экспериментами спектрофотометрически с использованием литературного значения молярного коэффициента светопоглощения $\epsilon_{280} = 43824$ [10].

Взаимодействие гидразона **PLP-4ОН** с БСА исследовали на спектрофлуориметре Solar CM2203 (Белоруссия), возбуждая флуоресценцию белка при 270 нм и измеряя испускание при 280–400 нм. Ширина оптической щели возбуждения составляла 2 нм, испускания – 5 нм. Использовались стандартные кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствор БСА в фосфатном буфере (pH 7.4) концентрацией 1.18×10^{-5} либо 5.52×10^{-6} моль/л и объемом 2.5 мл титровали 10 добавками буферного раствора гидразона концентрацией 0.0005–0.0006 моль/л. Объем каждой добавки составлял 10 мкл.

В соответствии с рекомендациями [11, 12] проводилась корректировка результатов спектрофлуориметрического титрования на эффект внутреннего фильтра по уравнению:

$$F_{\text{corr}} = F_{\text{obs}} \times 10^{0.5(A_{\text{ex}} + A_{\text{em}})}. \quad (1)$$

Константы связывания гидразона с белком рассчитывались при помощи программного обеспечения KEV [13], а также недавно предложенного Е.А. Ширшиным с соавторами способа [14].

Взаимодействие БСА с комплексом La^{3+} с **PLP-4ОН** в буферном растворе ТРИС-НСl (фосфатный буфер в системах, содержащих ионы лан-

танидов(III), неприменим из-за образования малорастворимых фосфатов Ln^{3+}) исследовали спектрофотометрически на приборе Shimadzu UV1800 (США) в диапазоне длин волн 200–500 нм и оптической плотности 0–2 ед. Использовались стандартные кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Раствор объемом 2.7 мл, содержащий гидразон концентрацией 0.8×10^{-5} – 1.0×10^{-4} моль/л и La^{3+} концентрацией 5.3×10^{-5} – 5.6×10^{-4} моль/л, титровали 10 добавками раствора БСА концентрацией 0.0020–0.0021 моль/л. Объем каждой добавки составлял 20 мкл. Результаты эксперимента обрабатывались при помощи программного обеспечения KEV [13].

Известно, что ТРИС, обладающий аминогруппой, способен образовывать основание Шиффа с PLP [15], а реакции образования гидразонов PLP обратимы [16–18]. Следовательно, при длительном пребывании гидразона в буферном растворе с относительно высокой концентрацией ТРИС, равновесие смещается в сторону образования имина PLP-ТРИС. По этой причине растворы использовались в течение получаса после приготовления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Скорректированные спектры флуоресценции БСА концентрацией 1.18×10^{-5} и 5.52×10^{-6} моль/л в присутствии возрастающего количества гидразона **PLP-4ОН** приведены на рис 2а, б.

Анализ уменьшения интенсивности флуоресценции БСА при помощи уравнения Штерна–Фольмера [11, 12]:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \tau_0 [Q], \quad (2)$$

(где F_0 и F – интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно; k_q – бимолекулярная константа скорости тушения; τ_0 – время затухания флуоресценции в отсутствие тушителя; $[Q]$ – концентрация тушителя) дает величину k_q порядка 10^{13} с учетом времени затухания флуоресценции $\tau_0 = 10$ нс [11]. Это значительно выше, чем 2×10^{10} , указанное как предельное значение для динамического тушения [11], следовательно, можно предположить связывание малой молекулы с белком.

Константу связывания гидразона **PLP-4ОН** с БСА рассчитывали двумя способами. Во-первых, расчет проводился при помощи программного обеспечения KEV [13], отыскивающего минимум суммы квадратов разностей между экспериментальными результатами и рассчитанными при разных значениях оптимизируемых параметров. Кроме того, мы использовали метод, предложенный авторами [14] и разработанное ими же про-

граммное обеспечение [19]. Суть идеи [14] заключается в модификации уравнения Штерна–Фольмера таким образом, что член F_0/F зависит от общей концентрации флуорофора и тушителя, без применения необоснованных допущений о равенстве общей и равновесной концентраций тушителя, а также о всегда нулевом относительном квантовом выходе продукта взаимодействия. При этом, для того, чтобы воспользоваться уравнением [14] и программным обеспечением [19], необходимо получить как минимум две серии экспериментальных данных, в которых бы различались общие концентрации флуорофора. Несмотря на то, что KEV позволяет выполнить надежный расчет всего по одной экспериментальной серии, мы не считаем, что более трудозатратный способ [14] хуже применим при исследовании равновесий “малая молекула–белок”. Для того, чтобы удостовериться в надежности результатов, вычисляемых при помощи подхода максимального правдоподобия [13], имеет смысл повторение опытов в разных концентрационных условиях. Величины оптимизируемых параметров при этом должны возвращаться одни и те же.

Более важной проблемой может оказаться выбор концентраций флуорофора таким образом, чтобы оставаться в концентрационном диапазоне, в котором, с одной стороны, не превышены пределы выполнения аддитивного закона для измеряемой величины, а с другой, флуорофора все еще достаточно для надежного измерения экспериментальных данных. Например, при снижении концентрации БСА с 11.8 мкмоль/л, использованной в первой серии (рис. 2а) до 1.18 мкмоль/л в начале титрования интенсивность флуоресценции составляла бы всего лишь порядка 25–27 единиц, дополнительно убывая в дальнейшем с ходом титрования.

Однако, метод [14] вполне надежно может быть применен и при всего лишь двукратной разнице в общей концентрации белка в двух разных сериях, получившейся в нашем эксперименте. Так, по данным рис. 2а KEV возвращает величину константы $\lg \beta = 5.12 \pm 0.11$ с величиной $F_{\text{продукт}}/F_{\text{белок}} = 0.43\%$, по данным рис. 2б — $\lg \beta = 5.13 \pm 0.03$ с величиной $F_{\text{продукт}}/F_{\text{белок}} = 0.38\%$, а расчет в программе [19] дает $\lg \beta = 5.11$ и $F_{\text{продукт}}/F_{\text{белок}} = 0.30\%$ (рис. 3). При этом, метод [14] дает информацию, что у белка единственный сайт связывания. Расчеты в KEV, при которых тестировались стехиометрические модели с коэффициентом перед гидразоном больше единицы, а также две параллельные реакции образования продуктов белок : гидразон = 1 : 1 и 1 : 2 подтверждают этот вывод. Все модели, кроме единствен-

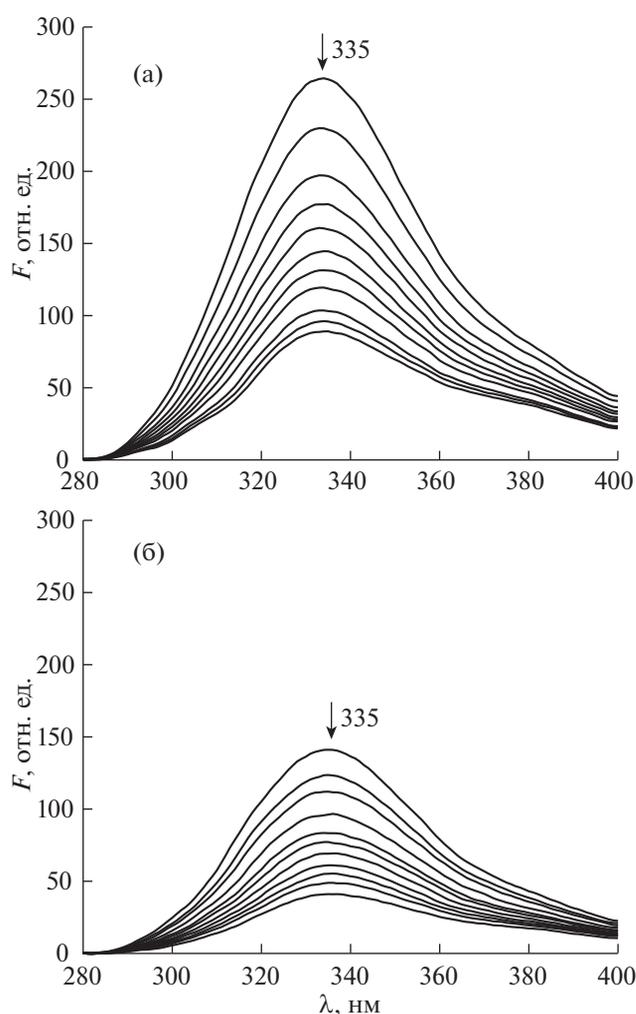


Рис. 2. Скорректированные на эффект внутреннего фильтра спектры эмиссии бычьего сывороточного альбумина: а) $C_0(\text{БСА}) = 1.18 \times 10^{-5}$ моль/л; б) $C_0(\text{БСА}) = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л при добавлении гидразона **PLP-4OH**: а) $C_0(\text{PLP-4OH}) = 5.996 \times 10^{-4}$ моль/л; б) $C_0(\text{PLP-4OH}) = 5.091 \times 10^{-4}$ моль/л. В обоих случаях начальный объем 2.5 мл, 10 добавок титранта по 10 мкл.

ной реакции между **PLP-4OH** и БСА в соотношении 1 : 1, оказались неадекватны и были отвергнуты.

Введение в систему, содержащую белок и гидразон, ионов La^{3+} существенно увеличивает количество параллельных равновесий в растворах. Сывороточные альбумины склонны к связыванию большого количества ионов d -элементов (например, до 14 катионов Zn^{2+} на 1 молекулу белка [20]); вероятно, это справедливо и для ионов лантанидов(III). Как было выше показано (рис. 2а, б), БСА связывает и свободный лиганд. Устойчивость комплексов La^{3+} с гидразоном

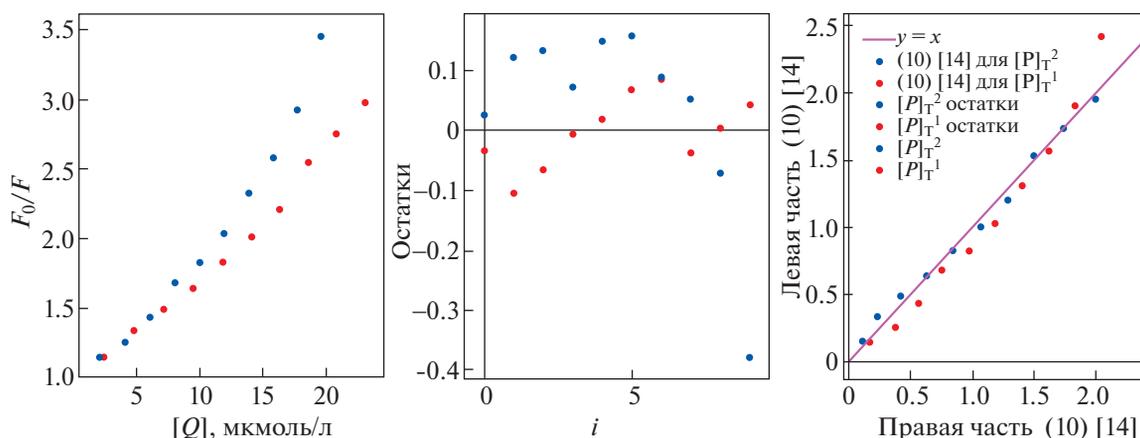


Рис. 3. Результаты обчета данных рис. 2 при помощи программного обеспечения [19].

PLP-4OH в буферном растворе ТРИС-НСl относительно невелика [9], следовательно, добавление белка к смеси гидразона и катиона будет приводить к смещению равновесия комплексообразования в сторону исходных продуктов. Наконец, возможно, хотя и маловероятно присоединение металлокомплекса как единого целого к белку.

Следовательно, происходящие при титровании раствором БСА смеси гидразона и ионов La^{3+} изменения в электронном спектре поглощения (рис. 4) необходимо интерпретировать с учетом следующих равновесий:

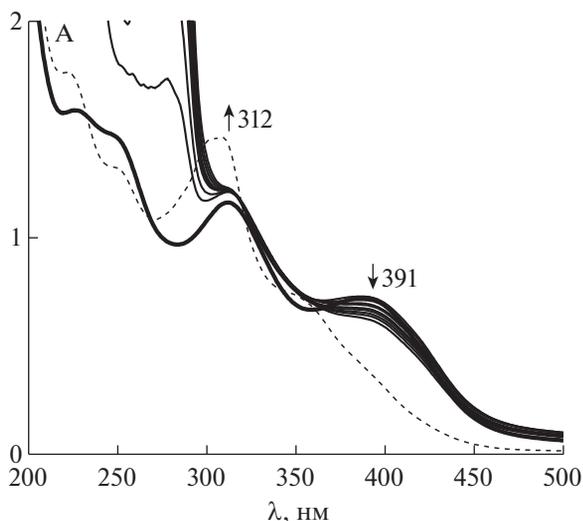
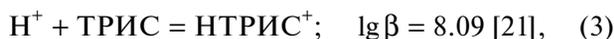
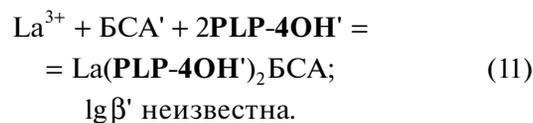
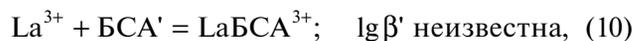
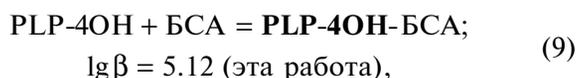
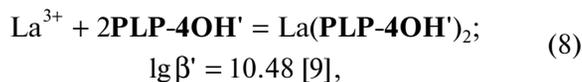
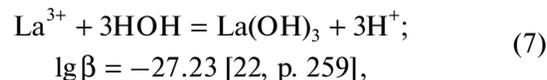
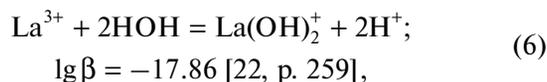
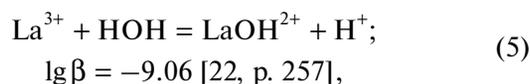


Рис. 4. Электронные спектры поглощения раствора гидразона **PLP-4OH**, его смеси с ионами La^{3+} и раствором БСА; $C_0(\text{PLP-4OH}) = 8.061 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_0(\text{La}^{3+}) = 5.367 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_0(\text{БСА}) = 2.092 \times 10^{-5}$ моль/л. Начальный объем 2.7 мл, 9 добавок БСА по 20 мкл.



Символ ' означает, что рассматривается совокупность всех возможных протонированных форм вещества при данной pH среды.

Сравнивая спектр свободного лиганда (рис. 4, пунктир) со спектром после добавления ионов La^{3+} , можно видеть понижение интенсивности пика с максимумом при 300–310 нм и усиление светопоглощения при 391 нм. Последующее добавление белка, напротив, приводит к некоторому снижению оптической плотности при 391 нм и незначительному увеличению интенсивности

светопоглощения при 312 нм. Это может означать разложение металлокомплекса La^{3+} –**PLP-4ОН** и связывание высвобождающихся катионов и молекул лиганда белком. При этом, спектр смеси становится более похожим на электронный спектр поглощения свободного лиганда. Расчеты, проведенные в KEV [13], показывают, что наиболее адекватной моделью является набор реакций (3)–(9) либо (3)–(10); использование этой модели возвращает значение константы связывания гидразона с БСА $\text{lg } \beta = 4.99 \pm 0.65$, что близко к величине, определенной из спектрофлуориметрических данных. В то же время, процесс (10) не оказывает влияния на расчет; при титровании БСА раствором LaCl_3 не наблюдалось изменений в электронном спектре поглощения белка. Следовательно, на основании данных спектрофотометрии невозможно утверждать точно, связываются ли ионы лантана(III) с бычьим сывороточным альбумином, а если связываются – какова константа этого равновесия. Лишь одно можно сказать наверняка: если данный процесс все же протекает, то его константа не может превышать $\text{lg } \beta$ (9) – в противном случае, комплекс разрушался бы в более значительной степени, чем наблюдается по экспериментальным спектрам.

Таким образом, в настоящей работе исследовано взаимодействие в растворе пиридоксаль-5-фосфат 4-гидроксибензоилгидразона с бычьим сывороточным альбумином. Добавление гидразона к белку понижает интенсивность флуоресценции БСА, что не может быть объяснено динамическим тушением. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого понижения интенсивности люминесценции является связывание лиганда с белком, приводящее к изменению конформации последнего и, как следствие, микроокружения остатков флуоресцентных аминокислот. Величина $\text{lg } \beta$, рассчитанная двумя методами по спектрофлуориметрическим данным, составляет 5.11–5.13. Показано, что добавление БСА к раствору, содержащему гидразон **PLP-4ОН** и ионы La^{3+} , приводит к разрушению металлокомплекса за счет связывания лиганда с белком.

Теоретическая часть работы и спектрофотометрические измерения выполнены в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2020-0009). Спектрофлуориметрический эксперимент выполнен при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект СП-1556.2021.4).

При этом использованы ресурсы Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Percudani R., Peracchi A.* // EMBO Rep. 2003. V. 4. P. 850.
<https://doi.org/10.1038/sj.embor.embor914>
2. *Havaux M., Ksas B., Szewczyk A. et al.* // BMC Plant Biol. 2009. V. 9. Article number 130.
<https://doi.org/10.1186/1471-2229-9-130>
3. *Geng M., Saito H., Katsuki H.* // Neurosci. Res. 1995. V. 24. P. 61.
[https://doi.org/10.1016/0168-0102\(96\)81279-X](https://doi.org/10.1016/0168-0102(96)81279-X)
4. *Jun Y.W., Hebenbrock M., Kool E.T.* // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 317.
<https://doi.org/10.1039/C9CC08458D>
5. *Richardson D.R., Milnes K.* // Blood. 1997. V. 89 (8). P. 3025.
<https://doi.org/10.1182/blood.V89.8.3025>
6. *Chen X., Li H., Luo H. et al.* // Pharmacology. 2019. V. 104. P. 244.
<https://doi.org/10.1159/000501630>
7. *Siqueira J.D., Pellegrin S.F., dos Santos S.S. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 204. Article number 110950.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110950>
8. *McFedries A., Schwaib A., Saghatelian A.* // Chem. & Biol. 2013. V. 20. P. 667.
<https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2013.04.008>
9. *Гамов Г.А., Завалишин М.Н.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1474.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21100056>
(*Gamov G.A., Zavalishin M.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1561.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100053>)
10. ThermoScientific. Extinction Coefficients: A guide to understanding extinction coefficients, with emphasis on spectrophotometric determination of protein concentration (<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LSG/Application-Notes/TR0006-Extinction-coefficients.pdf>).
11. *van de Weert M., Stella L.* // J. Mol. Struct. 2011. V. 998 (1–3). P. 144.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.05.023>
12. *van de Weert M.* // J. Fluoresc. 2010. V. 20. P. 625.
<https://doi.org/10.1007/s10895-009-0572-x>
13. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. 198. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107>
14. *Gayer A.V., Yakimov B.P., Budylin G.S., Shirshin E.A.* // J. Biomed. Photon. Eng. 2020. V. 6. № 2. Article number 3365.
<https://doi.org/10.18287/JBPE20.06.020303>

15. *Mitra J., Metzler D.E.* // *Biochim. Biophys. Acta – Gen. Subj.* 1988. V. 965 (1). P. 93.
[https://doi.org/10.1016/0304-4165\(88\)90156-0](https://doi.org/10.1016/0304-4165(88)90156-0)
16. *Echevarria-Gorostidi G.R., Basagoitia A., Pizarro E. et al.* // *Helv. Chim. Acta.* 1998. V. 81. P. 837.
<https://doi.org/10.1039/P29890001617>
17. *Echevarria G.R., Basagoitia A., Santos J.B., Blanco F.G.* // *J. Mol. Cat. A.* 2000. V. 160. P. 209.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00266-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00266-1)
18. *Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Усачева Т.Р., Шарнин В.А.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 5. С. 800.
<https://doi.org/10.7868/S0044453717050119> (*Гамов Г.А., Zavalishin M.N., Usacheva T.R., Sharnin V.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. № 5. P. 843.
<https://doi.org/10.1134/S0036024417050107>).
19. <http://lid.phys.msu.ru/fluorescence-quenching/> (Доступ 2 августа 2021 г.)
20. *Zhou Y., Wang Y., Hu X. et al.* // *Biophys. Chem.* 1994. V. 51 (1). P. 81.
[https://doi.org/10.1016/0301-4622\(94\)00032-8](https://doi.org/10.1016/0301-4622(94)00032-8)
21. *Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Пименов О.А., Клочков В.В., Ходов И.А.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. Iss. 23. P. 17783.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03082>
22. *Ekberg C., Brown P.L.* *Hydrolysis of Metal Ions.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2016. 917 p.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТАНТАЛАТА ГАДОЛИНИЯ Gd_3TaO_7 © 2022 г. А. В. Гуськов^a, П. Г. Гагарин^a, В. Н. Гуськов^{a,*}, А. В. Тюрин^a,
А. В. Хорошилов^a, К. С. Гавричев^a^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 28.10.2021 г.

После доработки 16.11.2021 г.

Принята к публикации 17.11.2021 г.

Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии измерена молярная теплоемкость синтезированного и охарактеризованного методами РФА, РЭМ и химического анализа образца танталата гадолия Gd_3TaO_7 в области температур 2–1350 К и рассчитаны термодинамические функции: энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. С использованием литературных данных вычислена энтальпия образования Gd_3TaO_7 из простых веществ. Для оценки стабильности танталата гадолия по отношению к составляющим оксидам рассчитана энергия Гиббса образования из оксидов в области высоких температур.

Ключевые слова: гадолия танталат, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453722060115

Существование двойного оксида Gd_3TaO_7 впервые установлено в работе [1] при изучении высокотемпературных фазовых равновесий в системе Gd_2O_3 – Ta_2O_5 . Показано, что Gd_3TaO_7 имеет высокую плотность 8.46 г/см³ и конгруэнтно плавится при температуре 2550 К [2]. Выполненные в дальнейшем исследования танталата гадолия Gd_3TaO_7 показали наличие протяженного инконгруэнтного фазового превращения веберит ($C222_1$) ↔ дефектный флюорит ($Fm\bar{3}m$) в области температур выше 1800 К [3]. Фазовый переход сопровождается сдвигом состава и увеличением содержания Gd_2O_3 в высокотемпературной фазе дефектного флюорита от 75 до 80 мол. %.

Танталат гадолия состава Gd_3TaO_7 представляет интерес для материаловедов как основа прозрачных керамических материалов для сцинтилляторов [4], твердооксидных топливных элементов (SOFCs) и высокотемпературных электролитов [5]. Большое практическое значение имеет перспектива применения танталата гадолия в качестве компонента термобарьерных (ТВС) и защитных (ЕВС) покрытий для деталей газовых турбин [6, 7]. Требования, как к свойствам таких материалов, так и исходных соединений достаточно жесткие: помимо высоких температур существования соединения и отсутствия структурных превращений, необходима низкая теплопроводность (не более 2–3 Вт м⁻¹ К⁻¹), желателен высокий коэффициент термического расширения (КТР) (не менее 10⁻⁵ К⁻¹), близкий к

КТР никелевых суперсплавов, и химическая инертность [8, 9]. В [6] показано, что структурные превращения танталата гадолия в области 373–1473 К отсутствуют, теплопроводность составляет 1.5–2.0 Вт м⁻¹ К⁻¹ в интервале температур 373–1173 К, а величина коэффициента термического расширения при нагревании до 1473 К приближается к значению 9×10^{-6} К⁻¹. Термическая стабильность Gd_3TaO_7 в интервале 273–1673 К подтверждена в работе [7], где также рассматривалась перспектива применения танталата гадолия в качестве материала ТВС с точки зрения структурных и термофизических свойств. Измеренная методом лазерной вспышки теплопроводность составила ~ 1.3 Вт м⁻¹ К⁻¹ при 1273 К. Необходимо отметить, что авторы [7] при обработке дифрактограммы исследуемого образца игнорировали практически все слабые отражения с индексами 200, 111, 201 и т.д., в результате чего получили ошибочный результат – идентифицировали структурный тип Gd_3TaO_7 как $Fd\bar{3}m$ (пироклор) с параметрами кристаллической ячейки $a = b = c = 10.77$ Å, что, несомненно, повлияло на результаты дальнейших расчетов термофизических свойств. Кроме того, для расчетов теплопроводности в работах [6, 7] использовали теплоемкость Gd_3TaO_7 , оцененную по правилу Неймана–Коппа из-за отсутствия экспериментальных значений. Полученные в [6, 7] термофизические свойства танталата гадолия, несмотря на отмеченные погрешности в расчетах, достаточно близки к

значениям этих величин для стабилизированного иттрием диоксида циркония, пределом термической стабильности которого является температура 1473 К [10], что подтверждает перспективность применения материалов на основе Gd_3TaO_7 в качестве термобарьерных покрытий или их компонентов. Важным критерием для практического применения новых материалов является их высокотемпературная химическая инертность, в первую очередь, по отношению к оксидам группы CMAS ($CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$) [11, 12]. Определение параметров протекания взаимодействия материалов покрытия с CMAS при высоких температурах является довольно сложной задачей, требующей усилий и затрат времени при прямых экспериментальных исследованиях, однако термодинамическое моделирование фазовых равновесий может существенно упростить ее [13]. Для этого необходимо знать термодинамические величины для всех веществ, участвующих в исследуемом процессе. Величины энтальпий образования ряда танталатов лантаноидов Ln_3TaO_7 измерены методом растворения в расплаве молибдата натрия при температуре 1073 К и приведены в работе [14]. Для Gd_3TaO_7 величина энтальпии образования из оксидов равна $\Delta_f H^\circ(298\text{ K}) = -135.45 \pm \pm 4.87$ кДж/моль. Данные по низкотемпературным зависимостям теплоемкости и других термодинамических функций термодинамических функций для танталатов РЗЭ Ln_3TaO_7 , в целом, и Gd_3TaO_7 , в частности, в литературе не найдены. Высокотемпературная теплоемкость определена ранее в работе [15] методом ДСК в интервале 298–800 К:

$$C_p \text{ (Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)} = 256.96 + 0.03755T - 42.44 \times 10^5/T^2. \quad (1)$$

Целью настоящей работы являлся синтез танталата гадолиния – Gd_3TaO_7 , измерение молярной теплоемкости и расчет термодинамических функций (энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в области температур 2–1350 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез танталата гадолиния проводили методом обратного осаждения с использованием пентахлорида тантала (99.99%), сексвиоксида гадолиния (99.99%) производства ООО “Ланхит”, соляной кислоты (35–38 мас. %, “ос. ч. 20–4”) и водного раствора аммиака (NH_4OH , 25–28 мас. %) производства ООО “Химмед”. Осажденную стехиометрическую смесь гидроксидов тантала и гадолиния обезвоживали и ступенчато отжигали на воздухе при окончательной температуре 1673 К 4 ч. Подробное описание синтеза и измерений теплоемкости методами адиабатической и диф-

ференциальной сканирующей калориметрии приведено в [16]. Идентификацию образца с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии проводили также как в работе [17]. Соотношение оксидов металлов определяли химическим анализом (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 725). Измерения низкотемпературной теплоемкости методом релаксационной калориметрии проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств PPMS-9 Quantum Design Inc. [18]. Для измерений теплоемкости методом релаксационной калориметрии порошкообразный танталат гадолиния прессовали (~400 МПа) в таблетку диаметром 3.0 мм, толщиной ~1 мм, которую отжигали при 1673 К 4 ч. Молярную массу Gd_3TaO_7 принимали равной 764.69368 г/моль в соответствии с рекомендациями [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проведения исследований танталат гадолиния Gd_3TaO_7 синтезирован методом обратного осаждения. Рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал отсутствие посторонних фаз. Полученный образец имеет структурный тип веберита ($C222$) с параметрами кристаллической ячейки $a = 10.632(9)$, $b = 7.528(0)$, $c = 7.541(9)$ Å, что хорошо соответствует литературным данным [14, 20]. Расчеты размеров областей когерентного рассеяния по Дебаю–Шереру показали, что они существенно превышают 100 нм и, следовательно, не являются наноразмерными. Это также подтверждено методом электронной микроскопии. Химическим анализом прекурсора установлен формульный состав синтезированного танталата гадолиния $Gd_{3.07}TaO_{7.10}$ (кислородный индекс рассчитан из соотношения двойных оксидов). Такое отклонение от стехиометрии находится в пределах точности химического анализа и не может существенно повлиять на результаты измерения теплоемкости, как это было показано в работе [21], поэтому дальнейшие вычисления выполнены в расчете на стехиометрический состав Gd_3TaO_7 .

Молярная теплоемкость Gd_3TaO_7 в области низких температур измерена методами релаксационной (2–35 К, 30 точек) и адиабатической (6–309 К, 135 точек) калориметрии, табл. 1. Как видно из рис. 2, данные полученные релаксационным (кр. 1) и адиабатическим (кр. 2) методами, хорошо согласуются между собой и демонстрируют наличие минимума теплоемкости при температуре ~10.8 К. При росте температуры выше ~10.8 К происходит к плавное и закономерное увеличение теплоемкости, не содержащее признаков структурных превращений (рис. 2, врезка).

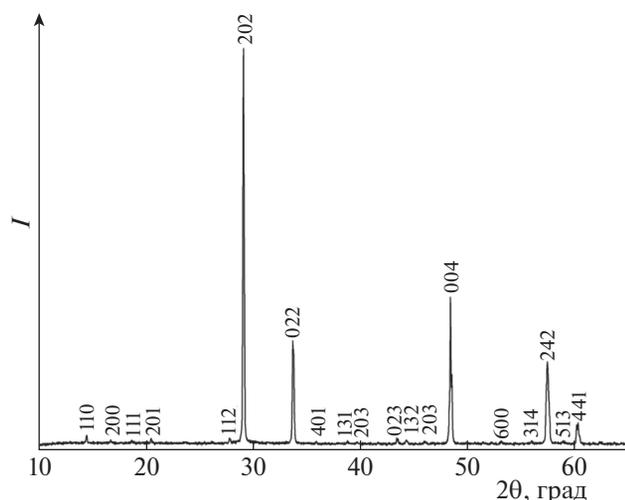


Рис. 1. Дифрактограмма образца танталата гадолиния Gd_3TaO_7 структурного типа веберита $C222_1$ с параметрами ячейки $a = 10.632(9)$, $b = 7.528(0)$, $c = 7.541(9)$ Å, $\lambda = 1.5418$ Å.

Уменьшение температуры ниже 10.8 К приводит к росту теплоемкости, характерному для соединений гадолиния [22–25].

Аномальный вид кривой теплоемкости в области низких температур обусловлен взаимодействием наполовину заполненной $4f$ -электронной оболочки с электрическим полем кристалла Gd_3TaO_7 , приводящим к расщеплению основного состояния и заселению штарковских уровней, а также вкладом магнитного превращения. Эти процессы оказывают незначимое влияние на величину приращения энтальпии при 298.15 К, однако при расчете энтропии и приведенной энергии Гиббса [23, 24, 26] могут дать значительный вклад в абсолютную энтропию до $R \ln 8$ на каждый ион Gd^{3+} . Аномальный рост теплоемкости по данным [22–24, 26] для $Gd(OH)_3$, $GdTaO_4$, $Gd_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Hf_2O_7$ остается экспериментально заметным до температур 18–20 К. Но, так как Gd_3TaO_7 содержит три иона гадолиния, то по нашим оценкам, эта температура повышается до 25–27 К. В области температур ниже этого значения теплоемкость танталата гадолиния можно представить в виде суммы решеточной C_{lat} и избыточной C_{exc} составляющих:

$$C_p = C_{lat} + C_{exc}. \quad (2)$$

Полагая, что величина решеточной теплоемкости в области низких температур до 26 К подчиняется закону кубов Дебая, ее зависимость от температуры можно представить в виде уравнения:

$$C_{lat} = 0.000726T^3 \quad (0-26 \text{ К}). \quad (3)$$

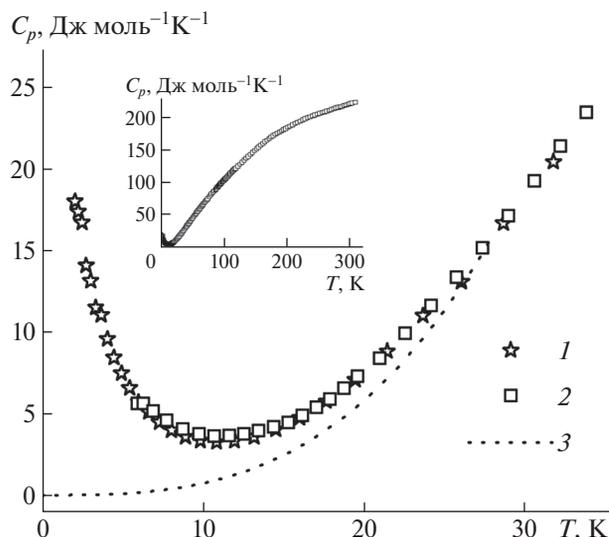


Рис. 2. Молярная теплоемкость Gd_3TaO_7 в интервале 2–35 К: 1 – релаксационная, 2 – адиабатическая калориметрия, 3 – $C_p = 0.000726T^3$ (3); на врезке – область 2 – 310 К.

Найденное оценочное значение решеточной теплоемкости показано на рис. 2, кривая 3, однако определить достоверность, как этой оценки, так и полного вклада низкотемпературных превращений в энтропию (в интервале 0–26 К) при отсутствии экспериментальных данных ниже 2 К не представляется возможным. По этой причине дальнейшие расчеты сглаженных величин термодинамических функций выполнены без учета аномального поведения теплоемкости ниже 2 К.

Молярная теплоемкость в области температур 300–1350 К измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии, рис. 3, точки 1. На врезке рис. 3 показан переход от данных адиабатической к результатам дифференциальной сканирующей калориметрии, и видно их удовлетворительное согласование. Для сравнения на рис. 3 приведен результат расчета теплоемкости по Нейману–Коппу (2) на основе теплоемкостей простых оксидов $C-Gd_2O_3$ [27] и $\beta-Ta_2O_5$ [28]. Максимальная разница 2.5–3.6%, превышающая экспериментальную погрешность метода ДСК в 2.5%, наблюдается на участке 300–500 К, затем уменьшается, однако при экстраполяции данных выше 1400 К снова начинает возрастать, что может привести к ошибочному результату при расчетах высокотемпературных равновесий. Уместно отметить, что расчет по Нейману–Коппу может дать только приблизительный результат уже по причине несовпадения кристаллических структур оксидов и самого танталата гадолиния [29].

Таблица 1. Экспериментальная теплоемкость Gd_3TaO_7 в области 2–345 К, $M = 764.69368$ г/моль, $p = 101.3$ кПа

T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)	T , К	C_p , Дж/(моль К)
Релаксационная калориметрия, масса образца 0.01595 г					
2.038	17.997	5.431	6.5614	14.513	4.0139
2.242	17.362	5.988	5.7018	15.997	4.7384
2.478	16.699	6.605	5.0812	17.642	5.7452
2.730	14.067	7.284	4.4597	19.444	7.0624
3.011	13.120	8.033	3.9695	21.435	8.8097
3.322	11.486	8.906	3.5677	23.653	10.9963
3.666	11.038	9.827	3.3308	26.054	13.0735
4.045	9.5660	10.836	3.2419	28.657	16.6579
4.457	8.4206	11.945	3.3142	31.758	20.4187
4.922	7.4661	13.159	3.5527	34.967	24.7637
Адиабатическая калориметрия, масса образца 2.12686 г					
5.95	5.580	66.71	66.10	151.7	151.9
6.32	5.600	68.37	68.05	155.0	154.6
6.92	5.110	70.04	69.91	158.3	157.2
7.75	4.550	71.89	72.09	161.6	159.9
8.76	4.030	73.95	74.55	164.9	162.6
9.76	3.720	76.01	77.16	168.2	165.1
10.72	3.596	78.07	79.78	171.6	167.6
11.64	3.612	80.13	82.35	174.9	170.0
12.55	3.728	82.20	84.54	178.2	172.0
13.45	3.906	84.27	86.29	181.5	174.1
14.41	4.140	86.34	88.54	184.8	176.0
15.30	4.430	87.33	89.18	188.1	177.7
16.19	4.862	88.41	91.67	191.4	179.4
17.05	5.353	89.37	91.86	194.7	181.3
17.91	5.854	90.48	93.68	198.0	183.1
18.77	6.521	91.41	94.09	201.3	184.9
19.63	7.247	92.55	95.83	205.1	186.9
20.98	8.368	93.45	96.34	209.1	189.0
22.58	9.889	94.62	97.87	213.2	191.0
24.18	11.60	95.49	98.54	217.2	192.9
25.78	13.34	96.70	100.2	221.2	194.5
27.39	15.13	97.54	100.8	225.2	196.7
29.00	17.08	98.77	102.6	229.1	198.2
30.61	19.24	99.58	103.1	233.0	199.9
32.22	21.36	100.9	104.5	237.0	201.4
33.83	23.43	102.3	105.3	241.0	203.0
35.46	25.36	103.6	107.4	244.8	204.1
37.08	27.72	105.5	108.9	248.7	205.2
38.70	29.97	106.9	110.7	252.5	206.5
40.33	32.10	108.8	112.3	256.3	207.9
41.97	34.20	110.2	114.0	260.0	208.8
43.60	36.31	112.1	115.7	263.7	210.1
45.24	38.50	113.6	117.2	267.3	211.4

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль K})$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль K})$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль K})$
46.90	40.72	115.4	119.0	270.9	212.5
48.54	42.92	116.9	120.5	274.5	213.8
50.18	45.10	118.7	121.7	278.0	214.9
51.83	47.29	122.0	124.9	281.5	215.7
53.48	49.40	125.3	128.1	284.9	216.8
55.13	51.45	128.6	131.0	287.8	217.4
56.78	53.56	131.9	134.0	291.2	218.8
58.44	55.67	135.2	137.0	294.5	219.6
60.09	57.78	138.5	140.0	297.7	220.5
61.75	59.89	141.8	143.1	300.9	221.8
63.40	62.03	145.1	146.1	303.9	222.5
65.06	64.07	148.4	148.9	309.4	224.1

Полученные данные в области температур 310–1350 К могут быть удовлетворительно описаны уравнением Майера–Келли [30]:

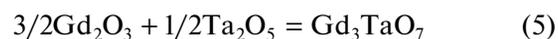
$$C_p \text{ (Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)} = 238.51 + 0.0531564 \times T - 2970157.7/T^2, \quad R^2 = 0.99997. \quad (4)$$

Температурная зависимость теплоемкости в области 300–800 К удовлетворительно согласуется с данными работы [15] (1), рис. 3 (кривая 3).

Сглаживание экспериментальных данных по теплоемкости танталата гадолиния во всем интервале экспериментально охваченных температур выполнено с использованием полинома шестой степени для интервала 2–38 К и с помощью программы SpFit [31, 32] в области 30–1350 К. Стыковка полиномов проведена в области 30–38 К. Коэффициенты полиномов приведены в табл. 2. Термодинамические функции в низкотемпературной области вычислены, исходя из найденного полинома $C_p = \sum a_i T^i$ ($i = 0, \dots, 6$) без учета вклада аномальной теплоемкости в области 0–2 К. Мы полагаем, что учет вклада низкотемпературной аномалии ниже 2 К может увеличить молярную энтропию танталата гадолиния при 298.15 К до 304.5 Дж моль⁻¹ К⁻¹. Для более высоких температур расчет функций выполнен с помощью программы SpFit, табл. 3.

Как отмечено выше, в работе [14] методом сброса в расплав молибдата натрия определена энтальпия растворения при 1073 К и рассчитана энтальпия образования Gd_3TaO_7 из оксидов ($\Delta_f H^\circ_{\text{ox}}(298.15 \text{ K}) = -135.45 \pm 4.87$ кДж/моль. Необходимая для модельных расчетов величина стандартной энтальпии образования танталата гадолиния из простых веществ может быть рассчитана с использованием величин энтальпий образования оксидов: Gd_2O_3 ($\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -1819.7 \pm$

± 3.6 кДж/моль [27] и Ta_2O_5 ($\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -2047.231 \pm 1.673$ кДж/моль [28]) по реакции



и составит $\Delta_f H^\circ(\text{Gd}_3\text{TaO}_7, 298.15 \text{ K}) = -3888.6 \pm \pm 4.9$ кДж/моль. Энергию Гиббса образования Gd_3TaO_7 из простых веществ при стандартных условиях можно рассчитать по уравнению

$$\Delta_f G^\circ(\text{Gd}_3\text{TaO}_7) = \Delta_f H^\circ(\text{Gd}_3\text{TaO}_7) - 298.15[S^\circ(\text{Gd}_3\text{TaO}_7) - 3S^\circ(\text{Gd}) - S^\circ(\text{Ta}) - 3.5S^\circ(\text{O}_2)] = -3681.8 \text{ кДж/моль.} \quad (6)$$

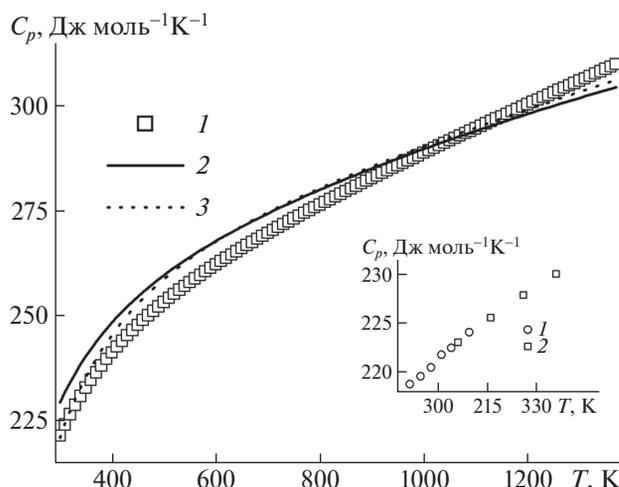


Рис. 3. Молярная теплоемкость танталата гадолиния в области температур 300–1350 К: 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по Нейману–Коппу, 3 – работа [15]. На врезке – стыковка данных адиабатической (1) и дифференциальной сканирующей (2) калориметрии.

Таблица 2. Коэффициенты сглаживающих полиномов

2–38 К		30–1350 К		
$C_p = \sum a_i T^i$		$C_p = \sum \alpha_i C_{En}(\theta_i/T)$		
		i	α_i	θ_i
0	33.084			
1	-9.6183	1	3.468503	5527.821
2	1.25	2	1.225999	2036.580
3	-0.08477	3	1.330071	91.32325
4	0.003197	4	3.543486	228.9503
5	-6.1536×10^{-5}	5	5.566297	579.8480
6	4.7085×10^{-7}			

Примечание. $C_p = \sum_{i=1}^k \alpha_i C_{En}(\frac{\theta_i}{T})$, где $C_{En}(T) = 3Rk^2 \times \frac{\exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}$; и $x = \frac{\theta}{T}$, k – число членов разложения (программа CpFit [29, 30]).

Необходимые для расчета значения стандартной энтропии простых веществ содержатся в [33].

Перспективы использования танталата гадолиния Gd_3TaO_7 в качестве высокотемпературного материала определяют необходимость оценки его стабильности по отношению к составляющим оксидам, которая может быть выполнена расчетом энергии Гиббса образования из оксидов в интервале от комнатной до температуры фазового перехода (1800 К). Для этого необходимы энтальпия образования Gd_3TaO_7 $\Delta_f H^\circ = -135.45 \pm 4.87$ кДж/моль из оксидов при стандартных условиях [14], а также величины энтропий и изменений энтальпий, которые могут быть рассчитаны из температурных зависимостей теплоемкости Gd_3TaO_7 , Gd_2O_3 и Ta_2O_5 , табл. 4.

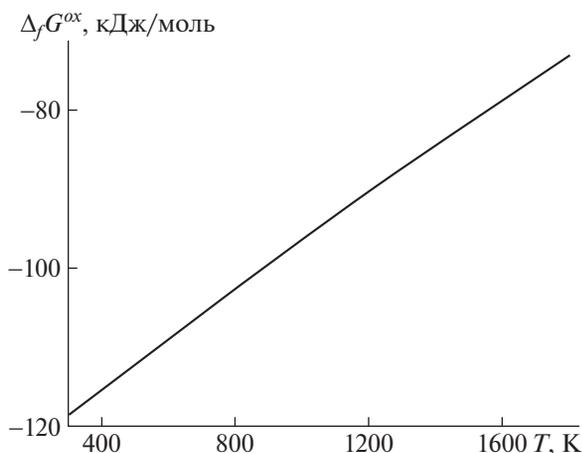


Рис. 4. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса образования танталата гадолиния (5) в области высоких температур.

Изменение энергии Гиббса в интервале 300–1800 К получено из уравнения:

$$\Delta G_{ox}(298.15-1800 \text{ К}) = \Delta_f G_{ox}(Gd_3TaO_7, 298.15 \text{ К}) + [\Delta G(Gd_3TaO_7) - (3/2)\Delta G(Gd_2O_3) - (1/2)\Delta G(Ta_2O_5)]. \quad (7)$$

Температурная зависимость энергии Гиббса образования Gd_3TaO_7 приведена на рис. 4. Как видно, высокие отрицательные значения $\Delta_f G_{ox}(Gd_3TaO_7)$ свидетельствуют о том, что реакция распада на оксиды в интервале температур 300–1800 К невозможна.

Представляет интерес также оценка вероятности протекания реакции образования Gd_3TaO_7 из ортотанталата гадолиния $GdTaO_4$ и сексвиоксида гадолиния по реакции



В работе [34] имеются данные по теплоте образования $GdTaO_4$ из оксидов $\Delta Q = +38.5 \pm 1.5$ ккал/моль (161.1 ± 6.2 кДж/моль) и рассчитанная величина энтальпии образования из элементов -954.8 ккал/моль (-3994.88 кДж/моль), для вычисления которой авторы использовали энтальпию образования Gd_2O_3 из [35]. Проверка указанных величин показала, что величина энтальпии образования $GdTaO_4$ из элементов оценена неверно.

Использование величины энтальпии образования из оксидов и данные по энтальпиям образования оксидов гадолиния (-1819.7 ± 3.6 кДж/моль [27]) и тантала ($\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}) = -2047.231 \pm 1.673$ кДж/моль [28]) дает величину $\Delta_f H^\circ(GdTaO_4, 298 \text{ К}) = -2047.23$ кДж/моль, в то время как в работе [34] приведена почти в два раза бóльшая величина. В связи с этим, мы полагаем, что на основании литературных данных [34] достоверно оценить вероятность распада Gd_3TaO_7 не представляется возможным.

Таким образом, на синтезированном и охарактеризованном образце танталата гадолиния Gd_3TaO_7 методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии выполнены измерения молярной теплоемкости в интервале температур 2–1350 К. В области низких температур обнаружено существование минимума теплоемкости при 10.8 К. Рост теплоемкости с понижением температуры обусловлен магнитным превращением и взаимодействием 4f-электронной оболочки с электрическим полем кристалла Gd_3TaO_7 . Следствием этого процесса является аномальный вклад в энтропию танталата гадолиния. Выполнено сглаживание экспериментальных данных и рассчитаны термодинамические функции Gd_3TaO_7 без учета вклада аномальной области 0–2 К. Полученные результаты могут быть использованы в термодинамических

Таблица 3. Сглаженная теплоемкость и термодинамические функции Gd_3TaO_7 , $p = 101.3$ кПа

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$S(T) - S(2\text{ К})$, Дж/(моль К)	$H(T) - H(2\text{ К})$, Дж/моль	$\Phi(T)$, Дж/(моль К)
2	18.22	0	0	0
3	13.44	6.434	15.71	1.198
4	9.943	9.793	27.30	2.968
5	7.460	11.73	35.93	4.543
6	5.752	12.93	42.48	5.848
7	4.628	13.72	47.63	6.920
8	3.940	14.29	51.88	7.808
9	3.568	14.73	55.61	8.553
10	3.423	15.10	59.09	9.190
12	3.578	15.73	66.01	10.23
14	4.101	16.32	73.64	11.06
16	4.892	16.91	82.59	11.75
18	5.961	17.55	93.39	12.36
20	7.353	18.25	106.7	12.91
22	9.097	19.02	123.0	13.43
24	11.17	19.90	143.3	13.93
26	13.51	20.89	167.9	14.43
28	15.99	21.98	197.4	14.93
30	18.55	23.17	231.9	15.44
32	21.00	24.45	271.6	15.96
34	23.47	25.80	316.2	16.50
36	26.11	27.22	365.9	17.06
38	28.74	28.70	420.7	17.63
40	31.40	30.24	480.9	18.22
50	44.90	38.70	862.4	21.45
60	57.90	48.05	1377	25.10
70	70.06	57.90	2018	29.08
80	81.54	68.01	2776	33.31
90	92.60	78.26	3647	37.73
100	103.3	88.57	4627	42.30
110	113.7	98.91	5712	46.98
120	123.7	109.2	6900	51.73
130	133.2	119.5	8185	56.55
140	142.2	129.7	9562	61.42
150	150.6	139.8	11027	66.31
160	158.4	149.8	12572	71.21
170	165.6	159.6	14192	76.12
180	172.3	169.3	15882	81.03
190	178.4	178.7	17636	85.93
200	184.0	188.0	19448	90.80
220	194.0	206.1	23231	100.5
240	202.4	223.3	27198	110.0
260	209.7	239.8	31321	119.3
280	215.9	255.6	35579	128.5

Таблица 3. Окончание

T, K	C_p , Дж/(моль К)	$S(T) - S(2 K)$, Дж/(моль К)	$H(T) - H(2 K)$, Дж/моль	$\Phi(T)$, Дж/(моль К)
298.15	220.9	269.3	39543	136.7
300	221.4	270.7	39953	137.5
320	226.2	285.1	44429	146.3
340	230.4	299.0	48996	154.9
350	232.4	305.7	51310	159.1
400	240.9	337.3	63150	179.4
450	247.7	366.1	75370	198.6
500	253.3	392.4	87900	216.6
550	258.1	416.8	100689	233.8
600	262.4	439.5	113703	250.0
650	266.2	460.6	126917	265.4
700	269.7	480.5	140314	280.0
750	273.0	499.2	153883	294.0
800	276.3	516.9	167617	307.4
850	279.4	533.8	181510	320.2
900	282.5	549.8	195559	332.5
950	285.6	565.2	209763	344.4
1000	288.7	579.9	224120	355.8
1050	291.6	594.1	238628	366.8
1100	294.6	607.7	253284	377.4
1150	297.5	620.9	268087	387.7
1200	300.3	633.6	283034	397.7
1250	303.1	645.9	298120	407.4
1300	305.8	657.8	313344	416.8
1350	308.4	669.4	328701	426.0

Таблица 4. Температурные зависимости теплоемкости Gd_3TaO_7 , Gd_2O_3 [27] и Ta_2O_5 [28] $C_p = A + BT - C/T^2 - DT^2$

Вещество	A , Дж/(моль К)	$B \times 10^{-3}$, Дж/моль	C , Дж/(моль К ³)	$D \times 10^{-6}$, Дж К/моль	$\Delta T, K$	Источник
Gd_3TaO_7	238.51	53.1564	2970158	0	300–1350	Эта работа
Gd_2O_3	114.6104	15.2344	1249170	0	300–1500	[27]
Ta_2O_5	142.29	55.45	1975090	14.8944	300–1593	[28]

расчетах высокотемпературных фазовых равновесий с участием Gd_3TaO_7 . Полученные результаты использованы для расчета энтальпии образования Gd_3TaO_7 из простых веществ и энергии Гиббса образования танталата гадолиния из оксидов и из простых веществ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, <https://rscf.ru/project/18-13-00025>, с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Timofeeva N.I., Mordovin O.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1970. V. 15. P. 440.
2. *Portnoi K.I., Timofeeva N.I., Salibekov S.E.* // Izv. AN SSSR. Inorgan. mater. 1975. V. 11. P. 384 (on Russian).

3. *Yokogama Y., Ishzawa N., Somiya S., Yoshimura M.* // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. P. 2073.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb08261.x>
4. *Chen C.-F., Synowicky R.A., Brand M. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 1847.
<https://doi.org/10.1111/jace.15359>
5. *Preux N., Rolle A., Merlin C. et al.* // C. R. Chimie. 2010. V. 13. P. 1351.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.07.009>
6. *Wu F., Wu P., Chen L., Feng J.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.002>
7. *Xue Z., Ma Y. Guo H.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 759.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.266>
8. *Pan W., Phillpot S.R., Wan C. et al.* // MRS Bulletin. 2012. V. 37. P. 917.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>
9. *Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2004. V. 24. 1.
[https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00129-8)
10. *Fergus J.W.* // Metall. Mater. Trans. 2014. V. E 1. P. 118.
<https://doi.org/10.1007/s40553-014-0012-y>
11. *Li D., Jiang P., Gao R. et al.* // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. P. 551.
<https://doi.org/10.1007/s40145-021-0457-2>
12. *Nieto A., Agrawal R., Bravo L. et al.* // International Materials Reviews. 2020. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1824414>
13. *Poerschke D.L., Jackson R.W., Levi C.G.* // Ann. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47. P. 297.
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-010917-105000>
14. *Subramani T., Navrotsky A.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 16126.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02675>
15. *Klimenko A.N., Sergeev V.S., Sirotkin V.P.* // Izv. AN SSSR. Inorg. mater. 1988. V. 24. P.1052 (on Russian).
16. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Guskov V.N. et al.* // Russ. J. Inorgan. Chem. 2018. V. 63. P. 1599.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120215>
17. *Guskov A.V., Gagarin P.G. Guskov V.N. et al.* // Ibid. 2021. V. 66. P. 1512.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100077>
18. <https://www.qdusa.com/products/ppms.html>
19. *Wieser M.E.* // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. 2051.
<https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
20. *Data base PDF Number 00-038-1409.*
21. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072>
22. *Ryumin M.A., Sazonov E.G., Guskov V.N. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 728.
<https://doi.org/10.1134/S00201685170701147>
23. *Lutique S., Javorsky P., Konings R.J.M. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2004. V. 36. P. 609.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.03.017>
24. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822.
<https://doi.org/10.1016/J.ceramint.2020.02.052>
25. *Chirico R.D., Westrum E.F. Jr.* // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 71.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4)
26. *Westrum E.F. Jr.* // J. Thermal Anal. 1985. V. 30. P. 1209.
<https://doi.org/10.1007/bf01914288>
27. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al.* // J. Phys. Chem. Refer. Data. 2014. V. 43. P. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
28. *Jacob K.T., Shekhar C., Waseda Y.* // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 748.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.006>
29. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský et al.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00177-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00177-6)
30. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
31. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // Calphad. 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
32. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
33. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
34. *Панова Т.И., Исупова К.И., Келер Э.К.* // Неорган. материалы. 1978. Т. 14. С. 781.
35. *Глушкова В.Б.* Полиморфизм окислов редкоземельных элементов // Л.: Наука. 1967. 133 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ
ПОЛИОКСИДОВ ВОДОРОДА H_2O_3 И H_2O_4 В СОСТАВЕ
ПЕРЕКИСНО-РАДИКАЛЬНЫХ КОНДЕНСАТОВ© 2022 г. А. В. Леванов^{a,*}, О. Я. Исайкина^a^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 29.06.2021 г.

После доработки 28.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Выполнены экспериментальные исследования кинетики разложения перекисно-радикальных конденсатов (ПРК) в условиях возрастания температуры по линейному закону и при контроле за ходом процесса путем измерения давления газообразных продуктов в системе постоянного объема. Предложен оригинальный метод решения обратной задачи неизотермической кинетики, не требующий преобразования экспериментальной зависимости $P(T)$. Впервые обнаружены четыре стадии газовой выделенности при разложении ПРК, определены их температурные интервалы и кинетические характеристики. Проанализированы спектры комбинационного рассеяния перекисно-радикальных конденсатов (ПРК) при различных температурах. На основании полученных результатов предложено отнесение стадий разложения к реакциям распада тетраоксида водорода H_2O_4 и триоксида H_2O_3 . Установлены температурные интервалы устойчивости и кинетические характеристики реакций разложения полиоксидов H_2O_4 и H_2O_3 в составе ПРК. Определен количественный состав свежеприготовленных конденсатов.

Ключевые слова: триоксид водорода, тетраоксид водорода, перекисно-радикальный конденсат, кинетика разложения, энергия активации, неизотермическая кинетика, прямая и обратная задачи кинетики

DOI: 10.31857/S0044453722060152

Полиоксиды водорода (триоксид H_2O_3 и тетраоксид H_2O_4) — это соединения с несколькими последовательными связями O—O, высшие члены гомологического ряда H_2O , H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_4 [1]. Их изучение представляет интерес потому, что они являются ключевыми интермедиатами многих важных химических процессов (например, радиолиз воды; реакции с участием озона, синглетного кислорода, радикалов OH и HO_2), а также в связи с вопросами химической теории. Единственным методом синтеза значимых количеств обоих полиоксидов является их получение в составе перекисно-радикальных конденсатов (ПРК), формирующихся в ходе низкотемпературной конденсации ($T \sim 80$ К) кислород-водородных систем, атомизированных в неравновесных электрических разрядах при низком давлении (порядка 100 Па) [1–3]. Основными компонентами ПРК являются вода, перекись водорода, триоксид и тетраоксид водорода [1]. Следует отметить, что существование триоксида водорода установлено в 1970-х годах [4–6], и с тех пор этот полиоксид изучался не только в составе

ПРК, но и как продукт и интермедиат низкотемпературного озонирования ряда органических соединений (см. [7, 8] и ссылки в них). Доказательства существования тетраоксида водорода представлены относительно недавно в нашей публикации 2011 г. [9]. В работе [9] и последующих исследованиях [10–14] установлены условия синтеза ПРК, содержащих значительные количества полиоксидов H_2O_4 и H_2O_3 , подробно охарактеризованы колебательные спектры этих молекул, и разработана методика количественного определения основных компонентов ПРК на основе спектров комбинационного рассеяния (КР).

Важнейшей особенностью полиоксидов водорода H_2O_3 и H_2O_4 и содержащих их конденсатов является термическая неустойчивость. Обычно ПРК получают при температуре кипения жидкого азота (77 К). При повышении температуры, ПРК сохраняются в неизменном виде до 90–100 К. Дальнейший рост температуры ведет к изменению свойств конденсатов, причем распад основных компонентов начинается выше 150 К и происходит по реакциям $H_2O_3 \rightarrow H_2O + O_2$, $H_2O_4 \rightarrow$

→ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. Нагрев до комнатной температуры приводит к полному исчезновению полиоксидов водорода [1]. Конечными продуктами разложения ПРК являются газообразный молекулярный кислород и водный раствор перекиси водорода.

Кинетика разложения ПРК изучалась многими авторами начиная с 1940 года [15–23], причем за ходом процесса следили по возрастанию давления газообразного O_2 . Подробный обзор всех исследований по теме представлен в публикации [1]. Первоначально найдены две стадии газовой выделения при разложении [17, 19], в дальнейших работах [20, 21] обнаружены три стадии. Имеются существенные расхождения между кинетическими параметрами стадий, приводимыми в различных публикациях [20–23]. Таким образом, действительное число стадий и их кинетические характеристики не были достоверно установлены.

Важной проблемой, не нашедшей решения в предыдущих исследованиях, является вопрос о природе этих стадий: обусловлены ли они разложением одного химического соединения в различных фазах, или разложением нескольких соединений? В большинстве предшествующих публикаций считается, что несколько стадий газовой выделения при разложении ПРК обусловлены разложением одного вещества в изменяющихся при нагреве конденсата условиях. Только в работах [15, 21] предполагается, что стадии газовой выделения соответствуют разложению двух веществ (H_2O_4 , затем H_2O_3 [15]; или H_2O_3 , затем H_2O_4 [21]). Однако все эти заключения являются умозрительными, поскольку не был известен состав изучаемых конденсатов. Именно недостаточность информации об исходном составе ПРК и его изменении при разложении в предыдущих работах объективно не позволила соотнести характеристики стадий разложения со свойствами индивидуальных полиоксидов водорода H_2O_3 и H_2O_4 .

Перед настоящей работой поставлены следующие задачи:

- 1) исследование кинетики газовой выделения при нагреве с постоянной скоростью ПРК, синтезированных из кислород-водородных смесей;
- 2) анализ этого процесса методами феноменологической неизотермической кинетики, идентификация отдельных стадий газовой выделения;
- 3) регистрация спектров КР конденсатов и оценка содержания основных компонентов (H_2O_4 , H_2O_3 и H_2O_2) при различных температурах, определение количественного состава свежеприготовленных конденсатов;
- 4) выяснение вопроса, распад каких соединений соответствует стадиям термического разложения ПРК;
- 5) установление температурных интервалов устойчивости и кинетических характеристик

реакций разложения полиоксидов водорода H_2O_3 и H_2O_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и исследование конденсатов выполняли на двух установках (№ 1 и № 2); их подробные описания и схемы реакторов приведены в наших публикациях [10] (№ 1) и [9] (№ 2). Кинетику газовой выделения при разложении ПРК изучали на установке № 1 с реактором в форме U-образной трубки, снабженным неохлаждаемыми титановыми электродами [10]. ПРК получали из кислород-водородных газовых смесей (скорость потока 4.0 л/ч (ст.у.), состав 20–80 об. % O_2 , остальное H_2). Электрический разряд горел при напряжении 0.8–0.9 кВ и силе тока 45–100 мА, давление в ходе синтеза составляло около 100 Па, длительность 60–100 мин. Реактор был погружен в жидкий азот, и конденсат образовывался на небольшом участке в нижней центральной части трубки между электродами.

Исследование кинетики термического разложения ПРК осуществлялось без извлечения из реактора. После синтеза, дьюар с жидким азотом снимали. Не отсоединяя от установки, U-образную трубку быстро погружали в низкотемпературный термостат – сосуд, заполненный охлажденным *n*-пентаном или петролевым эфиром объемом 1 л, и снабженный нагревателем (нихромовая спираль, нагреваемая постоянным током 1.2 А, 15 В) и механической пропеллерной мешалкой. Начальная температура составляла 135–137 К, нагрев осуществлялся в линейном режиме со скоростью 1.1–1.2 К/мин в различных экспериментах. В ходе нагрева реактор и его содержимое подвергались ощутимому воздействию вибрации, производимой мешалкой, что способствовало перемешиванию содержимого реактора и исключало возникновение пересыщенных растворов кислорода. Благодаря невысокой скорости нагрева, температура U-образной трубки и конденсата была практически равна температуре охлаждающей жидкости. Давление выделяющегося кислорода измерялось с помощью электронного датчика АИР-20/М2 (с тензопреобразователями), температура хладагента в криостате – с помощью платинового термосопротивления. Полученные значения давления и температуры в зависимости от времени записывались в компьютер с помощью модуля ввода МВА-8 и преобразователя интерфейсов АС-4 (фирма Овен). Анализ данных осуществлялся с помощью программы Microsoft Excel.

Количественное определение конечных продуктов разложения ПРК выполняли по известным методикам (см. напр. [9]): O_2 – по давлению в известном объеме, H_2O_2 – титрованием с пер-

манганатом калия, воду – по разности масс всех жидких продуктов разложения и перекиси водорода.

Исследования конденсатов методом спектроскопии КР выполняли на установке № 2 [9]. ПРК получали из кислород-водородных газовых смесей (скорость потока 4.0 л/ч (ст.у.), состав 60 или 80 об. % O_2 , остальное H_2), диссоциированных в СВЧ-разряде номинальной мощности 12–15 Вт, при давлении около 100 Па, в ходе конденсации на поверхности, охлаждаемой жидким азотом; длительность синтеза составляла 30–200 мин. Обогащенные кислородом исходные смеси использовали потому, что они обеспечивают образование конденсатов со значительным содержанием H_2O_3 и H_2O_4 [9]. В ходе синтеза газовая смесь $H_2 + O_2$ проходила через зону СВЧ-разряда, а затем направлялась на холодную поверхность – “палец” криостата, заполненного жидким азотом, – на которой образовывался ПРК. Расстояние от верхнего края разрядника до нижнего конца “пальца” составляло 3.5 см. Регистрация спектров КР производилась с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon HR 800 UV (дифракционная решетка 1800 шт./мм) снабженного выносной измерительной головкой. Для возбуждения спектров применялось излучение ионного аргонового лазера (514.53 нм), мощность на образце ~50 мВт.

Спектры конденсатов на различных стадиях разложения регистрировали после циклов нагрева – замораживания, причем в качестве хладоагента в криостате использовали пентан или петролейный эфир, охлаждаемые жидким азотом. Температуру ПРК оценивали на основе измерений температуры хладоагента с помощью криотермометра КТ-201 (Radiopan) или платинового термосопротивления, присоединенного к прибору ТРМ1 (фирма Овен). Следует отметить, что в этих экспериментах температуры хладоагента и конденсата могли различаться на величину до 10 К. Также о температуре конденсатов судили по изменению их вида, вызываемому фазовыми переходами (кристаллизация происходит при 158–163 К, плавление при 203–212 К, см. обзор [1] и ссылки в нем).

АНАЛИЗ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПРК МЕТОДАМИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В этом разделе выведены основные формулы неизотермической кинетики и предложен метод решения обратной задачи применительно к случаю, когда разложение компонента в твердой фазе является процессом первого кинетического порядка, а исходными экспериментальными данными являются зависимости давления продукта разложения – кислорода O_2 – от температуры,

$P(T)$. Хотя методы решения прямой и обратной задач неизотермической кинетики хорошо разработаны и представлены в литературе (см. например [24–27]), необходимо иметь математические формулы и методики анализа результатов, полученных в конкретных экспериментальных условиях настоящей работы.

В неизотермической кинетике обычно анализируют температурную зависимость степени превращения, однако в нашем случае оперировать степенью превращения весьма неудобно, поскольку процесс многостадийный и температурные диапазоны стадий могут пересекаться. Для определения кинетических параметров газовой выделенной при разложении ПРК целесообразно использовать именно зависимость $P(T)$ без каких-либо преобразований.

Рассмотрим задачу об увеличении давления газа при разложении ПРК в закрытой системе постоянного объема, при линейном возрастании температуры конденсата. Свежеприготовленный ПРК представляет собой однородное вещество, в котором находятся активные компоненты в определенной концентрации; таким же образом будем рассматривать конденсат на различных стадиях разложения. В литературе (см. например [22, 23]) принято, что распад ПРК на всех стадиях является процессом первого кинетического порядка. В настоящей работе кинетический анализ разложения конденсатов также базируется на этом допущении: будем считать, что активные компоненты ПРК разлагаются по одной или нескольким одностадийным реакциям первого порядка, причем каждой реакции соответствует своя стадия выделения газообразного продукта.

Сначала рассмотрим случай, когда имеет место одна стадия газовой выделенной. Система представляет собой отсек экспериментальной установки (включая реактор с ПРК), в котором происходит разложение конденсата и куда выделяется газообразный продукт разложения. Можно считать, что она состоит из двух частей: в одной части малого объема $V_{\text{конд}}$ находится конденсат, имеющий низкую температуру T , в другую часть с объемом $V_{\text{газ}}$ ($V_{\text{газ}} \gg V_{\text{конд}}$) и температурой $T_{\text{газ}}$, равной комнатной температуре, выделяется газообразный продукт разложения, давление которого равно P . Величины P и n (число молей активного компонента в конденсате) связаны соотношением

$$n = (P_{\infty} - P)V_{\text{газ}}/(RT_{\text{газ}}),$$

где P_{∞} – давление газообразного продукта по окончании разложения, R – универсальная газовая постоянная.

Уменьшение концентрации активного компонента по реакции первого порядка описывается кинетическим законом

$$-dn/dt = kn,$$

где t – время, k – константа скорости реакции. Температурная зависимость константы представляется формулой Аррениуса

$$k(T) = A \exp(-E/RT).$$

При повышении температуры T конденсата с постоянной скоростью

$$\beta = dT/dt = \text{const},$$

количество компонента изменяется с ростом температуры по закону

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)n,$$

а температурная зависимость давления газообразного продукта определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{dP}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(P_{\infty} - P). \quad (1)$$

Разделение переменных и интегрирование (1) с учетом начального условия $P=0$ при $T=0$ приводит к выражению

$$\ln \frac{P_{\infty} - P}{P_{\infty} - 0} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (2)$$

Интеграл по температуре в правой части равенства (2) не берется в элементарных функциях, но допускает представление через специальную математическую функцию – интегральную экспоненту. Выполним преобразование правой части (2):

$$\begin{aligned} \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT &= \frac{AE}{\beta R} \times \\ &\times \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\left(\frac{RT}{E}\right) = \frac{AE}{\beta R} F(T), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} F(T) &\equiv \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\left(\frac{RT}{E}\right) = \\ &= \int_0^{RT/E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\left(\frac{RT}{E}\right) = \int_0^{RT/E} e^{-1/w} dw, \end{aligned} \quad (3)$$

переменная интегрирования $w = RT/E$. Интегрирование выражения (3) по частям приводит к результату

$$\begin{aligned} F(T) &= \int_0^{RT/E} e^{-1/w} dw = \\ &= e^{-1/w} dw \Big|_0^{RT/E} - \int_0^{RT/E} w e^{-1/w} (-1) d\left(\frac{1}{w}\right) = \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{RT}{E} e^{-E/RT} + \int_0^{RT/E} \frac{e^{-1/w}}{1/w} d\left(\frac{1}{w}\right) = \\ &= \frac{RT}{E} e^{-E/RT} - E_1\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{RT}{E} e^{-E/RT} + E_i\left(-\frac{E}{RT}\right), \end{aligned} \quad (5)$$

где функции $E_1(x) = -E_i(-x)$ называются *интегральной показательной функцией* (*интегральной экспонентой*) [28]. Они определяются выражениями

$$E_1(x) = \int_1^{+\infty} \frac{e^{-xt}}{t} dt = \int_x^{+\infty} \frac{e^{-u}}{u} du, \quad (6)$$

$$E_i(x) = -\int_{-x}^{+\infty} \frac{e^{-u}}{u} du.$$

Результат (5) был получен на основе определений (6) с помощью преобразования (4) через новые переменные y и z : $w = 1/y$, $y = zE/RT$:

$$\begin{aligned} \int_0^{RT/E} \frac{e^{-1/w}}{1/w} d\left(\frac{1}{w}\right) &= -\int_{E/RT}^{+\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy = \\ &= -\int_1^{+\infty} \frac{e^{-z\frac{E}{RT}}}{z\frac{E}{RT}} d\left(z\frac{E}{RT}\right) = \\ &= -\int_1^{+\infty} \frac{e^{-z\frac{E}{RT}}}{z} dz = -E_1\left(\frac{E}{RT}\right) = E_i\left(-\frac{E}{RT}\right). \end{aligned}$$

Таким образом, результат интегрирования выражения (2) можно записать в виде выражения

$$\ln \frac{P_{\infty} - P}{P_{\infty} - 0} = \frac{AE}{\beta R} F(T), \quad (7)$$

где

$$F(T) = \frac{RT}{E} e^{-E/RT} + E_i\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (8)$$

Функция $F(T)$ (8) имеет важное значение в не-изотермической кинетике (см. например [25, 29]). При ее вычислении, значения интегральной экспоненты $E_i(x)$ можно с очень высокой точностью определить с помощью функции *Exp_integr* из свободно распространяемой надстройки Xnumbers [30] для Microsoft Excel.

Преобразовывая (7), получаем уравнение зависимости давления P газообразного продукта разложения от температуры T конденсированной фазы,

$$P = P_{\infty} \left[1 - \exp \left(- \frac{AE}{\beta R} F(T) \right) \right]. \quad (9)$$

График зависимости $P(T)$, определяемый уравнением (9), имеет характерный вид немного несимметричной S-образной “волны”.

Когда процесс газовой выделения имеет несколько стадий первого порядка, зависимость общего давления газообразных продуктов разложения от температуры определяется суммой выражений (9) для каждой стадии:

$$P = \sum_{j=1}^m P_{\infty,j} \left[1 - \exp \left(\frac{A_j E_j}{\beta R} F \left(\frac{E_j}{RT} \right) \right) \right], \quad (10)$$

где m – число стадий.

При исследовании разложения перекисно-радикальных конденсатов, обратная задача неизотермической кинетики формулируется как задача об определении параметров уравнения Аррениуса (энергии активации и предэкспоненциального множителя для каждой стадии) из экспериментальной зависимости давления от температуры. При этом активные компоненты распадаются по известному кинетическому закону, отвечающему реакции первого порядка

Для единичной стадии газовой выделения, зависимость $P(T)$ описывается уравнением (9) с тремя параметрами P_{∞} , E , A . Их можно найти минимизацией функционала расхождения

$$\Phi(P_{\infty}, E, A) = \sum_i [P_{\text{экс}}(T_i) - P_{\text{расч}}(T_i; P_{\infty}, E, A)]^2 \rightarrow \min. \quad (11)$$

В настоящей работе предложен следующий метод решения задачи минимизации (11). Величина P_{∞} очевидным образом определяется из экспериментального графика $P(T)$ как максимальное предельное давление. Далее из графика находят температуру $T_{1/2}$, соответствующую половине предельного давления $P_{1/2} = P_{\infty}/2$. Если $P = P_{\infty}/2$, то уравнение (9) можно преобразовать к виду

$$\frac{AE}{\beta R} F \left(\frac{E}{RT_{1/2}} \right) = \ln 2,$$

откуда вытекает соотношение

$$A = \frac{\ln 2 \beta R}{EF(E/RT_{1/2})}, \quad (12)$$

которое позволяет вычислить параметр A , если известны $T_{1/2}$ и E .

Затем варьируют параметр E с целью минимизации функционала (11); при этом оптимальное значение P_{∞} уже определено, а оптимальное значение A находят из соотношения (12). Таким образом, задача о нахождении оптимальных значений трех параметров P_{∞} , E , A фактически сведена к существенно более легкой задаче минимизации лишь по одному параметру E , поскольку остальные два параметра определяются на основе экспериментального графика $P(T)$.

В случае, если процесс газовой выделения имеет несколько стадий, зависимость общего давления газообразных продуктов разложения от температуры определяется уравнением (10). Нахождение параметров $P_{\infty,j}$, E_j , A_j выполняется последовательно для каждой из стадий аналогично тому, как описано выше. Так, сначала для первой стадии из графика экспериментальной зависимости $P(T)$ находят $P_{\infty,1}$ и $T_{1/2,1}$, и определяют E_1 путем минимизации функционала (11). Затем то же самое проделывают для второй стадии, и так далее. В результате задача определения $3m$ кинетических параметров для m стадий газовой выделения сводится к простой задаче нахождению величин $P_{\infty,j}$ и $T_{1/2,j}$ из графика $P(T)$ и параметров E_j путем последовательной минимизации функционала расхождения лишь по одному параметру.

Также в настоящей работе имеет место случай, когда две стадии (№№ 1 и 2) в значительной степени накладываются друг на друга. Тогда из графика $P(T)$ можно найти сумму предельных давлений $P_{\infty,1} + P_{\infty,2}$ и интервалы возможных значений параметров $P_{\infty,1}$, $T_{1/2,1}$, $T_{1/2,2}$, причем диапазоны для температур $T_{1/2}$ достаточно узкие (± 2 К). Минимизацию функционала (11) осуществляют по пяти параметрам $P_{\infty,1}$, $T_{1/2,1}$, $T_{1/2,2}$, E_2 , E_2 по методу покоординатного спуска внутри предварительно определенных интервалов для $P_{\infty,1}$, $T_{1/2,1}$, $T_{1/2,2}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе проанализированы кривые газовой выделения при разложении ПРК, синтезированных из кислород-водородных смесей различного состава. Типичные зависимости $P(T)$ представлены на рис. 1. По своему виду все кривые газовой выделения разделяются на две группы: они аналогичны либо графику 1 (наблюдаются для ПРК, полученных из смесей с содержанием 70–80 об. % O_2 , либо графику 2 на рис. 1 (для ПРК из смесей с 20–60 об. % O_2). Следует отметить, что при обсуждении этих кривых, использованы термины “стадия” и “этап”. *Этап* обозначает визуально определяемую “волну” на кривой газовой выделения. *Стадия* – это часть процесса газовой выделения, которая может быть описана с помощью уравнения (9). Если несколько стадий располо-

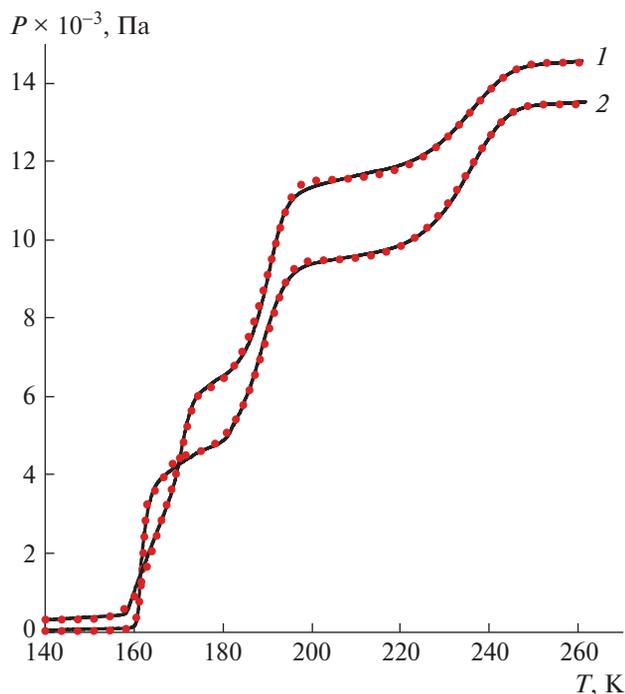


Рис. 1. Зависимости давления кислорода, выделяющегося при разложении ПРК, от температуры. Сплошные линии – экспериментальные графики при скорости нагрева 1.14 (1) и 1.17 К/мин (2); пунктир – зависимости, рассчитанные по уравнению (14) с оптимальными значениями кинетических параметров. Условия синтеза ПРК: скорость потока 4 л/ч (ст.у.), сила тока разряда 50 мА, напряжение 0.9 кВ, давление 90 Па, длительность 90 мин, состав исходной смеси газов 80 об. % O_2 + 20 об. % H_2 (1) и 50 об. % O_2 + 50 об. % H_2 (2).

жены близко друг к другу, то при взгляде на график зависимости $P(T)$ они сливаются в одну волну, и будет казаться, что мы имеем один этап.

На всех зависимостях хорошо видны три этапа газовой выделения (см. рис. 1). Однако анализ экспериментальных данных с помощью выражения (10) показывает, что первый этап в диапазоне

155–175 К невозможно представить в виде одной стадии (то есть нельзя воспроизвести с помощью одного уравнения (9)). Совпадение расчета и эксперимента возможно, только если первый этап описывается как суперпозиция двух близко расположенных стадий разложения. Остальные этапы газовой выделения адекватно воспроизводятся с помощью одного уравнения (9) с соответствующими параметрами и представляют собой единичные стадии разложения.

Таким образом, процесс разложения ПРК при нагревании состоит из четырех стадий, и зависимость давления продукта разложения – кислорода – от температуры описывается уравнением (10) с четырьмя слагаемыми. Кинетические параметры стадий определены с помощью метода, описанного выше, и представлены в табл. 1. Границы температурных интервалов оценены как значения температуры, соответствующие $0.05P_{\infty,j}$ и $0.95P_{\infty,j}$, где $P_{\infty,j}$ – предельное давление на j -й стадии, и приведены с точностью ± 1 К. Они соответствуют скорости нагрева 1–1.5 К/мин. Численные оценки параметров $T_{1/2}$, $\ln A$, E найдены как средние значения соответствующих величин для стадий на кривых газовой выделения, исследованных в настоящей работе; диапазоны неопределенности отвечают границам 95% доверительных интервалов. При использовании для синтеза ПРК газовой смеси с содержанием O_2 20–60 об. %, значения величин $\ln A$ и E для стадии 1 имеют большой разброс, и в табл. 1 в качестве границ диапазонов использованы их максимальные и минимальные значения.

Значения наблюдаемой энергии активации стадии 1 существенно различаются в зависимости от способа приготовления конденсата. Это обусловлено тем, что стадия 1 складывается на диапазон 158–163 К, в котором изменяется фазовое строение ПРК – из аморфного он становится кристаллическим (см. [1]). Поэтому на первой стадии кинетика выделения кислорода определяется как химическим процессом разложения ак-

Таблица 1. Характеристики стадий разложения перекисно-радикальных конденсатов при нагревании, определенные в настоящей работе

Стадия	Температурный интервал, К	$T_{1/2}$, К	$\ln A$ [c^{-1}]	E , ккал/моль
1	160–165 ^a	162 ± 0.4	110–210 ^a	40–80 ^a
	155–167 ^b		53 ± 3^b	19 ± 1^b
2	160–170 ^c	168 ± 1.4	55.7 ± 1.6	20.3 ± 0.7
	165–175 ^d			
3	175–195	188 ± 0.6	31.8 ± 1.3	14.1 ± 0.5
4	215–245	233 ± 0.5	21.9 ± 1.4	13.1 ± 0.6

Примечание. При содержании в исходной газовой смеси для синтеза ПРК: ^a – 20–60 об. % O_2 ; ^b – 70–80 об. % O_2 ; ^c – 30–60 об. % O_2 ; ^d – 20 и 70–80 об. % O_2 .

тивного компонента, так и изменением структуры и фазовыми переходами в конденсате. Первоначальная структура конденсата значительно зависит от условий синтеза и может создавать физические препятствия выходу кислорода в газовую фазу при разложении; кинетика перестройки структуры неодинакова в различных конденсатах. Все это приводит к тому, что опытная энергия активации, определяемая по кинетике газовой выделению, сильно зависит от состава исходной смеси газов и других условий синтеза ПРК, и иногда принимает весьма большие значения.

Стадии газовой выделения 2–4 имеют место при относительно постоянной и однородной структуре ПРК. Поэтому их кинетические параметры практически одни и те же для различных конденсатов и определяются в основном природой распадающегося активного компонента. Доли кислорода r_j , выделяющегося на стадиях разложения ПРК, представлены на рис. 2 в зависимости от состава исходной газовой смеси. Отнесение стадий к реакциям разложения конкретных компонентов выполнено ниже с помощью анализа спектров комбинационного рассеяния ПРК.

Выделение газа – кислорода и сопутствующие явления при нагреве ПРК наблюдали с самого начала изучения этого вещества (см. [1]), однако кинетика процесса исследована только в работах [17, 19–23]. В ранних публикациях [17, 19] описывается лишь два этапа газовой выделению при температурах 158–215 и 215–240 К. В последующих исследованиях [20–23] найдены три этапа выделения газа, и установлены их характеристики (см. табл. 2). Первый этап [20–23] отвечает установленным в настоящей работе стадиями 1 и 2. Значения энергии активации стадий, приведенные в литературе [20, 22, 23] и полученные в настоящей работе, согласуются на полуколичественном уровне: для стадий 1–2 и этапа 1 характерны высокие значения этой величины, для стадий 3–4 и этапов 2–3 – относительно низкие (см. табл. 1, 2).

По сравнению с предшествующими исследованиями [17, 19–23], результаты настоящей работы по кинетике разложения ПРК представляются наиболее достоверными и правильными. Обусловлено это тем, что в отличие от [17, 19–23], в данной работе для сбора, обработки и анализа

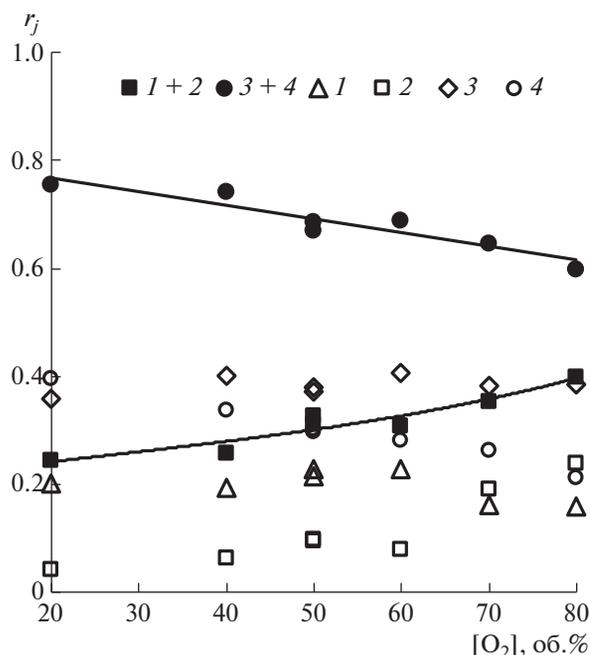


Рис. 2. Отношения r_j предельных давлений кислорода для стадий 1–4 и сумм давлений на стадиях 1 и 2, 3 и 4, к общему давлению O₂, образовавшемуся при разложении конденсатов, синтезированных из кислород-водородных смесей различного состава на установке № 1.

данных использованы автоматические электронные приборы и компьютеры, что сейчас является рутинной процедурой. Благодаря этому возможно записывать детальные кривые нагревания в широком диапазоне температур в течение длительного времени, и выполнять анализ и обработку экспериментальных зависимостей, содержащих тысячи точек, с помощью надежных интегральных методов.

Предшествующие работы [17, 19–23] выполнены существенно раньше, в то время, когда упомянутые технологии не были доступны.

В ходе исследования ПРК-методом спектроскопии комбинационного рассеяния, синтезированы шесть различных конденсатов и получены их спектры КР на различных стадиях разложения (всего 72 спектра). Типичный спектр свежеприго-

Таблица 2. Литературные данные об этапах газовой выделению при разложении ПРК, синтезированного из электродиссоциированных паров воды и смесей H₂ + O₂ различного состава

Этап	Из паров воды [22]		Из смесей H ₂ + O ₂ [20, 23]		Из смесей H ₂ + O ₂ [21]
	ΔT, К	E, ккал/моль	ΔT, К	E, ккал/моль	ΔT, К
1	163–178	18.4	155–165	34	150–170
2	178–203	9.2	170–190	12	170–200
3	203–250	9.2	195–225	12	200–215

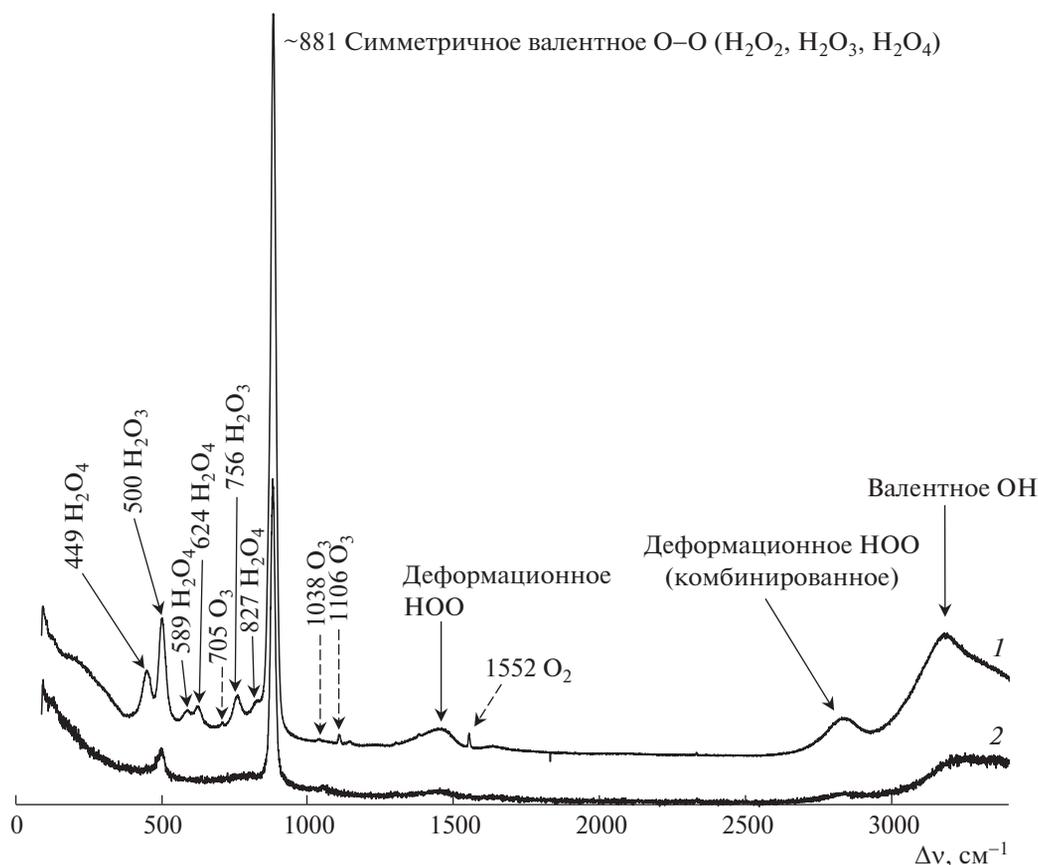


Рис. 3. Спектры КР перекисно-радикального конденсата: 1 – свежеприготовленный ПРК при $T = 77$ К (синтезирован из газовой смеси 80 об. % O_2 + 20 об. % H_2 в течение 200 мин); 2 – тот же конденсат в расплавленном состоянии при $T = 230$ К.

товленного ПРК показан на рис. 3 (график 1). В нем очень хорошо проявляются сигналы с максимумами при 449 и 500 cm^{-1} , обусловленные деформационным колебанием OOO молекул тетраоксида водорода H_2O_4 и триоксида водорода H_2O_3 соответственно [9]. Наличие и интенсивность этих сигналов позволяет делать выводы о содержании указанных соединений в ПРК. Наиболее интенсивный пик в спектре с волновым числом ~ 881 cm^{-1} представляет собой суперпозицию трех линий с максимумами при 865, 878 и 881 cm^{-1} , отвечающих симметричным валентным колебаниям OO молекул H_2O_4 , H_2O_3 и H_2O_2 соответственно [9]. Этот пик сохраняется и в полностью разложившемся конденсате (не содержащем активные компоненты H_2O_3 и H_2O_4) и тогда он обусловлен колебанием OO молекулы перекиси водорода H_2O_2 . Остальные сигналы не очень удобны для суждения о составе конденсатов, поскольку либо имеют относительно малую интенсивность, либо недостаточно разрешенные, либо могут быть обусловлены несколькими молекулами. Подробное описание спектров КР ПРК см. в публикациях [1, 9]. Следует отметить, что в спек-

тре КР конденсата проявляются сигналы малых примесей: озона (706, 1039, 1110 cm^{-1}) и молекулярного кислорода (1552 cm^{-1}) [9, 13], которые улетучиваются в самом начале разложения ПРК. Содержание этих молекул невелико, и их переход в газовую фазу практически не влияет на кинетические характеристики стадий газовой выделения, обусловленные разложением основных активных компонентов H_2O_3 и H_2O_4 .

При нагревании ПРК, параллельно с разложением в них происходят физические переходы: кристаллизация и плавление. Температуры переходов можно считать надежно установленными, и они примерно одинаковы для конденсатов различного состава: кристаллизация имеет место при 158–163 К; плавление – при 203–212 К [15, 17, 19, 31–36]; подробнее см. обзор [1]. Спектр на графике 2 рис. 3 отражает характерную ситуацию: в расплавленных конденсатах можно наблюдать пики только триоксида водорода H_2O_3 , сигналы тетраоксида H_2O_4 отсутствуют. Это свидетельствует о том, что в водных средах при температурах выше 203–212 К существование H_2O_4 невозможно (распад происходит очень быстро), в то

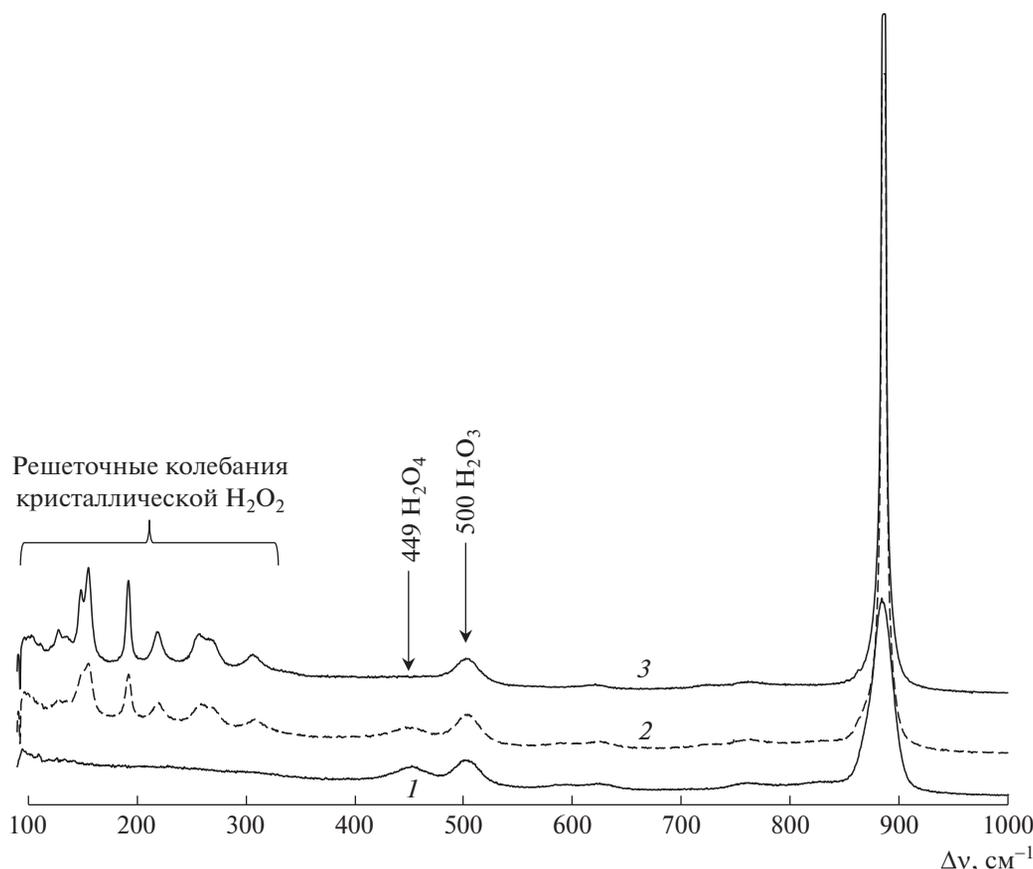


Рис. 4. Спектры КР перекисно-радикального конденсата в диапазоне 100–1000 см^{-1} : 1 – свежеприготовленный ПРК при $T = 77$ К (синтезирован из газовой смеси 60 об. % O_2 + 40 об. % H_2 в течение 30 мин); 2 – тот же конденсат, выдержанный 10 мин при 160–170 К; 3 – тот же конденсат, выдержанный 10 мин при 180–190 К.

время как H_2O_3 в таких условиях может присутствовать в заметных концентрациях и разлагается достаточно медленно.

На рис. 4 сравниваются типичные спектры ПРК в исходном состоянии и на различных стадиях разложения до начала плавления. Спектр 1 отвечает свежеприготовленному аморфному конденсату, спектры 2, 3 – закристаллизовавшемуся ПРК.

В конденсате, находившемся при температуре 160–170 К (график 2), заметны достаточно интенсивные сигналы как H_2O_3 , так и H_2O_4 . Относительная интенсивность пика H_2O_4 уменьшена по сравнению со свежеприготовленным конденсатом (график 1), что свидетельствует о частичном распаде этого соединения. Следует отметить, что длительность нагрева была недостаточна для полного разложения H_2O_4 . В то же время, при достижении температуры 180–190 К (график 3) наблюдается полное исчезновение H_2O_4 , а интенсивность сигнала H_2O_3 уменьшается слабо.

Интересная особенность спектров нагретых и закристаллизовавшихся конденсатов (графики 2

и 3 на рис. 4) – появление линий решеточных колебаний чистой кристаллической перекиси водорода H_2O_2 [37], а также сужение и резкое увеличение интенсивности пика при 881 см^{-1} . Это свидетельствует о существенном возрастании доли H_2O_2 в таких конденсатах за счет распада исходного H_2O_4 .

Анализ спектров КР конденсатов при различных температурах и сопоставление их с температурными интервалами и энергиями активации стадий газовой выделения, определенными в настоящей работе (табл. 1) позволяют изобразить следующую картину химических и физических процессов при нагревании ПРК. Следует отметить, что температурные интервалы стадий отвечают скорости нагрева 1–1.5 К/мин. На стадиях 1 и 2 (в интервале около 160–170 К) протекает разложение тетраоксида водорода $\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, и при достижении 175 К это вещество полностью распадается. В начале стадии 1 при 158–163 К имеет место кристаллизация конденсата, что влияет на кинетику выхода O_2 в газовую фазу; из-за этого наблюдаемая энергия активации газовой выделения оказывается большой (40–80 ккал/моль) и

может заметно варьироваться в зависимости от состава конденсата. Энергия активации стадии 2 (20 ккал/моль) отвечает в основном реакции распада H_2O_4 в кристаллическом конденсате. На стадии 3 (175–195 К) идет разложение триоксида водорода $\text{H}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ в твердом закристаллизовавшемся ПРК с энергией активации 14 ккал/моль. При 203–212 К конденсат плавится, и на стадии 4 (215–245 К) происходит распад H_2O_3 в расплавленном конденсате (энергия активации 13 ккал/моль). Конечными продуктами разложения являются газообразный кислород и водный раствор перекиси водорода.

Распад и H_2O_4 , и H_2O_3 в две стадии можно объяснить на основе гипотезы о существовании двух форм этих соединений в ПРК: “устойчивой” и “неустойчивой”. Разная стабильность форм может быть обусловлена особенностями локализации молекул H_2O_4 , и H_2O_3 в структуре конденсата, или тем, что формы представляют собой различные изомеры. Стадии 1 и 2 соответствуют разложению сначала “неустойчивого”, а затем “устойчивого” H_2O_4 . Стадия 3 отвечает разложению “неустойчивого” H_2O_3 в твердом закристаллизовавшемся конденсате, стадия 4 – разложение “устойчивого” H_2O_3 в расплавленном конденсате. То, что на стадиях 3 и 4 разлагается одно и то же соединение, подтверждается близостью энергий активации этих стадий.

Полученное соотношение стадий разложения с реакциями распада тетраоксида и триоксида водорода позволяет определить химический состав свежеприготовленных ПРК (содержание основных компонентов H_2O_4 , H_2O_3 , H_2O_2 , H_2O). Действительно, отношение количеств H_2O_4 и H_2O_3 в конденсате пропорционально долям O_2 , выделившегося на стадиях 1 и 2, 3 и 4:

$$n(\text{H}_2\text{O}_4)/n(\text{H}_2\text{O}_3) = r_{1+2}/r_{3+4}. \quad (13)$$

Эти доли найдены суммированием соответствующих величин для отдельных стадий: $r_{1+2} = r_1 + r_2$, $r_{3+4} = r_3 + r_4$, и представлены на рис. 2 в зависимости от состава исходной газовой смеси. Кроме того, числа молей компонентов ПРК $n(\text{H}_2\text{O}_4)$, $n(\text{H}_2\text{O}_3)$, $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ и $n(\text{H}_2\text{O})$ связаны с количествами продуктов разложения N_{O_2} , $N_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $N_{\text{H}_2\text{O}}$ соотношениями:

$$n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{H}_2\text{O}_3) = N_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (14)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) + n(\text{H}_2\text{O}_4) = N_{\text{H}_2\text{O}_2}, \quad (15)$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_3) + n(\text{H}_2\text{O}_4) = N_{\text{O}_2}. \quad (16)$$

Выражения (13)–(16) образуют систему уравнений, которая на основе экспериментально определяемых величин r_{1+2}/r_{3+4} , N_{O_2} , $N_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $N_{\text{H}_2\text{O}}$ позволяет рассчитать значения $n(\text{H}_2\text{O}_4)$, $n(\text{H}_2\text{O}_3)$,

$n(\text{H}_2\text{O}_2)$ и $n(\text{H}_2\text{O})$. Мы применили этот способ для нахождения состава конденсатов, синтезированных на установке № 1. При увеличении содержания O_2 в исходной кислород-водородной смеси от 20 до 80 об. %, мольные доли основных компонентов варьировались следующим образом: $x(\text{H}_2\text{O}_4)$ и $x(\text{H}_2\text{O}_3)$ возрастали соответственно от 0.05 до 0.20 и от 0.17 до 0.29, $x(\text{H}_2\text{O}_2)$ уменьшалась от 0.28 до 0.04, $x(\text{H}_2\text{O})$ находилась в диапазоне 0.5–0.6. В экспериментах, выполненных в работе [9] в аналогичных условиях, но с использованием другого реактора и безэлектродного СВЧ-разряда, мольные доли $x(\text{H}_2\text{O}_4)$ и $x(\text{H}_2\text{O}_3)$ возрастали соответственно от 0.05 до 0.18 и от 0.2 до 0.3, $x(\text{H}_2\text{O}_2)$ уменьшалась от 0.5 до 0.1, $x(\text{H}_2\text{O})$ возрастала от 0.25 до 0.4. Видно, что данные настоящей работы и публикации [9] по составу конденсатов при сходных экспериментальных условиях неплохо согласуются, за исключением содержания воды. Это вполне объяснимо, поскольку вода – единственный компонент ПРК, который может образовываться в ходе химических реакций в газовой фазе и затем намораживаться на конденсат [38]. В результате, доля воды существенно зависит в том числе от конструктивных особенностей реактора.

Как указано выше, кинетические характеристики стадий распада активных компонентов определены при допущении первого порядка этих процессов. Простейшее обоснование такого подхода состоит в том, что реакции распада являются либо простыми и мономолекулярными, либо сложными с мономолекулярной лимитирующей стадией. Теория активированного комплекса предсказывает, что константы скорости мономолекулярной реакции в газе (в пределе высоких давлений, k_∞) и в конденсированной фазе примерно одинаковы, если распадающаяся молекула и активированный комплекс близки по строению и свойствам. В этой связи представляет интерес сопоставление предэкспоненциальных множителей A для стадий разложения ПРК (табл. 1) и характерных величин предэкспоненциальных множителей $A_{\infty, \text{газ}}$ мономолекулярных реакций в газовой фазе [39]. Для большинства мономолекулярных газовых реакций значения $\ln A_{\infty, \text{газ}}$ (с^{-1}) заключены в диапазоне между 19 и 46, а в 76% случаев находятся в интервале от 28 до 34 (так называемые “нормальные” значения $A_{\infty, \text{газ}}$) [39]. Таблица 1 показывает, что предэкспоненциальные множители для стадий 3 и 4 попадают в диапазон аналогичных величин для газофазных реакций, причем значение множителя для стадии 3 является “нормальным”. В то же время, предэкспоненциальные множители для стадий 1 и 2 существенно превышают возможные значения $A_{\infty, \text{газ}}$. Это наводит на мысль о том, что для них может быть более адекватной какая-либо

другая кинетическая модель разложения активного компонента и выделения газообразного кислорода, чем использованная в настоящей работе. Тем не менее, совокупность имеющейся информации о процессе термического разложения ПРК приводит к заключению о том, что его представление с помощью одностадийных реакций первого порядка является для стадий 1 и 2 хорошей рабочей аппроксимацией, а для стадий 3 и 4 вполне может соответствовать реальному механизму.

В литературе можно найти значения кинетических параметров реакции разложения триоксида водорода, полученных в других системах с использованием иных методов контроля за ходом реакции. Интересно сравнить эти данные с результатами настоящей работы. Установлено [8], что в различных органических растворителях энергия активации разложения H_2O_3 находится в диапазоне 12–17 ккал/моль, что хорошо соответствует нашими значениям 13–14 ккал/моль для твердых и расплавленных ПРК. В работе [40] показано, что распад H_2O_3 в кислом водном растворе (рН 2) характеризуется энергией активации 16.5 ккал/моль и максимальным периодом полураспада 17 с при 0°C. В настоящем исследовании показано, что четвертая стадия разложения ПРК представляет собой распад H_2O_3 в растворе воды и перекиси водорода, причем температурная зависимость константы скорости этого процесса описывается Аррениусовской формулой $k \text{ (с}^{-1}\text{)} = \exp(21.9 \pm 1.4 - (13.1 \pm 0.6 \text{ ккал/моль})/RT)$. Отсюда можно оценить период полураспада H_2O_3 при 0°C, который составляет 7 ± 2 с. Наши данные и результаты [40] согласуются удовлетворительно и представляют сопоставимые сведения о стабильности H_2O_3 в водных средах.

Таким образом, в настоящей работе впервые установлено, что выделение кислорода при термическом разложении перекисно-радикальных протекает в четыре стадии. Предложен метод решения обратной задачи неизотермической кинетики разложения ПРК, и с его помощью определены температурные интервалы и кинетические характеристики стадий, в том числе энергии активации. Изучены спектры КР конденсатов при различных температурах. Полученные результаты позволили выяснить природу четырех стадий газовой выделенной при термическом разложении ПРК, оценить температурные интервалы устойчивости полиоксидов водорода H_2O_4 и H_2O_3 , соотнести характеристики стадий газовой выделенной со свойствами соединений H_2O_4 и H_2O_3 , и определить количественный состав свежеприготовленных конденсатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 10. С. 951. *Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V. // Russ. Chem. Reviews. 2017. V. 86. № 10. P. 951.*
2. Giguère P.A. Peroxyde d'Hydrogène et Polyoxydes d'Hydrogène. Paris: Masson et Cie, 1975.
3. Venugopalan M., Jones R.A. Chemistry and Dissociated Water Vapor and Related Systems. N. Y.: Interscience Publishers, 1968.
4. Giguère P.A., Herman K. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 22. P. 3473.
5. Arnau J.L., Giguère P.A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 1. P. 270.
6. Deglise X., Giguère P.A. // Can. J. Chem. 1971. V. 49. № 13. P. 2242.
7. Strle G., Cerkovnik J. // Ang. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 34. P. 9917.
8. Cerkovnik J., Plesničar B. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7930.
9. Levanov A.V., Sakharov D.V., Dashkova A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. V. 2011. № 33. P. 5144.
10. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1612.
11. Levanov A.V., Isaykina O.Y., Antipenko E.E., Lunin V.V. // Chem. Physics. 2015. V. 447. P. 10.
12. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1327.
13. Levanov A.V., Isaykina O.Y., Antipenko E.E., Lunin V.V. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 1. P. 62.
14. Антипенко Э.Е., Леванов А.В., Лунин В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2011. Т. 52. № 1. С. 3.
15. Arnau J.L., Giguère P.A. // Can. J. Chem. 1975. V. 53. № 16. P. 2490.
16. Hata N., Giguère P.A. // Can. J. Chem. 1966. V. 44. № 8. P. 869.
17. Ohara E. // Nippon Kagaku Kaishi. 1940. V. 61. P. 569.
18. Jones R.A., Chan W., Venugopalan M. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 4. P. 1273.
19. Скорыходов И.И., Некрасов Л.И., Кобозев Н.И., Макарова Е.И. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 4. С. 905.
20. Лазарев А.В., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В., Некрасов Л.И. // Там же. 1974. Т. 48. № 1. С. 237.
21. Громов А.Р., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В. // Там же. 1990. Т. 64. № 3. С. 671.
22. Некрасов Л.И. Дисс. ... докт. хим. наук. М.: Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 1972.
23. Антипенко Э.Е. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 1975.
24. Wendlandt W.W. Thermal Methods of Analysis, 2nd Ed. New York—London—Sydney—Toronto: Wiley, 1974.
25. Šesták J. Thermophysical Properties of Solids. Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis. Amsterdam — N. Y.: Elsevier, 1984.

26. *Крамаренко В.Ю.* // Вестник Нац. техн. ун-та "ХПИ": сб. науч. тр. темат. вып.: Химия, химическая технология и экология. 2013. № 64 (1037). С. 64.
27. *Yuzovkin S.* Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes. Cham–Heidelberg–N.Y.: Springer, 2015.
28. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции. М.: Наука, 1964.
29. *Flynn J.H.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 300. № 1. P. 83.
30. Xnumbers Ver.6.0.5.6M 11Dec2013, <http://www.thetropicalevents.com/Xnumbers60/>.
31. *Geib K.H., Harbeck P.* // Ber. deutsch. chem. Ges. 1932. V. B65. № 8. P. 1551.
32. *Кобозев Н.И., Скороходов И.И., Некрасов Л.И., Макарова Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 8. С. 1843.
33. *Ценципер А.Б., Данилова М.С., Канищева А.С., Горбанев А.И.* // Журн. неорганической химии. 1959. Т. 4. № 9. С. 1952.
34. *Мальцев Ю.А., Скороходов И.И., Некрасов Л.И.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 12. С. 2740.
35. *Wojtowicz J.A., Martinez F., Zaslowsky J.A.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 4. P. 849.
36. *Резницкий Л.А., Хомяков К.Г., Некрасов Л.И., Скороходов И.И.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 1. С. 87.
37. *Arnau J.L., Giguère P.A., Abe M., Taylor R.C.* // Spectrochim. Acta, Part A. 1974. V. 30. № 3. P. 777.
38. *Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лукин В.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51. № 6. С. 411.
39. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. С. 229.
40. *Bielski V.H.J., Schwarz H.A.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 11. P. 3836.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 541.11:536.7

**СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛАНИЛ-
ФЕНИЛАЛАНИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

© 2022 г. А. И. Лыткин^{а,*}, В. В. Черников^а, О. Н. Крутова^а, П. Д. Крутов^а^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.10.2021 г.

После доработки 25.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Измерены теплоты растворения кристаллического аланил-фенилаланина в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. По аддитивно групповому методу, основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первичного окружения для атомов, рассчитано численное значение стандартной энтальпии образования глутатиона в кристаллическом состоянии. Рассчитаны стандартные энтальпии образования аланил-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Ключевые слова: аланил-фенилаланин, пептиды, калориметрия, энтальпия, растворы

DOI: 10.31857/S0044453722060164

К настоящему времени известно свыше ста семидесяти аминокислот самого различного строения [1]. Они способны образовывать более сложные соединения пептидов, являясь их структурными звеньями. Неудивительно, что эти соединения вызывают пристальный интерес многочисленных исследователей, рассматривающих их с самых различных точек зрения [2–5]. Особый интерес представляет собой изучение термохимии соединений этого класса. В частности, знание термохимических характеристик дипептидов необходимо для понимания и последующего моделирования процесса биосинтеза белка, протекающего в биологических системах.

В литературе имеются надежные данные по константам ионизации пептида [5–8]. Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы раствора, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для того, чтобы можно было сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации пептида, полученные разными авторами, мы пересчитали величины pK_1 и pK_2 на нулевую ионную силу.

Пересчет констант диссоциации аланил-фенилаланина на нулевую ионную силу был выполнен по уравнению Дэвис [9] (для $I < 0.5$):

$$pK^0 = pK^c + A\Delta Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (1)$$

и по уравнению (2) (для $I > 0.5$):

$$pK^0 = pK^c + A\Delta Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} - 0.05I \right) - \delta I, \quad (2)$$

где pK^c и pK^0 – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; A – постоянная предельного закона Дебая, равная 0.5107 при 25°C; δ – эмпирический коэффициент; I – ионная сила раствора (моль/л). Термодинамические константы ступенчатой диссоциации определяли так же графическим методом [10]:

$$pK^c = pK^0 - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + \delta I. \quad (3)$$

После обработки литературных данных – констант ступенчатой диссоциации в качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации можно принять при 298.15 К: $pK_1^0 = 2.98 \pm 0.03$, $pK_2^0 = 8.13 \pm 0.03$.

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования аланил-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения пептида в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

Таблица 1. Энтальпии растворения аланил-фенилаланина в воде при температуре 298.15 К

$m, \text{г}$	$m \times 10^3$, моль $\text{H}_3\text{L}^\pm/1000 \text{ кг H}_2\text{O}$	Разведение, моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль H}_3\text{L}^\pm$	$\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль	$-\Delta_f H^0(\text{H}_3\text{L}^\pm, \text{p-p},$ $n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.},$ $298.15 \text{ К}), \text{кДж/моль}$
0.0062	0.623	89017	$12.76 \pm 0.25^*$	723.2
0.0081	0.814	68136	12.86	723.3
0.0093	0.935	59345	13.01	723.5
0.0114	1.146	48413	13.08	723.5
0.0129	1.236	44907	13.14	723.6
0.0231	2.344	23677	13.22	723.7
0.0244	2.454	22619	13.39	723.8
0.0362	3.646	15246	13.51	724.0
0.0478	4.807	11546	13.62	724.1
0.0555	5.582	9944	13.69	724.1
0.0689	6.929	8010	13.75	724.2
0.0884	8.890	6243	13.77	724.2
0.0921	9.263	5992	13.81	724.3
0.1105	11.11	4995	13.92	724.4

Обозначения: m – навеска пептида. Звездочкой отмечена погрешность в тепловых эффектах растворения пептида в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был использован кристаллический препарат аланил-фенилаланина марки “РеаХим” без дополнительной очистки. Перед использованием кристаллический пептид был высушен при 353 К до постоянной массы. Работа калориметрической установки [11, 12] была проверена по общепринятому калориметрическому стандарту – 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 $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [13] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU с учетом одновременного протекания нескольких процессов кислотно-основного взаимодействия и диссоциации воды [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения аланил-фенилаланина в воде можно представить схемой:



Стандартные энтальпии образования раствора аланил-фенилаланина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \Delta_{\text{sol}}H(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ К})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического аланил-фенилаланина; $\Delta_{\text{sol}}H(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ К})$ – теплота растворения пептида (табл. 1).

Величины стандартных энтальпий сгорания и образования аланил-фенилаланина были рассчитаны по аддитивно групповому методу [15–17] основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первоначального окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

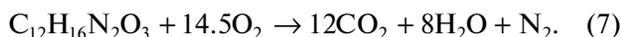
$${}_{\text{c(f)}}H^{\circ}(\text{тв.}) = \sum A_i \Delta_{\text{c(f)}}H_i^{\circ}, \quad i = 1, 2, 3 \dots n, \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{c(f)}}H_i^{\circ}$ – энергетический вклад в теплоту сгорания и образования определенной атомной

группы, A_i – число таких атомных групп в молекуле, n – число типов атомных групп в молекуле.

Исходные данные для расчета $\Delta_f H^\circ_{(тв.)}(C_{12}H_{16}N_2O_3) = -733.7 \pm 1.9$ кДж/моль и $\Delta_c H^\circ_{(тв.)}(C_{12}H_{16}N_2O_3) = -6283.8 \pm 1.9$ кДж/моль представлены в табл. 2.

В литературе имеется экспериментальная работа [18] по определению теплоты сгорания данного дипептида. Значения энергии сгорания изучаемого соединения отнесены к реакции сгорания, которую можно представить общей схемой:



Энтальпию образования кристаллического аланил-фенилаланина рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(C_{12}H_{16}N_2O_3, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) = & \\ = 12\Delta_f H^\circ(CO_2, \text{г}, 298.15 \text{ K}) + & \\ + 8\Delta_f H^\circ(H_2O, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) - & \\ - \Delta_c H^\circ(C_{12}H_{16}N_2O_3, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}). & \end{aligned} \quad (8)$$

Стандартные энтальпии образования CO_2 и H_2O взяты из справочника [18]: $-\Delta_f H^\circ(CO_2, \text{г}, 298.15 \text{ K}) = 393.51 \pm 0.05$ кДж/моль и $-\Delta_f H^\circ(H_2O, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = 285.83 \pm 0.04$ кДж/моль. В результате получена величина $\Delta_f H^\circ_{(тв.)}(C_{12}H_{16}N_2O_3) = -710.2$ кДж/моль.

Из табл. 1 видно, что теплота образования аланил-фенилаланина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования цвиттер-иона аланил-фенилаланина в состоянии гипотетически недиссоциированном при конечном

Таблица 2. Отдельные энергетические вклады в энтальпии образования аланил-фенилаланина, кДж/моль

Группа	n	$-\Delta_f H_i^\circ$	$-\Delta_c H_i^\circ$
(C)–NH ₂	1	50.8 ± 21.2	232.1
(N)(C) ₂ –CH	2	21.6 ± 20.4	516.7
(C)(N)–C=O	1	182.3 ± 20.6	211.7
(C) ₂ –NH	1	–28.9 ± 38.1	168.1
(C)–COOH	1	435.3 ± 4.3	100.7
(C)–CH ₃	1	64.3 ± 1.8	758.6
(C) ₂ –CH ₂	1	27.8 ± 1.8	651.7
(C)–C ₆ H ₅	1	–41.1*	3127.5

Обозначение: n – число типов атомных групп в молекуле. Звездочкой отмечена величина, представленная авторами без погрешности.

разведении в водном растворе находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(HL^\pm, \text{p-p}, nH_2O, \text{гип.}, \text{недисс.}, & \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^0(HL^\pm, \text{p-p}, nH_2O, 298.15 \text{ K}) + & \\ + a(H_2L^+) \Delta_{\text{dis}} H^0(H_2L^+) - a(L^-) \Delta_{\text{dis}} H^0(HL^\pm), & \end{aligned} \quad (9)$$

где $\alpha(H_2L^+)$, $\alpha(L^-)$ – доли частиц H_2L^+ , L^- соответственно; $\Delta_{\text{dis}} H(H_2L^+) = 0.75 \pm 0.25$ кДж/моль, $\Delta_{\text{dis}} H(HL^\pm) = 42.51 \pm 0.32$ кДж/моль – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частицы H_2L^+ определены в нашей лаборатории.

Значения $\Delta_{\text{dis}} H^0(H_2L^+)$ и $\Delta_{\text{dis}} H^0(HL^\pm)$ определены ранее [19]. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (9) не превышал 0.25 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартную энтальпию образования аланил-фенилаланина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (9), на нулевое значение моляльности раствора m (рис. 1).

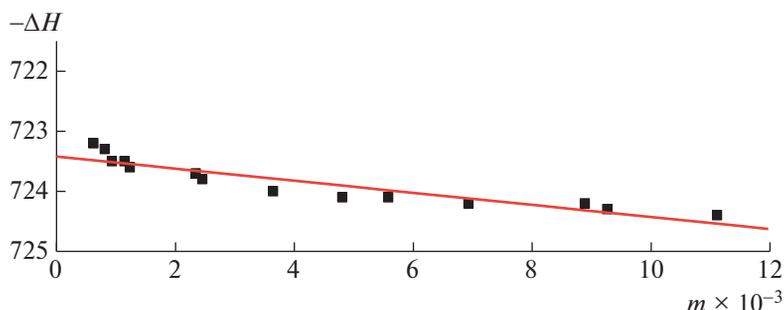


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования аланил-фенилаланина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении.

Таблица 3. Энтальпии растворения аланил-фенилаланина в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15$ К (кДж/моль)

m , г	$c_{\text{КОН}}$, моль/л	$\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль
0.0200	0.004023	3.73 ± 0.27
0.0205		3.55 ± 0.26
0.0202		3.68 ± 0.28
0.04365	0.008648	4.65 ± 0.25
0.04369		4.62 ± 0.28
0.04395		4.64 ± 0.28
0.0629	0.01269	5.39 ± 0.25
0.0629		5.41 ± 0.27
0.0631		5.42 ± 0.26

Обозначения: m – масса навески.

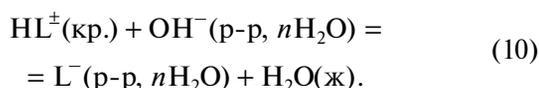
Таблица 4. Стандартные энтальпии образования аланил-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ К})$, кДж/моль
HL^\pm	Крист.	733.7 ± 1.9
	р-р, H_2O , станд. с., гип. недисс.	723.4 ± 1.9
H_2L^+	р-р, H_2O , станд. с., гип. недисс.	724.2 ± 1.9
L^-	р-р, H_2O , станд. с.	680.9 ± 1.9

В результате по МНК найдена величина:

$$\Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) = -723.4 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартную энтальпию образования частицы L^- в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения пептида в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2 (табл. 3). Процесс растворения пептида в растворе КОН можно представить схемой:



Расчет показал, что полнота протекания реакции (10) составляла не менее 99.9%.

Поскольку в реакции (10) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения пептида при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [10]:

$$\Delta_f H_{(10)} = \Delta_f H_{(10)}^0 + iI, \quad (11)$$

где $\Delta_f H_{(10)}$ и $\Delta_f H_{(10)}^0$ – тепловые эффекты процесса (10) при конечном и нулевом значениях ионной силы.

Используя полученные величины $\Delta_f H_{(10)}^0$ и значения $\Delta_f H^0(\text{OH}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15 \text{ К})$, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К})$, рекомендованные справочником [19], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{L}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \Delta_f H^0(\text{OH}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \Delta_f H_{(10)}^0 - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}). \end{aligned} \quad (12)$$

Стандартную энтальпию образования частицы HL^\pm в состоянии станд. с., гип. недисс рассчитывали также по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ К}) = \Delta_f H^0(\text{L}^-, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \\ 298.15 \text{ К}) - \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ К}). \end{aligned} \quad (13)$$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона пептида удовлетворительно согласуется с ранее полученной величиной. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений $\Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) = -723.4 \pm 1.9$ кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{L}^+, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ К}) = \Delta_f H^0(\text{HL}^\pm, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с.}, \\ \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15 \text{ К}). \end{aligned} \quad (14)$$

Значения стандартных энтальпий образования аланил-фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 4) получены впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии пептида, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с аланил-фенилаланина.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грин Н.* Биология. В 3-х т. Т. 1 / Н. Грин, У. Стаут, Д. Тейлор. М.: Мир, 1990. 368 с.
2. *Agoston C., Miskolczy Z., Nagy Z., Sovago I.* // Polyhedron. 2003. № 3. P. 2607.
3. *Goldberg R., Kishore N., Lennen R.* // J. of Phys. and Chem. Reference Data. 2002. V. 32. № 2. P. 231.
4. *Agoston C., Jankowska T., Sovago I.* // J. of the Chem. Society, Dalton Transactions. 1999. № 18. P. 3295.
5. *Reddy P., Nightingale K.* // Indian J. Chem. 2000. 39A. P. 1024.
6. *Reddy P., Nightingale K.* // Ibid. 2000. 39A. P. 1157.
7. *Kufelnicki A.* // Pol. J. Chem. 1992. V. 66. P. 1077.
8. *Bonomo R., Cali R., Cucinotta V. et al.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 1641.
9. *Davies C.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
10. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высш. школа, 1982. С. 200. 313.
11. *Луткин А.И., Варанников В.Р., Badelin V.G., Krutova O.N.* // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 139. P. 3683.
12. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1338.
13. *Archer D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1.
14. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
15. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
16. *Кизин А.Н., Лебедев Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 914.
17. *Тахистов А.В., Пономарев Д.А.* Органическая масс-спектрометрия. С.-Петербург.: ВВМ, 2002. С. 346.
18. *Пономарев В.В., Алексеева Т.А., Акимова Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 4. С. 872.
19. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко Вып. III. М.: ВИНТИ. 1965–1971.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.814-31+546.057

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ МОНОЯДЕРНЫХ
И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ТИОМОЧЕВИНОЙ
И N-ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2022 г. А. С. Самадов^{a,*}, И. В. Миронов^b, А. Г. Чередниченко^c, Г. З. Казиев^a,
Э. Ф. Файзуллозода^d, А. Ф. Степнова^{a,c}^aМосковский педагогический государственный университет, 129164 Москва, Россия^bИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия^cРоссийский университет дружбы народов, 115419, Москва, Россия^dТаджикский национальный университет, 734025 Душанбе, Республика Таджикистан

*e-mail: s.s.rasul@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 29.10.2021 г.

Принята к публикации 02.12.2021 г.

Потенциометрическим методом с использованием серебряного электрода изучены равновесия комплексообразования ионов серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной (L) в интервале температур 278.16–318.16 К при ионной силе $I = 0.11$ М ($0.1 \text{ NaNO}_3 + 0.01 \text{ HNO}_3$). Установлено, что в исследуемых системах в широкой области концентраций ионов Ag^+ ($1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$) в растворе при разных температурах присутствуют моно- и биядерные комплексы; в обеих системах доминирует форма $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$. Показано, что с ростом температуры устойчивость моно- и биядерных комплексов уменьшается. Для моноядерных комплексов определены термодинамические параметры (ΔH° , ΔG° и ΔS°).

Ключевые слова: комплексообразование, ионы серебра(I), моно- и биядерные комплексы, константа устойчивости, влияние температуры, потенциометрия

DOI: 10.31857/S0044453722060218

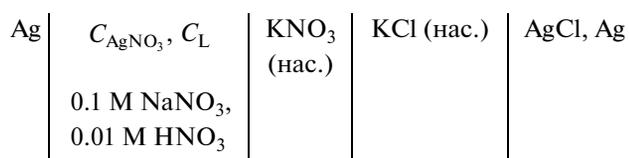
Комплексные соединения серебра (I) с органическими лигандами, благодаря их антимикробному действию широко используются в медицине. Наиболее эффективными из них являются комплексы Ag(I) с серосодержащими органическими лигандами, такие как “Сульфадиазин” [1, 2], “Аргакрил” [3] и др. Серосодержащие лиганды с ионами Ag^+ образуют стабильные комплексы, которые играют важную роль в биологии, как средство обеспечения биодоступности ионов серебра для организма. Антимикробная активность комплексов соединения тиомочевинной и хитозана с серебром (I) и наночастиц серебра, конъюгированных с тиосемикарбазидом, изучены в работах [4–6]. Определено, что эти соединения проявляют широкий спектр антимикробной активности в отличие от исходных веществ, а также, что антибактериальная активность этих комплексов выше, чем противогрибковая. Кроме того, тиомочевина и ее производные находят применение при извлечении благородных металлов, в том числе серебра, из различного сырья [7–11].

Процессы комплексообразования серебра (I) с тиомочевинной в водном растворе изучены потенциометрическими и спектрофотометрическими методами в работах [12–16]. Показано, что серебро (I) с тиомочевинной способно образовывать моноядерные [14, 15] и биядерные комплексы [12, 13, 16]. В работах [17, 18] нами были изучены равновесия комплексообразования серебра (I) с тиомочевинной и некоторыми ее производными при 25°C в водном растворе. В продолжение этих исследований в данной работе изучено комплексообразование ионов серебра (I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной при 278.16–318.16 К в водном растворе с целью установления влияния температуры на устойчивость комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали нитрат серебра(I) (“х.ч.”), тиомочевину (“ос.ч.”) и N-фенилтиомочевину (L) (“х.ч.”). Исследования проводили потенциометрическим методом в

интервале температур 278.16–318.16. ЭДС системы измеряли в соответствии со схемой:



Индикаторным электродом служила Ag проволока, электродом сравнения – НХСЭ. ЭДС системы измеряли с помощью прибора “ЭКСПЕРТ – 001, РФ”. С целью проверки обратимости используемого серебряного электрода проводили измерения ЭДС цепи с $C_L = 0$ и переменной концентрацией C_{Ag} от 1.0×10^{-5} до 1.0×10^{-3} М в той же ионной среде. Оказалось, что при таких условиях $C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+]$. Наклон зависимости $E = E^\ominus + \theta \lg C_{\text{Ag}}$ при разных температурах составил $\theta = (55-63) \pm \pm 2$ мВ, что соответствует теоретическому значению. Величина $E^\ominus = 591.4$ мВ при 298.16 К, что с учетом потенциала НХСЭ (≈ 200 мВ) тоже вполне соответствует стандартному потенциалу пары Ag^+/Ag . Все измерения потенциалов проводили в интервале температур 278.16–318.16 К в термостатированной ячейке. Непостоянство температуры при 278.16 и 288.16 К не превышало ± 0.3 К, а при 298.16, 308.16 и 318.16 К было равно ± 0.1 К. Использовали растворы AgNO_3 , тиомочевины (L) и N-фенилтиомочевины (L) с концентрациями $C_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3}$ моль/л и $C_L = 1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$ моль/л. Ионную силу раствора, содержащего 0.1 М NaNO_3 (“х.ч.”) и 0.01 М HNO_3 , поддерживали постоянной. В ходе эксперимента раствор с заданной величиной C_{Ag}^0 титровали раствором тиомочевины и N-фенилтиомочевины с измерением потенциала серебряного электрода. При изучении равновесий при разных температурах в каждой серии титрования отклонение показаний потенциалов не превышало 2–3 мВ.

Расчет констант устойчивости ввиду сложности системы проводили двумя способами. В первом из них обработку экспериментальных данных для образования моно- и биядерных комплексов AgL_i^+ и $\text{Ag}_2\text{L}_i^{2+}$ ($i = 1-6$) осуществляли итерационно с использованием модифицированных функций Ледена [19]. В области $C_{\text{Ag}} < 1 \times 10^{-4}$ М, в которой в системе в основном преобладают моноядерные комплексы, используемая функция Ледена имела вид:

$$F([\text{L}]) = \sum \beta_{li} [\text{L}]^{i-1} = \frac{C_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{L}]}, \quad (1)$$

где C_{Ag} – общая концентрация ионов Ag^+ ; $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{L}]$ – равновесные концентрации ионов $\text{Ag}(\text{I})$, тиомочевины и N-фенилтиомочевины. Для более высоких концентраций ионов Ag^+ ($C_{\text{Ag}} \geq 1 \times 10^{-4}$ М),

где предполагалось образование биядерных комплексов, использовали функцию:

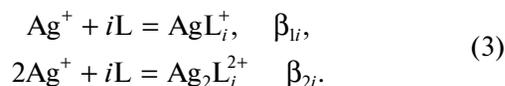
$$F([\text{L}]) = \sum \beta_{2i} [\text{L}]^i = \frac{C_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]^2}. \quad (2)$$

Величины равновесной концентрации $[\text{Ag}^+]$ в ходе титрования рассчитывали из значений потенциалов при помощи уравнения Нернста: $\theta \lg([\text{Ag}^+]/C_{\text{Ag}}^0) = \Delta E = E - E^0$, где E^0 – потенциал серебряного электрода в исходном растворе с концентрацией C_{Ag}^0 в отсутствие лигандов.

Другой вариант обработки экспериментальных данных следующий. В каждой серии потенциометрического титрования на основе аналитических концентраций реагирующих реагентов (C_{Ag} и C_L) и констант равновесий первого приближения рассчитывали равновесные концентрации образующихся комплексов. С помощью рассчитанных величин $[\text{Ag}^+]_{\text{calc}}$ и $[\text{Ag}^+]_{\text{exp}}$ находили значение целевой функции $S^2 = \Sigma (\lg[\text{Ag}^+]_{\text{calc}} - \lg[\text{Ag}^+]_{\text{exp}})^2$. Каждый раз варьировали величины констант и заново проводили расчет равновесного состава комплексов до минимального значения S^2 . В ходе обработки исключали те формы комплексов, которые не приводили к улучшению описания данных. Таким образом, данную обработку проводили как для отдельных серий титрования, так и для всего набора данных при разных температурах. Используемый вариант полностью аналогичен нелинейному МНК с единственным отличием, которое состоит в том, что расчет равновесного состава по заданному общему составу и константам проводится численно в отдельном блоке [17, 20]. Погрешности констант устойчивости комплексов определяли из значений констант, полученных при разных сериях титрования в доверительной области ($P = 0.95$) [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование комплексообразования серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной в водном растворе выполняли путем потенциометрического титрования в широкой области концентрации ионов Ag^+ и лигандов. В обеих системах при разных температурах происходит моно- и биядерное комплексообразование, как при 298.16 К [17, 18]:



В области низких концентраций ($C_{\text{Ag}^+} < 1 \times 10^{-4}$ М) при разных температурах образуются преимущественно моноядерные, а при более высоких ($1 \times 10^{-4} \leq C_{\text{Ag}^+} \leq 1 \times 10^{-3}$ М) – биядерные комплек-

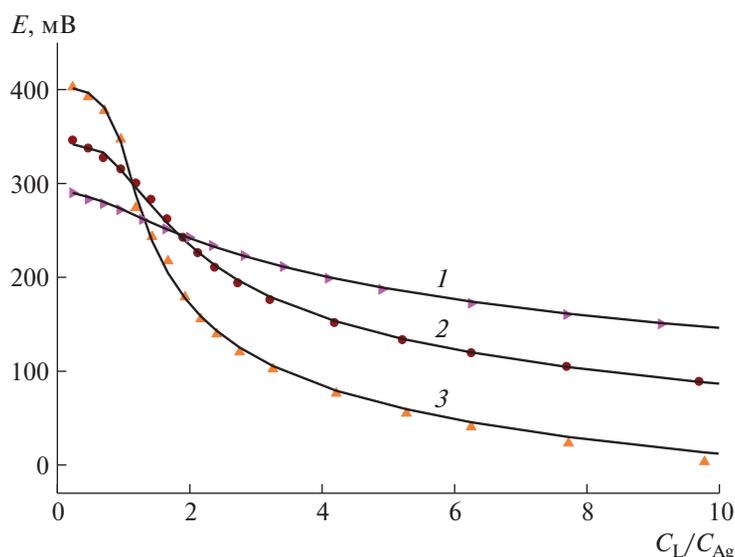


Рис. 1. Зависимости потенциала серебряного электрода (E_i , мВ) от соотношения C_L/C_{Ag} для тиомочевины (L) при 298.16 К; $C_{Ag^+} = 1 \times 10^{-5}$ (1), 1×10^{-4} (2) и 1×10^{-3} М (3). Точки – эксперимент, линии – расчет.

сы. На образование обоих видов комплексов в системах указывает пересечение обычных функций Ледена $F = C_{Ag}/[Ag^+]$ в зависимости от C_L для разных концентраций комплексообразователя. В качестве примера зависимости E (мВ) от отношения C_L/C_{Ag} при различных C_{Ag} для систем серебра (I) с тиомочевинной при 298.16 К приведены на рис. 1.

Во всех случаях для $C_{Ag} \geq 1 \times 10^{-4}$ М в исследуемом интервале температур наблюдается скачок потенциала при соотношении $C_L/C_{Ag} \approx 1.5$, что свидетельствует о присутствии в данных системах устойчивого комплекса $Ag_2L_3^{2+}$. Расчеты по экспериментальным данным в области $C_L \gg C_{Ag}$, где можно принять, что $[L] \approx C_L$, не показали значимых превышений производных $d \lg F / d \lg C_L$ по сравнению с 2, что свидетельствует о малом вкладе в материальный баланс системы форм с соотношением $L/Ag^+ > 2$. Вероятно, что для получения форм AuL_3^+ или $Au_2L_6^{2+}$ требуются намного более высокие концентрации лигандов. Таким образом, основными формами системы серебра (I) с тиомочевинной являются AgL_i^+ ($i = 0-2$) и $Ag_2L_i^{2+}$ ($i = 1-5$), а для N-фенилтиомочевины AgL_i^+ ($i = 0-2$) и $Ag_2L_i^{2+}$ ($i = 1-4$). Комплексы $Ag_2L_5^{2+}$ для N-фенилтиомочевины вносят малый вклад в материальный баланс системы, что связано с малой растворимостью N-фенилтиомочевины ($\approx 2 \times 10^{-2}$ М). При $C_{Ag} = 1 \times 10^{-5}$ М скачок потенциала наблюдается при соотношении $C_L/C_{Ag} \approx 2.0$, т.е. доминирующей формой комплексов в системах при таких же концентрациях Ag^+ явля-

ется AgL_2^+ . Кроме того, при относительно высоких концентрациях лигандов при 278.16–318.16 К наклон зависимости $(\Delta E / \Delta \lg C_L)_{C_{Ag}} = 120-135$ мВ/лог. ед. близок к теоретической величине (110–126 мВ/лог. ед.), что указывает на малый вклад в материальный баланс системы формы AgL_3^+ . Зависимости потенциалов серебряного электрода от $\lg C_L$ для тиомочевины при $C_{Ag} = 1 \times 10^{-5}$ М и разных температурах приведены на рис. 2.

Расчитанные константы устойчивости тиомочевинных и N-фенилтиомочевинных комплексов серебра (I), полученные по описанной выше процедуре при разных температурах приведены в табл. 1. Отметим также, что при обработке экспериментальных данных производили включение или исключение новых форм комплексов в модель системы для улучшения сходимости описания. Это не приводило к заметному улучшению описания данных.

Из данных табл. 1 видно, что увеличение температуры приводит к уменьшению устойчивости комплексов. Следует отметить, что присоединение второго иона Ag^+ к AgL^+ ($AgL^+ + Ag^+ = Ag_2L^{2+}$) с образованием мостиковой связи через атом серы лиганда имеет заметно большую константу (например, при 318.16 К для тиомочевины $\lg K = 4.1$) по сравнению с присоединением третьего лиганда (AgL_3^+ , $Ag_2L_4^{2+}$, $Ag_2L_5^{2+}$), характеризующимся меньшей константой. Например, для тиомочевины при 318.16 К логарифм константы равновесия $Ag_2L_3^{2+} + L = Ag_2L_4^{2+}$ равен 2.8. Таким образом, рост температуры не влияет на образо-

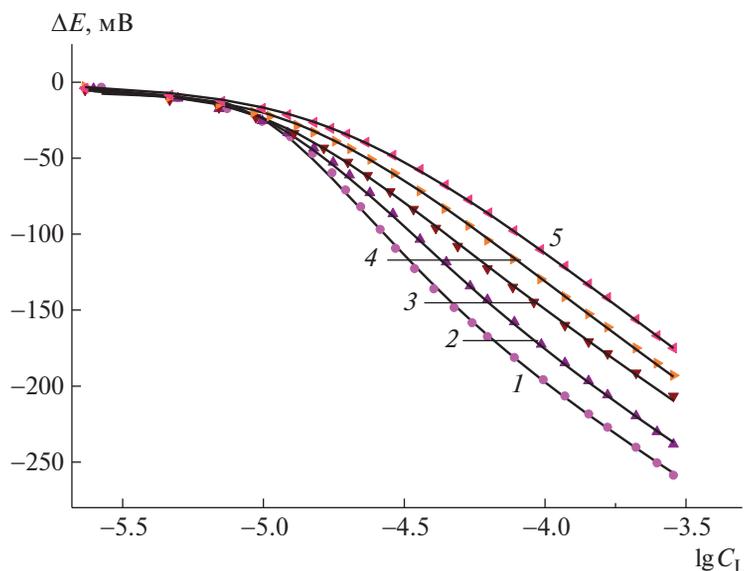


Рис. 2. Зависимости потенциала серебряного электрода (ΔE_i , мВ) от логарифма общей концентрации тиомочевины (L) при разных температурах; $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-5}$ М, $T = 278.16$ (1), 288.16 (2), 298.16 (3), 308.16 (4) и 318.16 К (5). Точки – эксперимент, линии – расчет.

вание биядерных тиомочевинных и N-фенилтиомочевинных комплексов. Кроме того, константы устойчивости, приведенные в табл. 1 для тиомочевины и N-фенилтиомочевины, соизмеримы. Моно- и биядерные комплексы серебра (I) с N-фенилтиомочевинной более устойчивы по сравнению с тиомочевинными комплексами.

Из значения констант устойчивости при разных температурах можно рассчитать стандартные

термодинамические величины (ΔH° , ΔG° и ΔS°). Однако, для определения термодинамических величин необходимы термодинамические константы комплексов. Поэтому нами были определены константы устойчивости моноядерных комплексов при разных ионных силах (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что влияние ионной силы на константы устойчивости крайне незначительно; их различие находится в пределах

Таблица 1. Константы устойчивости моно- и биядерных комплексов для серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной при разных температурах ($I = 0.1$ М $\text{NaNO}_3 + 0.01$ М HNO_3)

T , К	$\lg \beta_{11}$	$\lg \beta_{12}$	$\lg \beta_{21}$	$\lg \beta_{22}$	$\lg \beta_{23}$	$\lg \beta_{24}$	$\lg \beta_{25}$
Константа устойчивости для тиомочевинных комплексов							
278.16	5.85 ± 0.10	11.68 ± 0.08	10.7 ± 0.4	17.3 ± 0.8	23.1 ± 0.6	27.3 ± 0.3	30.4 ± 0.3
288.16	5.70 ± 0.06	11.07 ± 0.05	10.1 ± 0.2	16.1 ± 0.2	21.8 ± 0.2	25.5 ± 0.5	29.2 ± 0.4
298.16	5.59 ± 0.10	10.62 ± 0.03	9.5 ± 0.5	15.2 ± 0.3	20.9 ± 0.5	24.4 ± 0.3	27.8 ± 0.3
308.16	5.33 ± 0.10	10.24 ± 0.04	9.3 ± 0.5	14.9 ± 0.3	19.9 ± 0.6	23.3 ± 0.6	26.8 ± 0.5
318.16	5.14 ± 0.09	9.85 ± 0.03	9.2 ± 0.3	14.6 ± 0.5	19.4 ± 0.5	22.2 ± 0.3	25.9 ± 0.5
Константы устойчивости для N-фенилтиомочевинных комплексов							
278.16	5.80 ± 0.10	11.86 ± 0.15	11.1 ± 0.3	17.7 ± 0.6	23.6 ± 0.6	28.4 ± 0.5	32.7 ± 0.3
288.16	5.69 ± 0.05	11.32 ± 0.10	10.7 ± 0.2	16.6 ± 0.7	22.6 ± 0.7	26.8 ± 0.5	31.2 ± 0.2
298.16	5.58 ± 0.08	10.77 ± 0.06	10.2 ± 0.2	16.1 ± 0.5	21.8 ± 0.4	26.0 ± 0.2	29.4 ± 0.3
308.16	5.29 ± 0.10	10.32 ± 0.03	9.7 ± 0.4	15.4 ± 0.4	20.7 ± 0.4	24.5 ± 0.3	27.9 ± 0.4
318.16	5.13 ± 0.08	9.94 ± 0.06	9.4 ± 0.4	14.6 ± 0.4	19.5 ± 0.4	23.1 ± 0.3	26.6 ± 0.4

* Форма $\text{Ag}_2\text{L}_5^{2+}$ имеет малый вклад в материальный баланс системы

ошибки определения, т.е. рассчитанные константы при $I = 0.11$ можно считать термодинамическими константами.

Термодинамические величины были рассчитаны графическим способом с использованием уравнения изотермы Вант-Гоффа [22] для моноядерных комплексов:

$$\lg \beta_i = \frac{-\Delta G^\circ}{2.3RT} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.3RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R}, \quad (4)$$

где ΔH° – энтальпия образования комплексов (кДж/моль), ΔS° – энтропия образования комплексов (Дж/(моль К)), ΔG° – свободная энергия (энергия Гиббса) образования комплексов. На рис. 3 приведены зависимости логарифма константы устойчивости моноядерных комплексов серебра(I) с тиомочевинной от $f(1/T)$.

С ростом температуры происходит монотонное уменьшение констант устойчивости комплексов, которое приводит к экзотермичности комплексообразования, как и для тиомочевинной, так и для N-фенилтиомочевинной. Энтальпия образования бикоординированных комплексов серебра(I) с тиомочевинной по сравнению с монокоординированным комплексом значительно меньше; аналогичное поведение наблюдается и для N-фенилтиомочевинных комплексов. Таким образом, бикоординированные комплексы Ag^+ с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной энтальпийно стабилизированы. Это связано, вероятно, с заполнением координационных сфер, характерным для ионов $\text{Ag}(I)$. Кроме того, энтропийный фактор для комплексов AgL_2^+ принимает отрицательное значение, что благоприятствует реакции комплексо-

Таблица 2. Влияние ионной силы на устойчивость моноядерных комплексов ионов Ag^+ с тиомочевинной при 25°C , $C_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $I = 0.11 \text{ M}$, ($I = x\text{NaNO}_3 + 0.01 \text{ HNO}_3$)

$I(x + 0.01)$	0.11	0.26	0.51	1.01
$\lg \beta_{11}$	5.59	5.58	5.55	5.52
$\lg \beta_{12}$	10.62	10.68	10.65	10.62

Таблица 3. Термодинамические параметры для реакций комплексообразования серебра (I) с тиомочевинной (Tu) и N-фенилтиомочевинной (Phtu) в водном растворе (ΔH° , кДж/моль; ΔS° , Дж/(моль К); ΔG° , кДж/моль)

Комплексо- вые соеди- нения	Tu			Phtu		
	ΔH°	ΔS°	ΔG°	ΔH°	ΔS°	ΔG°
AgL^+	-30.2	4.3	-31.5	-29.3	6.8	-31.3
AgL_2^+	-76.3	-51.8	-60.9	-82.2	-68.6	-61.7

образования. Значения термодинамических параметров для моноядерного комплексообразования приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены равновесия комплексообразования ионов серебра(I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной в широкой области концентраций Ag^+ , тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной в интервале температур 278.16–318.16 К. В исследуе-

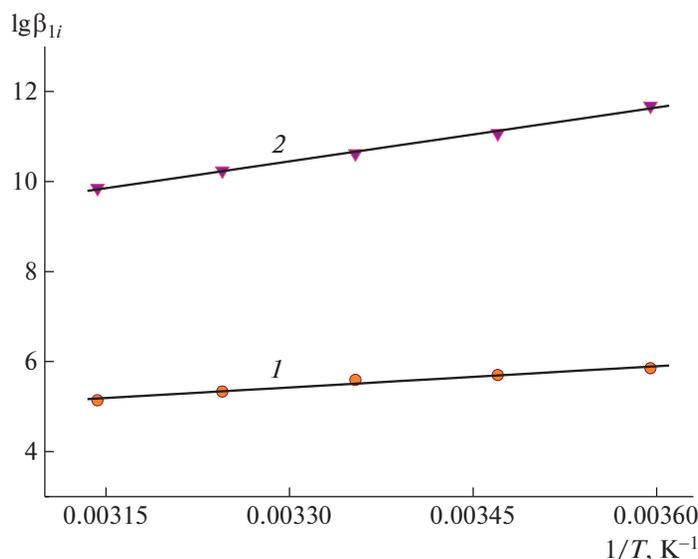


Рис. 3. Зависимости логарифма константы устойчивости ($\lg \beta_{1i}$) от $1/T$ для моноядерных комплексов тиомочевинной: 1 – $\lg \beta_{11}(\text{AgL}^+)$, 2 – $\lg \beta_{12}(\text{AgL}_2^+)$.

мых системах присутствуют моно- и биядерные комплексы, наиболее устойчивы $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$. Устойчивости моноядерных комплексов серебра с N-фенилтиомочевинной и тиомочевинной мало отличаются, в то время как устойчивость биядерных комплексов с N-фенилтиомочевинной выше устойчивости аналогичных комплексов с тиомочевинной на 0.5–1.5 логарифмических единиц. Установлена закономерность изменения устойчивости комплексов в зависимости от температуры. Определены термодинамические параметры (ΔH° , ΔG° и ΔS°) реакций комплексообразования для моноядерных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klasen H.J.* // Burns. 2000. V. 26. № 2. P. 131. doi.org/https://doi.org/10.1016/S0305-4179(99)00116-3
2. *Акимов И.К., Долов А.А., Помазановская А.О.* // Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral". 2018. № 4. С. 173.
3. *Воронков М.Г., Антоник Л.М., Коган А.С. и др.* // Химико-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 2. С. 27.
4. *Shuiping C., Guozhong W., Hongyan Z.* // Carbohydrate Polymers. V. 60. 2005. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.020
5. *Montazeri A., Salehzadeh A., Zamani H.* // Folia Microbiologica. 2020. V. 65 P. 153. https://doi.org/10.1007/s12223-019-00715-1
6. *Chhibber S., Gondil V.S., Sharma S. et al.* // Original Research Article. 2017. V. 8. P. 1. https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01104
7. *Ji-In Yun, Saurabha Bhattarai, Yeoung-Sang Yun et al.* // Journal of Hazardous Materials. 2018. V. 344. P. 398. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050
8. *Calla-Choque D., Lapidus G.T.* // Hydrometallurgy. 2020. V. 192. P. 105289. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105289
9. *Fupeng Liu, Jinliang Wang, Chao Peng et al.* // Ibid. 2019. V. 185 P. 38. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.017
10. *Tao Yang, Liang Zhang, Lvling Zhong et al.* // Ibid. 2018. V. 175. P. 179. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.007
11. *Losev V.N., Elsufiev E.V., Buyko O.V. et al.* // Ibid. 2018. V. 176. P. 118. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016
12. *Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 240.
13. *Миронов И.В.* // Там же. 1989. Т. 34. С. 1769.
14. *Krzewska S., Podsiadly H.* // Polyhedron. 1986. V. 5. P. 937.
15. *Domenico De Marco* // ISRN Inorg. Chem. 2013. V. 2013. P. 1.
16. *Lukinskas P., Savickaja I., Sūkiene V. et al.* // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. № 16. P. 2528.
17. *Самадов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 995. https://doi.org/10.31857/S0044457X2007017X
18. *Самадов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 11. С. 1738. https://doi.org/10.31857/S0044460X20110141
19. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 365 с.
20. *Mironov I.V., Kal'nyi D.B., Kokovkin V.V.* // J. Sol. Chem. 2017. V. 46. P. 989. https://doi.org/10.1007/s10953-017-0616-9
21. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. М.: Высш. шк., 1989. 320 с.
22. *Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 37.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.661:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА *n*-МЕТИЛБЕНЗОАТОВ НЕОДИМА(III)© 2022 г. И. В. Калиновская^{a,*}^aИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, 690022, Россия

*e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 04.10.2021 г.

После доработки 09.12.2021 г.

Принята к публикации 10.12.2021 г.

Синтезированы комплексные соединения неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $\text{Nd}[(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *p*-MBA – анион *n*-метилбензойной кислоты, D – 1.10-фенантролин (phen), 2.2'-дипиридил (dipy), трифенилфосфиноксид (trpo), гексаметилфосфотриамид (hmpa) ($x = 1$). Изучены спектрально-люминесцентные свойства полученных комплексных соединений неодима(III). Проведен анализ электронных спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции и структуры электронных переходов в спектрах люминесценции комплексных *n*-метилбензоатов неодима(III). Рассчитаны триплетные уровни *n*- и *m*-метилбензойной кислоты. Установлена зависимость между интенсивностью люминесценции и составом координационной сферы полученных комплексных соединений неодима(III). Обнаружено, что наиболее интенсивно люминесцирующими комплексами неодима(III) в ИК-области являются соединения с *n*-толуиловой кислотой, гексаметилфосфотриамидом и трифенилфосфиноксидом.

Ключевые слова: комплексные соединения неодима(III), люминесценция, *n*-метилбензойная кислота

DOI: 10.31857/S0044453722060127

Разнолигандные комплексные соединения неодима(III), люминесцирующие в ближней инфракрасной области, представляют значительный интерес в качестве преобразователей ультрафиолетового излучения в излучение ближнего инфракрасного диапазона, что является важным при решении ряда биомедицинских задач, использовании люминесцентных меток в иммунофлуоресцентном анализе, для увеличения чувствительности кремниевых приемников [1–3].

Ранее исследована инфракрасная люминесценция иона неодима(III) в комплексных соединениях с β-дикетонами [4], порфиринами [5]. Изучены люминесцентные свойства этих комплексных соединений в основном в растворах [6–10].

Изученные нами разнолигандные комплексные соединения европия(III) с карбоновыми кислотами обладают интенсивной люминесценцией в видимой области [11–13]. Актуальной задачей является расширение диапазона люминесценции от видимой до ближней инфракрасной.

Описанные в литературе разнолигандные комплексные соединения редкоземельных элементов с *n*-метилбензойной кислотой являются димерами, в которых реализуется как бидентатная, так и

мостиковая координация кислотных остатков [13, 14].

Нами впервые получены комплексные соединения неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами состава $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, где *p*-MBA – анион *n*-метилбензойной кислоты, D – 1.10-фенантролин (phen), 2.2'-дипиридил (dipy), трифенилфосфиноксид (trpo), гексаметилфосфотриамид (hmpa) ($x = 1$), изучены их спектрально-люминесцентные свойства. Проведено сопоставление люминесцентных свойств *n*- и *m*-толуилатов неодима(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза разнолигандных комплексных соединений неодима(III) состава $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{D}]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ использовали следующие препараты марки “ч”: шестиводный нитрат неодима(III), *n*-метилбензойную кислоту, азот- и фосфорсодержащие нейтральные лиганды (dipy, phen, trpo, hmpa).

Синтез разнолигандных соединений неодима(III) осуществляли по следующей методике: к 3 ммольям NaOH, растворенного в минимальном количестве воды, добавляли 3 ммолья *n*-метилбен-

Таблица 1. Данные элементного анализа комплексных соединений неодима(III)

Соединение	Брутто-формула	Содержание (найдено/вычислено), %			
		C	H	N	Nd
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	$\text{Nd}_2\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_8$	48.76/48.57	4.40/4.22	—	25.12/25.63
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{phen}]_2$	$\text{Nd}_2\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}$	58.43/58.62	4.15/3.93	3.70/3.80	20.97/20.62
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{dipy}]_2$	$\text{Nd}_2\text{C}_{68}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{12}$	57.40/57.22	4.30/4.07	3.74/3.93	21.57/21.32
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2$	$\text{Nd}_2\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{P}_2\text{O}_{14}$	60.51/60.36	4.50/4.31	—	18.51/18.20
$[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot \text{hmpa}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Nd}_2\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{P}_2$	48.50/48.32	5.43/5.37	5.92/5.64	20.78/20.40

зойной кислоты. Затем к смеси добавляли 1 ммоль $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 10–15 мл H_2O и 2 ммоль нейтрального лиганда в 15–20 мл 96%-ного этилового спирта, Ph реакционной смеси доводили до 6–7 раствором аммиака (10%) и оставляли стоять до образования осадка. Полученный кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водно-этанольной смесью и сушили на воздухе. Выход разнолигандных комплексных соединений составил 75–85%.

Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки бледно розового цвета. Данные соединения малорастворимы в полярных растворителях, нерастворимые в воде.

Элементным анализом установлено содержание C, H, N в синтезированных комплексных соединениях неодима(III), содержание воды – титрованием по Фишеру (табл. 1).

Содержание неодима(III) устанавливали весовым методом: прокаливая навеску вещества до постоянного веса окиси неодима(III).

Рентгенографическое исследование синтезированных соединений проводили порошковым методом. Порошковые образцы снимали на дифрактометре ДРОН- 2.0 в CuK_α -излучении.

Люминесценция возбуждалась ксеноновой лампой (ДКсШ-130) в диапазоне 350–650 нм, выделяя оптически чистыми фильтрами СЗС-23 и СЗС-26 полосы 450–650 нм. Образцы снимали при комнатной температуре в кюветах из пирекса.

Электронные спектры поглощения синтезированных комплексных соединений неодима(III) регистрировали в виде растворов в этиловом спирте концентрацией 10^{-5} моль/л на спектрометре RF-2550 Shimadzu.

Спектры фосфоресценции комплексных соединений гадолиния(III) сняты на дифракционном спектрометре СДЛ-1 при температуре 77 К.

Полученные разнолигандные комплексные соединения неодима(III) представляют собой кристаллические порошки бежевого цвета.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разнолигандные комплексные соединения неодима(III) не разлагаются при длительном хранении. Дифрактометрическим порошковым методом определены кристаллографические параметры синтезированных комплексных соединений неодима(III). Рентгенографическое исследование комплексных соединений неодима(III) подтвердило их индивидуальность (табл. 2). Фазовый анализ свидетельствует об отсутствии линий исходных веществ и примесей. Комплексное соединение состава $[\text{Eu}(\text{MBA})_3 \cdot \text{tppo}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является рентгеноаморфным.

Синтезированные координационные соединения неодима(III) с *p*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами поглощают в диапазоне длин волн 220–350 нм (рис. 1). Полосы поглощения *n*-толуиловой кислоты и гидрата $[\text{Nd}(p\text{-MBA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ практически идентичны. В полученных нами электронных спектрах поглощения к полосам поглощения *n*-метилбензойной кислоты добавляются полосы средней интенсивности, соответствующие π – π -переходам используемых аддуктообразующих нейтральных лигандов – 1.10-фенантролина, 2,2'-дипиридила, трифенилфосфиноксида и гексаметилфосфотриамида.

Положение полосы *n*-метилбензойной кислоты и координируемых нейтральных лигандов практически не изменяется при комплексообразовании. Полосы поглощения *n*-метилбензойной кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами заметно накладываются, наблюдается небольшой батохромный сдвиг в спектрах поглощения синтезированных комплексных соединений неодима(III) по сравнению с лигандами. Максимум поглощения комплексных соединений неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой находится в диапазоне длин волн 310–325 нм. Наибольшая интенсивность поглощения характерна для комплексных соединений неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой, трифенилфосфиноксидом и гексаметилфосфотриамидом.

Таблица 2. Рентгенометрические данные соединений неодима(III) с *n*-метилбензойной кислотой азотсодержащими нейтральными лигандами

[Nd(<i>p</i> -MBA) ₃ · 2H ₂ O] _{<i>n</i>}		[Nd(<i>p</i> -MBA) ₃ · phen] ₂		[Nd(<i>p</i> -MBA) ₃ · dipy] ₂		[Nd(<i>p</i> -MBA) ₃ · hmpa] ₂ H ₂ O	
<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
11.5	98.2	12.8	9.6	11.7	100	11.4	79.0
11.3	100	10.9	100	10.4	6.6	10.9	100.0
8.1	3.7	10.1	6.1	9.7	9.9	8.6	7.9
7.3	2.3	9.1	6.1	8.7	4.1	8.3	7.8
6.7	20.4	8.2	6.1	7.9	19.8	8.1	6.9
6.5	7.1	7.8	6.1	7.6	4.6	7.5	4.9
5.9	23.0	7.4	9.6	6.7	2.5	7.2	3.9
5.7	17.4	7.1	8.7	6.0	6.6	5.8	4.9
5.0	6.2	6.4	5.2	5.5	29.8	5.4	7.8
4.9	4.4	5.9	14.8	5.1	4.1	5.3	6.9
4.7	4.4	5.4	6.0	5.0	4.1	4.8	4.9
4.6	4.4	5.1	4.3	4.8	6.6	4.4	3.9
4.4	16.8	4.8	3.5	4.3	5.0	4.1	4.9
4.2	11.5	4.4	3.5	4.1	4.1	4.0	5.9
4.1	4.4	4.2	3.5	3.7	8.3	3.8	7.8
3.9	4.4	4.1	3.5	3.6	3.5	3.7	6.9
3.8	4.4	3.6	5.2	3.5	3.5	3.5	5.9
3.7	4.4	3.5	3.5	3.4	9.0		
3.5	4.4	3.3	3.5	3.3	10.0		
3.2	5.3	3.2	3.5	3.2	2.5		
2.9	2.7	3.1	3.5	2.8	2.5		
2.4	3.5	2.6	2.6	2.7	2.5		
2.3	3.5	2.5	2.6	2.6	2.5		
2.1	4.4	2.3	3.5	2.5	2.5		

Спектры люминесценции полученных кристаллических комплексных разнолигандных соединений неодима(III) представлены на рис. 2. Спектры флуоресценции координационных соединений регистрировали при комнатной температуре.

Инфракрасная люминесценция синтезированных кристаллических комплексных соединений неодима(III) наблюдается в диапазоне 850–1100 нм в виде двух интенсивных полос. Первая полоса меньшей интенсивности с центром тяжести порядка 900–910 нм соответствует ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ -переходу, вторая – интенсивная с центром 1060–1065 нм соответствует переходу ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$. Обе полосы имеют не расщепленную структуру (рис. 2).

Было проведено сопоставление относительной интенсивности полос наиболее интенсивного ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ -перехода в инфракрасных спектрах синтезированных соединений неодима(III) с *n*-

метилбензойной кислотой и нейтральными лигандами, с интенсивностью данной полосы в спектрах флуоресценции разнолигандных *m*-метилбензоатов неодима(III) (табл. 3). Из табл. 3 видно, что интенсивность люминесценции в инфракрасной области у большинства *n*-толуилатов неодима(III) выше, чем у *m*-толуилатов. В изучаемых рядах синтезированных соединений наибольшей интенсивностью люминесценции обладает *n*-толуилат неодима(III) с фосфорсодержащим нейтральным лигандом – трифенилфосфиноксидом. У *n*-толуилатов неодима(III) с азотсодержащими нейтральными лигандами интенсивность люминесценции в инфракрасной области заметно ниже. Среди комплексных соединений с азотсодержащими нейтральными лигандами наибольшая интенсивность люминесценции характерна для соединения неодима(III) с гексаметилфосфотриамидом и трифенилфосфиноксидом.

Было установлено, что изоструктурные комплексные соединения с *n*-толуиловой кислотой

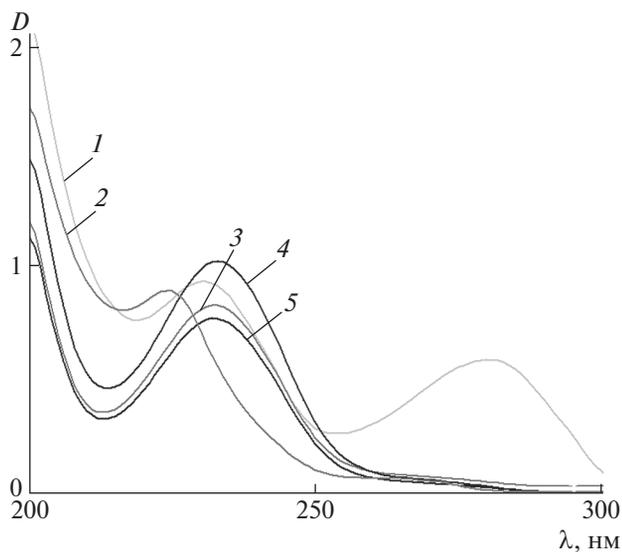


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М растворов (C_2H_5OH): 1 – *p*-HMBA, 2 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$, 3 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot tppo]_2$, 4 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot dipy]_2$, 5 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot hmpa]_2 \cdot 2H_2O$.

соединения европия(III) с данной кислотой являются димерами [11–14]. Координационные полиэдры комплексных соединений европия(III) с *n*-толуиловой кислотой – искаженная квадратная антипризма с “переломленными” квадратными гранями, характерная для многих координационных соединений редкоземельных элементов с к.ч. 8 [10–12]. Причем молекула координируемого азот- и фосфорсодержащего нейтрального лиганда может как входить, так и не входить в координационную сферу редкоземельного иона.

Максимальной интенсивностью люминесценции в инфракрасной области обладают *n*-толуилаты по сравнению с *m*-толуилатами. Анализ электронных спектров поглощения *n*-толуиловой кислоты позволил установить положение синглетного уровня кислоты S_1 ($34960\text{--}35240\text{ см}^{-1}$).

Положение триплетного уровня зависит от выбранного типа лигандного окружения [15]. Из спектра фосфоресценции *n*-толуилата гадолиния(III) и *m*-толуилата гадолиния(III) определено положение триплетного уровня *n*-толуиловой T ($19231\text{--}19245\text{ см}^{-1}$) и *m*-толуиловой кислот T ($22220\text{--}22230\text{ см}^{-1}$). В случае иона неодима(III) резонансный уровень ${}^4F_{3/2}$ имеет энергию $11\,690\text{ см}^{-1}$ [15]. Молекулы *p*-MBA значительную долю энергии возбуждения через триплетный уровень T передают безызлучательно на ${}^4F_{3/2}$ -уровень Nd^{3+} ($17\,220\text{--}17\,270\text{ см}^{-1}$) с последующей люминесценцией иона неодима(III) в инфракрасной области [16].

Низкая интенсивность люминесценции комплексных соединений неодима(III) с *m*-метилбензойной кислотой, очевидно, вызвана меньшей близостью триплетного уровня *m*-метилбензойной кислоты к ${}^2,4G_{7/2,5/2}$ -уровню неодима(III), что обуславливает эффективное заселение триплетных уровней лигандов [16]. В случае комплексных *m*-толуилатов неодима(III) существенно возрастает роль конкурентных механизмов внутрелигандной дезактивации. Замена нейтрального лиганда приводит к изменению интенсивности люминесценции *m*-толуилатов. Наибольшей интенсивностью люминесценции в данном ряду соединений обладает соединение неодима(III) с *n*-толуиловой кислотой и фосфорсодержащим нейтральным лигандом – трифенилфосфиноксидом (табл. 3).

Таким образом, проведенные нами исследования спектрально-люминесцентных свойств разнолигандных *n*- и *m*-толуилатов неодима(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами показало, что наиболее интенсивно люминесцирующими комплексными соединениями неодима(III) являются координационные соединения с *n*-толуиловой кислотой.

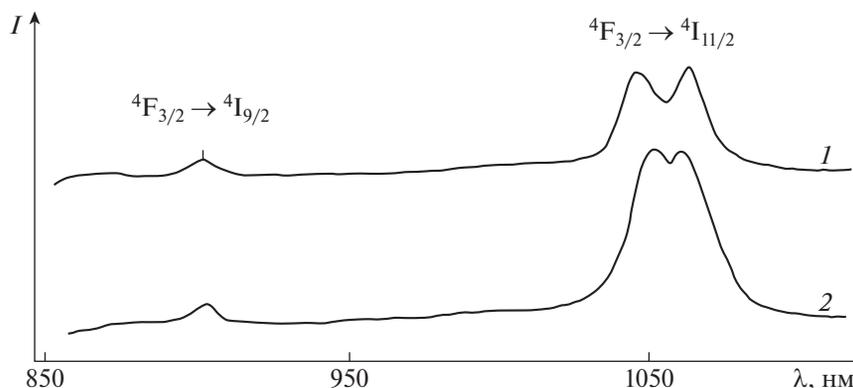


Рис. 2. Спектры люминесценции: 1 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot tppo]_2$, 2 – $[Nd(p-MBA)_3 \cdot dipy]_2$.

Таблица 3. Относительная интегральная интенсивность полос ${}^2F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$ перехода соединений неодима(III) с *n*- и *m*-толуиловой кислотами

Соединение	$I_{rel}({}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}), \%$	Соединение	$I_{rel}({}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}), \%$
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$	30.0	$[Nd(m-MBA)_3 \cdot 2H_2O]_n$	20.0
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2phen]_2$	67.0	$[Nd(m-MBA)_3 \cdot 2phen]_2$	55.0
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2dipy]_2$	48.0	$[Nd(m-MBA)_3 \cdot 2dipy]_2$	43.0
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2tppo]_2$	100.0	$[Nd(m-MBA)_3 \cdot 2tppo]_2$	85.0
$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2hmpa]_2 \cdot H_2O$	89.0	$[Nd(p-MBA)_3 \cdot 2hmpa]_2 \cdot H_2O$	75.0

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания 0265-2014-0001.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Werts M.H.V., Woudenberg R.H., Emmerink P.G. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. № 24. P. 4542.
2. *Smola S., Rusakova N., Korovin Yu.* // *J. Coord. Chem.* 2011. V. 64. N 5. P. 863.
3. *Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.* // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 3. P. 389 / *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 3. P. 347. <https://doi.org/10.1134/S0036023610030083>
4. *Цвирко М.П., Мешкова С.Б., Венчиков В.Я., Большой Д.В.* // *Оптика и спектроскопия.* 1999. Т. 87. № 6. С. 950.
5. *Коровин Ю.В., Шевчук С.В., Бачериков В.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2000. Т. 45. № 9. С. 1513.
6. *Коровин Ю.В.* // *Укр. хим. журн.* 2000. Т. 66. № 10. С. 101.
7. *Мешкова С.Б., Тополова З.М., Лозинский М.О. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52. № 9. С. 939.
8. *Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Николенко Ю.М., Карасев В.Е.* // *Журн. неорган. химии.* 2006. Т. 51. № 3. С. 505 / *Rus. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51. № 3. P. 457. <https://doi.org/10.1134/S0036023606030181>
9. *Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др.* // *Укр. хим. журн.* 2002. Т. 69. № 6. С. 732.
10. *Мешкова С.Б., Кузьмин В.Е., Юданова И.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 1999. Т. 44. № 10. С. 1671.
11. *Калиновская И.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е.* // *Журн. орган. химии.* 2011 Т. 81. № 8. С. 1242.
12. *Буквецкий Б.В., Калиновская И.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2011. Т. 56. № 5. С. 775.
13. *Задорожная А.Н., Калиновская И.В., Карасев В.Е. и др.* // *Координац. химия.* 2001. Т. 27. № 7. С. 555.
14. *Калиновская И.В., Задорожная А.Н.* // *Оптика и спектр.* 2019. Т. 127. № 5. С. 765. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.11.48512.71-19>
15. *Zolin V.F.* // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 380. № 1–2. P. 101.
16. *Золин В.Ф., Коренева Л.Г.* *Редкоземельный зонд в химии и биологии.* М.: Наука, 1980. 350 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49: 546.657

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА
НЕОДИМА И ЦЕФАЗОЛИНА© 2022 г. Т. В. Крюков^{а,*}, М. А. Феофанова^а, В. М. Никольский^а,
В. Г. Алексеев^а, М. И. Скобин^а, А. И. Иванова^а^аТверской государственной университет, Тверь, Россия

*e-mail: Kryukov.TV@tversu.ru

Поступила в редакцию 01.11.2021 г.

После доработки 01.11.2021 г.

Принята к публикации 19.11.2021 г.

Взаимодействием водных растворов хлорида трехвалентного неодима и натриевой соли цефазолина получен и выделен в твердом виде металлокомплекс $[\text{NdCzl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Его состав установлен по результатам рентгеноспектрального электронно-зондового анализа, синхронного термического анализа, ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: координационные соединения редкоземельных элементов, цефазолин, комплексы цефазолина, цефалоспорины

DOI: 10.31857/S0044453722060139

Координационные соединения находят широкое применение во многих отраслях человеческой деятельности. Координационные соединения катионов редкоземельных элементов используются в качестве маркеров при исследовании различных биохимических процессов [1]. Важной задачей является изучение физико-химических свойств подобных металлокомплексов, участвующих в биологических процессах [2]. В последние годы стала актуальной проблема поиска принципиально новых лекарственных препаратов, которые представляют собой металлокомплексы антибиотиков различной химической природы [3]. Синтезированы препараты на основе антибиотиков различных типов: тетрациклиновых, хинолоновых, протеиновых и аминокликозидных [4]. В медицине широкое распространение получили β -лактамы антибиотики: пенициллины и цефалоспорины. Известно, что цефалоспорины, взаимодействуя с катионами различных металлов, образуют металлокомплексные соединения, причем процессы комплексообразования оказывают влияние на антибактериальную активность антибиотиков [5]. Активно ведутся исследования металлокомплексов этих антибиотиков [6].

Интересны работы, посвященные изучению процессов комплексообразования цефалоспоринов с катионами биологически активных металлов. Такие процессы изучались различными методами, в частности, потенциометрическим [7], твердые комплексные соединения исследовались

методами ТГ/ДСК [8], ИК-спектроскопии [9]. Данных по использованию цефалоспориновых металлокомплексов редкоземельных элементов в фармации относительно немного, но работы в этом направлении ведутся [10, 11], поэтому цель настоящей работы – синтез и исследование комплекса неодима с цефазолином. Кроме того, подобные металлокомплексы имеют низкую растворимость в воде, что позволяет их использовать как электродоактивные вещества в сенсорах на антибиотики [12]. Такие сенсоры могут эффективно применяться для обнаружения органических микрозагрязнений, в частности, фармацевтических препаратов, загрязняющих водные источники [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для эксперимента использовали натриевую соль цефазолина (NaCzl) московской компании “Деко”. Раствор хлорида неодима готовили по навеске из реактива (центр технологий “Лантан” Россия) квалификации “х.ч.”, и стандартизовали комплексонометрическим титрованием [14]. Металлокомплекс получали смешением водных растворов хлорида неодима и натриевой соли цефазолина, при мольном соотношении 1 : 4. Полученный металлокомплекс отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой на фильтре и сушили на воздухе при комнатной температуре. Полученный образец хранили в эксикаторе над слоем силикаге-

Таблица 1. Результаты элементного анализа

C, %		N, %		O, %		S, %		Me, %	
теор.	эксп.								
33.16	33.25	22.10	22.18	15.79	15.20	18.95	19.17	9.40	9.64

Вычисленная брутто-формула: $C_{42}NdN_{24}O_{15}S_9$
Полученная брутто-формула: $C_{42}NdN_{24}O_{15}S_9$

ля в закрытом шкафу во избежание воздействия света. Электронно-зондовый анализ проводили при помощи рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Oxford INCA Energy 350, который, в свою очередь, служил приставкой к растровому электронному микроскопу JEOL JSM-6610LV. Синхронный термический анализ осуществляли на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter в атмосфере воздуха. ИК-спектры образцов, изготовленных в виде таблеток с KBr ("х.ч.", АО "База № 1 химреактивов", Россия) при содержании образцов 2 мг вещества на 200 мг KBr, записывали на спектрометре с фурье-преобразователем Bruker Alpha в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты идентификации полученного комплекса цефазолина с неодимом, осуществленной методом сканирующей электронной микроскопии (за исключением не определяемых этим методом атомов водорода) представлены в табл. 1. Полученные данные элементного анализа позволяют установить внутреннюю сферу элементарного комплекса, так как вода удаляется методом вакуумирования. По результатам электронно-

зондовой микроскопии мы установили, что состав металлокомплекса отвечает мольному соотношению [металл] : [лиганд], равному 1 : 3. Для получения дополнительных данных о составе внутренней сферы металлокомплекса проводили синхронный термический анализ.

Данные термического анализа, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что процесс дегидратации образца начинается при $\sim 40^\circ\text{C}$ и продолжается вплоть до 216.2°C . На кривой ДСК наблюдается эндотермический пик при 71.2°C , который можно связать с удалением кристаллизационной воды и началом процесса отщепления внутрисферной воды.

Общая масса исследуемого образца составила 10.68 мг, при этом убыль массы воды в ходе термического анализа составила 1.55 мг ($1.54/18 = 0.086\text{ мМ}$) или 14.42%. Согласно нашим данным, масса внутрисферной воды составила 0.33 мг или 0.018 мМ.

Масса безводного металлокомплекса $C_{42}H_{42}NdN_{24}O_{12}S_9$ с молярной массой в 1507.77 г/моль составляет $10.68\text{ мг} - 1.55\text{ мг} = 9.13\text{ мг}$ ($9.13/1507.77 = 0.006\text{ мМ}$). Тогда брутто-формула внутренней сферы металлокомплекса будет $[Nd(H_2O)_3CzI_3]$.

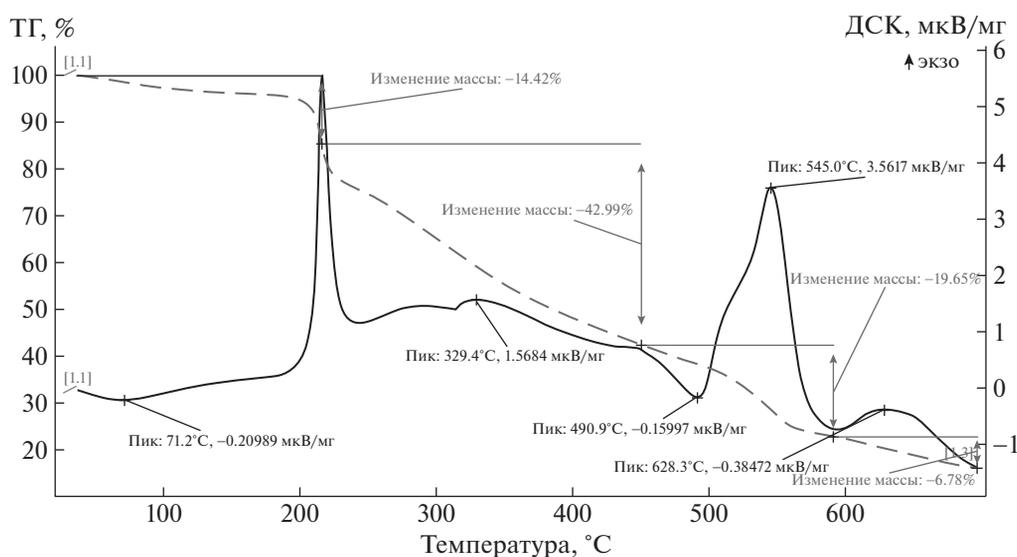


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа; сплошная линия — ДСК, пунктир — ТГ.

После удаления внутрисферной воды при 216°C и начала процесса разрушения структуры металлокомплекса на кривой ТГ наблюдается область резкой потери массы образца, вплоть до 450°C, сопровождаемая экзотермическим пиком при 329°C. Эта область отвечает процессу разрушения структуры лиганда. Убыль массы составила 42.88% (4.59 мг). Можно предположить, что на данном этапе образуются различные твердые и газообразные продукты процесса выгорания цефазолина.

На данном этапе анализа, в пределах от 450 до 545°C, удаляется некоторая часть летучих компонентов, а другая часть образует неорганическое соединение с неодимом, в виде сульфата неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$. Потеря массы в этом случае составляет 19.65% или 2.10 мг.

При дальнейшем нагреве разложению подвергается уже сульфат неодима $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, который переходит в оксисульфат неодима $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Коллективом авторов [15] при исследовании термолитиза тиокарбамидных соединений лантаноидов было установлено, что при температуре выше 620°C образуется устойчивое соединение состава $\text{Ln}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.6}$. Авторы считают, что при ~320°C термическое разложение практически заканчивается, а эффекты, наблюдаемые при более высоких температурах, связаны с выгоранием углерода и окислением остатка оксисульфидов [15] в оксисульфаты редкоземельных элементов.

На термогравиметрической зависимости, начиная с температуры 680°C, наблюдается горизонтальный участок при постоянной массе образца. Это свидетельствует об образовании устойчивого соединения. Аналогичный процесс наблюдается и в нашем случае. На кривой ДСК присутствует экзотермический пик при 628°C. Потеря массы, связанная с процессом образования оксисульфата неодима, составляет 4.27% (0.46 мг). Следовательно, по завершению синхронного термического анализа в тигле присутствует 1.13 мг несгоревшего образца. Учитывая, что в одном моле оксисульфата содержится 288 г неодима, вычисляем, что в 1.13 мг будет содержаться 0.864 мг металла или $0.864/144 = 0.006$ мМ.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что весь неодим (0.006 мМ), содержащийся в металлокомплексе, перешел в оксисульфат неодима. Для подтверждения этого вывода нами был проведен элементный анализ несгоревшего остатка методом электронно-зондовой микроскопии, результаты представлены в табл. 2, т.е. было установлено, что продуктом сгорания образцов действительно является оксисульфат неодима.

Для установления способа координации цефазолина с неодимом исходим из того, что цефазолин – полидентатный лиганд. В молекуле цефазолина учтем несколько донорных атомов:

Таблица 2. Результаты элементного анализа продуктов сгорания

O, %		S, %		Me, %	
теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
18.64	18.65	5.08	4.78	76.39	76.57
Вычисленная брутто-формула: $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.6}$					
Полученная брутто-формула: $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.6}$					

кислорода (в β -лактамом цикле), кислорода (карбокисильных групп), азота и серы (1,3,4-тиадиазольного цикла). Для этого были сняты и сопоставлены ИК-спектры натриевой соли цефазолина и комплекса цефазолина с неодимом. Сравнение полученных ИК-спектров чистой натриевой соли цефазолина и его комплекса с неодимом позволяет сделать вывод о том, что в процессе комплексообразования не происходит изменений в химической структуре цефазолина.

В [16, 17] дается расшифровка ИК-спектра натриевой соли цефазолина, согласно которой, широкая полоса 3430 см^{-1} соответствует валентным колебаниям гидроксильной группы, участвующей в образовании водородных связей с координированными молекулами воды. Карбокисильная группа характеризуется полосой с частотой 1761 см^{-1} , тогда как полоса с частотой 1680 см^{-1} соответствует амидной $-\text{C}=\text{O}$, полосы с частотами 1600 , 1545 и 1386 см^{-1} (рис. 2) относятся авторами [16, 17] к различным колебаниям карбокисильной группы. Причем сдвиг полосы симметричных валентных колебаний карбокисильной группы 1545 см^{-1} свидетельствует о координации через эту группу. Полосу 1490 см^{-1} авторы относят к колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ароматической структуры. Полосы 1241 , 1183 , 1100 и 1062 см^{-1} характеризуют собой колебания азотсодержащих группировок [16, 17].

В процессе комплексообразования цефазолина с неодимом наблюдаются сдвиг полосы гидроксильной группы (3439 см^{-1}), сдвиг полосы колебаний амидной $-\text{C}=\text{O}$ (1681 см^{-1}), сдвиг полосы симметричных валентных колебаний карбокисильной группы (1566 см^{-1}). Однако, смещения полос поглощения азотсодержащих групп не наблюдается, следовательно, атомы азота не участвуют в координации. На основании данных синхронного термического анализа и ИК-спектроскопии можно считать, что цефазолин координируется бидентатно через амидную и карбоксилатную группы [18], полученный комплекс имеет состав внутренней сферы $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Czl}_3]$.

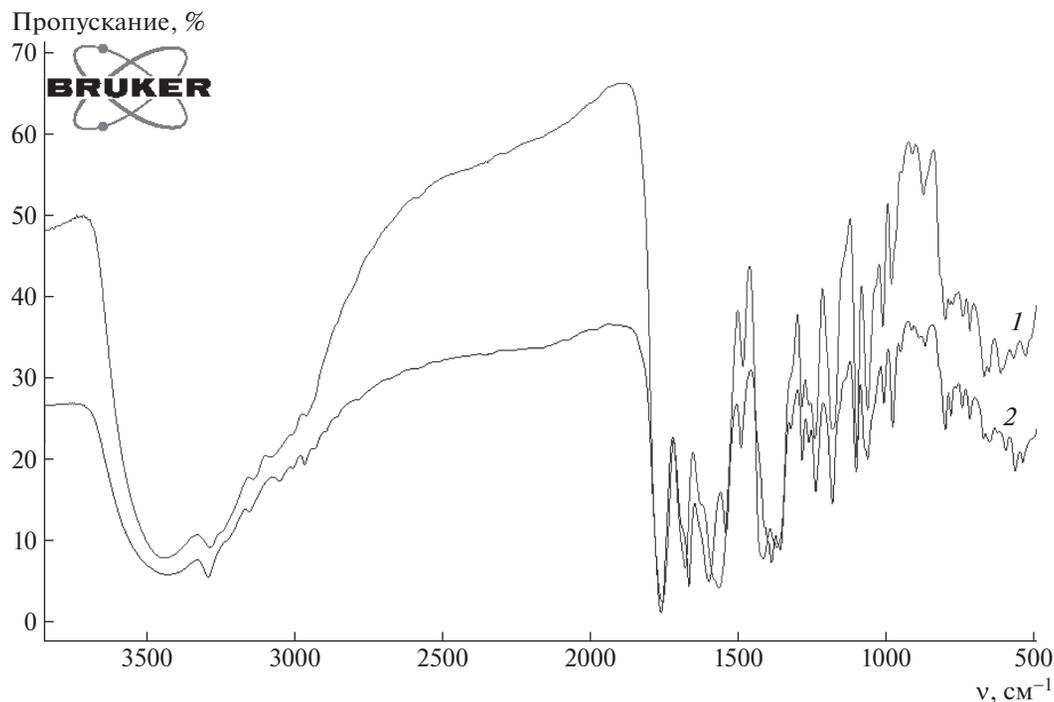


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – цефазолината неодима, 2 – чистой натриевой соли антибиотика.

БЛАГОДАРНОСТИ

Эксперименты выполнены на приборах Тверского регионального межведомственного центра коллективного пользования и лаборатории электронной микроскопии и магнитных материалов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко М.А., Иванин С.Н., Офлиди А.И. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1433. <https://doi.org/10.31857/S0044453721090181>
2. Кочергина Л.А., Емельянов А.В. // Там же. 2015. Т. 89. № 4. С. 592. <https://doi.org/10.7868/S0044453715040147>
3. Алексеев В.Г. // Химико-фармацевт. журн. 2011. Т. 45. № 11. С. 31. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2011-45-11-31-48>
4. Sekhon B.S. // J. Pharm. Educ. Res. 2010. V. 1. № 1. P. 1.
5. Anacona J.R., Alvarez P. // Trans. Metal Chem. 2002. V. 27. № 8. P. 856. <https://doi.org/10.1023/A:1021376519769>
6. Anacona J.R., Calvo G., Camus J. // Monatsh Chem. 2016. V. 147. P. 725. <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1585-6>
7. Алексеев В.Г., Соколова Е.М. // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 556. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16040024>
8. Anacona J.R., Rodriguez I. // J. Coord. Chem. 2004. V. 57. № 15. P. 1263. <https://doi.org/10.1080/00958970410001721411>
9. Coskun E. // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. № 12. P. 9364. <https://doi.org/10.20964/2017.10.43>
10. Bebawy L.I., El Kelani Kh., Abdel Fattah L. // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2003. V. 32. P. 1219. [https://doi.org/10.1016/s0731-7085\(03\)00161-4](https://doi.org/10.1016/s0731-7085(03)00161-4)
11. Olivier P., Mélanie D., Gérard G., Aline D. // Chem. Geol. // 2007. V. 243. Issue 1–2. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.05.018>
12. Кулапина Е.Г., Снесарев С.В. // Журн. аналит. хим. 2012. Т. 67. № 2. С. 198.
13. Скворцова Л.А., Болгару К.А., Шерстобоева М.В., Дычко К.А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 926. <https://doi.org/10.31857/S0044453720060242>
14. Přibil R. Analytical Applications of EDTA Acid and Related Compounds, International Series of Monographs on Analytical Chemistry. V. 52. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig, Pergamon Press Ltd., 1972, 368 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-02416-4>
15. Сахарова Ю.Г., Борисова Г.М. // Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21. № 1. С. 76.
16. Pedroso T.M., Salgado H.R.N. // Phys. Chem. 2013. V. 3. № 2. P. 29. <https://doi.org/10.5923/j.pc.20130302.01>
17. Alaa E.A., Gehan S.E., Mamdouh S.M., Seham F.S. et al. // J. Chem. Pharm. Res. 2020. V. 12. № 9. P. 42.
18. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th ed. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2009, 424 p. <https://doi.org/10.1002/9780470405888>

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 544.723

**СОРБЦИЯ АМФЕНИКОЛОВ НА МАГНИТНОМ
СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ**© 2022 г. В. В. Толмачева^{а,*}, В. Ю. Савинова^а, Н. О. Гончаров^а, С. Г. Дмитриенко^а, В. В. Апяри^а,
П. А. Чернавский^а, Г. В. Панкина^а^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: nikatolm@mail.ru

Поступила в редакцию 26.10.2021 г.

После доработки 26.10.2021 г.

Принята к публикации 29.10.2021 г.

Исследованы особенности сорбции хлорамфеникола, флорфеникола и тиамфеникола на магнитном сверхсшитом полистироле (ССПС/Fe₃O₄). Магнитный ССПС получали путем сорбции наночастиц Fe₃O₄ на коммерчески доступном ССПС Диапак П-3. Методом низкотемпературной адсорбции азота определены удельная поверхность и параметры пористой структуры магнитного ССПС. Установлено, что при введении наночастиц Fe₃O₄ в матрицу ССПС наблюдается незначительное снижение удельной поверхности сорбента (с 1132 до 1080 м²/г) и объема пор, однако эти характеристики достаточно высоки для использования полученного композита в качестве сорбента. Установлено, что магнитный сорбент на основе ССПС проявляет суперпарамагнитные свойства, намагниченность насыщения равна 1.7 э.м.е./г, что достаточно для извлечения сорбента из раствора под действием магнитного поля постоянного магнита. Показано, что магнитный ССПС можно использовать для группового сорбционного концентрирования амфениколов методом магнитной твердофазной экстракции.

Ключевые слова: хлорамфеникол, флорфеникол, тиамфеникол, магнитный сверхсшитый полистирол, сорбция

DOI: 10.31857/S0044453722060279

Амфениколы (хлорамфеникол, флорфеникол и тиамфеникол) представляют собой эффективные бактериостатические антибиотики, нашедшие применение в практической медицине и ветеринарии, благодаря широкому спектру фармакологического действия и низкой стоимости. Заметный интерес к изучению сорбции амфениколов связан с необходимостью оценки наличия этих антибиотиков в объектах окружающей среды [1, 2], с поиском более эффективных сорбционных способов очистки вод от остатков этих препаратов [3], а также с разработкой методик выделения и концентрирования при определении амфениколов в продуктах питания [4].

Для удаления хлорамфеникола из вод в основном используют различные углеродные сорбенты: активированные угли [5–7], биоугли [8, 9], мезопористые углеродные материалы [10], магнитный мезопористый углерод [11]. В процессе пробоподготовки пищевых продуктов методом твердофазной экстракции (ТФЭ) в качестве сорбентов применяют гидрофобизированный силикагель, модифицированный группами С18 [12, 13], полимерный сорбент на основе полидивинилбензола и N-винилпирролидона Oasis HLB

[14, 15] и его аналог – сорбент Strata-X [16], углеродные нанотрубки [17], а также молекулярно импринтированные сорбенты [18–20], основным достоинством которых является высокая селективность по отношению к целевым соединениям. Повышенной селективностью и эффективно к амфениколам обладают и магнитные молекулярно импринтированные сорбенты на основе силикагеля [21–24], нашедшие применение в методе магнитной ТФЭ, однако синтез таких материалов отличается сложностью и многостадийностью.

Среди полимерных сорбентов, нашедших применение для получения магнитных сорбентов, большой интерес представляют сверхсшитые полистиролы (ССПС). Описано несколько способов получения магнитных ССПС, основанных на проведении полимеризации в присутствии наночастиц Fe₃O₄ [25–27], на химическом осаждении магнетита в порах ССПС [28, 29] и на сорбции предварительно синтезированных наночастиц Fe₃O₄ на ССПС [30, 31]. Магнитные ССПС нашли применение для сорбционного выделения полярных биологически активных соединений:

Таблица 1. Перечень и некоторые физико-химические параметры изученных амфениколов

Параметр	Хлорамфеникол	Флорфеникол	Тиамфеникол
$\lg K_{ow}^*$	1.14	0.8	-0.3
pK_a^*	11.03	10.73	11.05
$S_{mol, HM}^{2*}$	0.75	0.60	0.82

Примечание. Звездочкой отмечены значения pK_a взяты из [2], значения $\lg K_{ow}$ для нейтральной формы взяты из [28], значения S_{mol} (максимальной площади поперечного сечения оптимальной конформации молекулы) рассчитаны с помощью программного пакета ACD Labs 6.00 (“Advanced Chemistry Development Inc.”, Канада).

амфетаминов [25], триазинов, диэтилфталата [26], нитрофуразона [27], тетрациклинов [27, 30], сульфаниламидов [31].

Цель данного исследования состояла в изучении особенностей сорбции хлорамфеникола, флорфеникола и тиамфеникола на магнитном ССПС и оценке возможности применения этого сорбента для группового концентрирования этих соединений. Ранее магнитный ССПС для этой цели не применяли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для получения магнитного сорбента использовали образец ССПС Диапак П-3 (патроны Диапак П-3, ЗАО “БиоХимМак СТ”). Для синтеза наночастиц Fe_3O_4 использовали $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (“ч.д.а.”), соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (“ч.д.а.”) и NH_3 (“ос.ч.”). Магнитный сверхсшитый полистирол (ССПС/ Fe_3O_4) получали в два этапа по методике, разработанной нами ранее [30]: сначала синтезировали наноразмерные частицы магнетита Fe_3O_4 , а затем сорбировали их на сверхсшитом полистироле. Перед применением магнитный ССПС активировали метанолом. Удельную поверхность и характеристики пористой структуры образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом сорбтометре ASAP 2010 N фирмы “Micromeritics” (США). Кривые намагничивания образцов измеряли на установке для исследования топохимических превращений наночастиц ферромагнетиков, разработанной на основе вибрационного магнитометра, при частоте 73 Гц в интервале полей до 6.5 кЭ при комнатной температуре. Установка описана в работе [32].

Объектами исследования сорбции служили хлорамфеникол (“Acros Organics”, 98%), флорфеникол (“Glentham”, >99%) и тиамфеникол

(“Acros Organics”, 98%). Структура и некоторые физико-химические свойства изученных веществ приведены в табл. 1. Исходные растворы амфениколов (1×10^{-2} М) готовили растворением их точных навесок в этаноле и хранили при температуре 4°C. Рабочие растворы соединений готовили разбавлением исходных деионизированной водой непосредственно перед использованием.

Значения pH растворов контролировали на pH-метре-иономере “Эксперт 001” (“Эконикс-Эксперт”, Россия). Магнитный сорбент отделяли от раствора, используя Nd-Fe-B магнит ($20 \times 20 \times 20$ мм). Спектры поглощения и оптические плотности растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-104 (“Аквилон”, Россия). Дистиллированную воду дополнительно очищали с помощью системы очистки воды Millipore (“Millipore”, Германия).

Для изучения сорбции навеску магнитного сорбента (0.020 ± 0.001 г) помещали в пробирку с завинчивающейся крышкой, активировали сорбент метанолом, выдерживали 5 мин, затем добавляли 25 мл раствора исследуемого вещества и встряхивали на электрохимическом вибростателе до установления сорбционного равновесия. После этого сорбент отделяли от раствора магнитной сепарацией и определяли концентрацию амфениколов в равновесной водной фазе спектрофотометрическим методом по их собственному поглощению в УФ-области.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение и исследование магнитного сорбента ССПС/ Fe_3O_4 . Магнитный сверхсшитый полистирол (ССПС/ Fe_3O_4) получали путем сорбции предварительно синтезированных наночастиц магнетита на ССПС. Наноразмерные частицы Fe_3O_4 получали химическим осаждением по классической методике Массара [33]. Для этого к водному

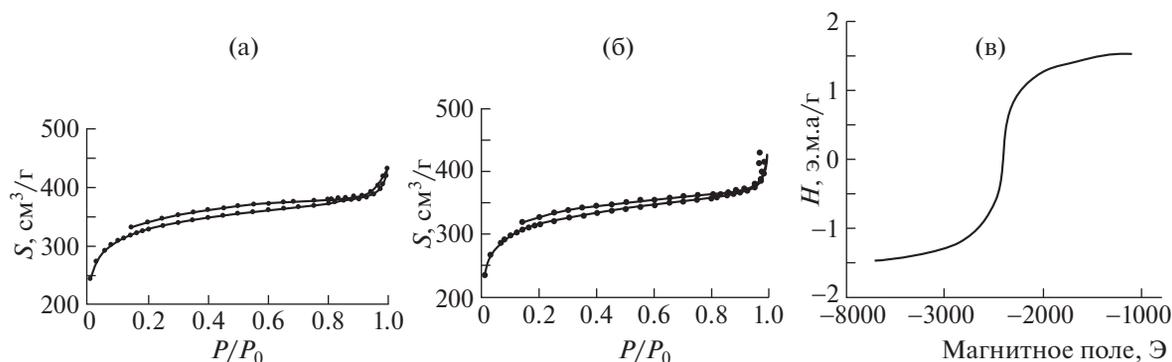


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции азота на ССПС (а), магнитном ССПС (б) и кривая намагничивания магнитного ССПС (в); P/P_0 – относительное давление, S – адсорбция, H – намагниченность.

раствору аммиака (40 мл, 0.5 М) постепенно добавляли смесь растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 мл 1 М раствора в 2 М HCl) и $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 мл 0.5 М раствора) в деионизированной воде, после чего полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Концентрация Fe_3O_4 составила 2.9 мг/мл. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, диаметр наночастиц магнетита, синтезированных таким образом, составляет 10–20 нм. Площадь поверхности сухого образца синтезированных НЧ равна $70 \text{ м}^2/\text{г}$. Магнитные измерения показали, что синтезированные наночастицы Fe_3O_4 являются суперпарамагнитными. На кривой намагничивания образцов отсутствует петля гистерезиса, что характерно для магнитных частиц в наноразмерном состоянии (<25 нм). Намагниченность насыщения наночастиц Fe_3O_4 уменьшается при их хранении на воздухе и составляет 72, 58 и 41.7 э.м.е./г спустя неделю, один и два месяца соответственно, что, по-видимому, связано с их окислением.

С целью выбора растворителя, обеспечивающего максимальное извлечение Fe_3O_4 в матрицу ССПС, сорбцию проводили из воды, ацетонитрила, ацетона, изопропанола и метанола. Использовали 0.4 мл суспензии свежесоздаваемых наночастиц Fe_3O_4 , которые диспергировали в 5 мл выбранного растворителя и встряхивали с 20 мг ССПС в течение 40 мин. Содержание Fe_3O_4 в матрице сорбента контролировали методом спектроскопии диффузного отражения. Установлено, что из метанола частицы Fe_3O_4 сорбируются на ССПС количественно на 96–97%, тогда как из изопропанола, воды, ацетона и ацетонитрила степени извлечения составляют 83, 61, 14 и 12% соответственно. Сорбционная емкость ССПС по отношению к наночастицам магнетита, сорбированным из метанола, составляет $135 \text{ мг}/\text{г}$.

Проведено сравнение изотерм сорбции-десорбции азота при 77 К на ССПС и ССПС/ Fe_3O_4 (рис. 1а,б). Из построенных изотерм сорбции были рассчитаны удельная поверхность сорбентов, площади микро- и мезопор, объем пор, объем микро- и мезопор и средний диаметр пор. Полученные значения приведены в табл. 2, из которой видно, что при введении наночастиц Fe_3O_4 в матрицу ССПС наблюдается незначительное снижение удельной поверхности сорбента и объема пор, однако эти характеристики достаточно высоки для использования полученного композита в качестве сорбента. В составе магнитного ССПС содержатся макро-, мезо- и микропоры, доля которых составляет 5, 43 и 52% соответственно.

На кривой намагничивания магнитного ССПС (рис. 1в) отсутствует петля магнитного гистерезиса, что свидетельствует о том, что сорбент проявляет суперпарамагнитные свойства. Намагниченность насыщения равна 1.69 э.м.е./г, а остаточная намагниченность составляет 0.05 э.м.е./г. Уменьшение удельной намагниченности магнитного ССПС по сравнению с наночастицами Fe_3O_4 – естественное следствие присутствия диамагнитного ССПС в составе сорбента. Низкая остаточная намагниченность позволяет использовать этот сорбент в методе магнитной ТФЭ: сорбент проявляет магнитные свойства только при приложении внешнего магнитного поля, а в его от-

Таблица 2. Структурные характеристики сверхсшитого полистирола Диапак П-3 и магнитного сверхсшитого полистирола (ССПС/ Fe_3O_4)

Сорбент	$S_{\text{ВЕТ}}$	S_{mic}	S_{mes}	V_t	V_{mic}	V_{mes}	D_h
ССПС	1132	707	219	0.6	0.32	0.25	2.11
ССПС/ Fe_3O_4	1080	685	202	0.58	0.30	0.25	2.14

Обозначения: $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$; S_{mic} – площадь микропор, $\text{м}^2/\text{г}$; S_{mes} – площадь мезопор, $\text{м}^2/\text{г}$; V_t – объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$; V_{mic} – объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$; V_{mes} – объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$; D_h – средний диаметр пор, нм.

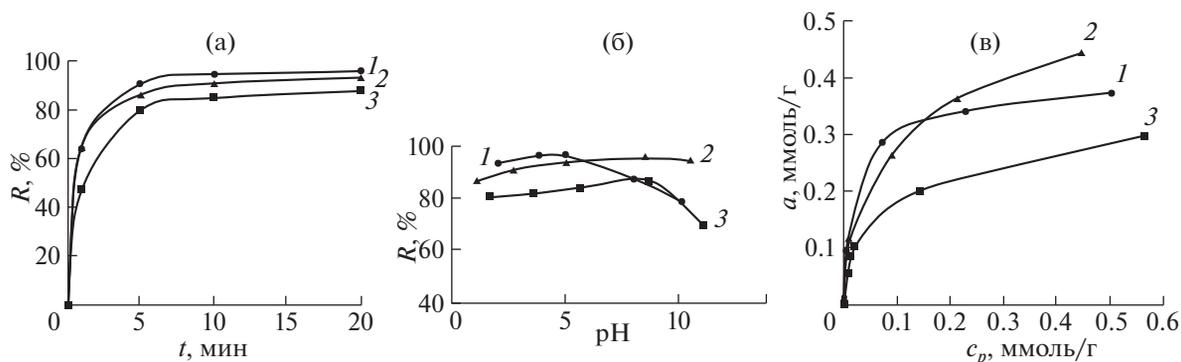


Рис. 2. Зависимости степеней извлечения хлорамфеникола (1), флорфеникола (2) и тиамфеникола (3) на магнитном ССПС от времени контакта фаз (а), рН раствора (б) и концентрации амфениколов (в); $C_{\text{в-тв}} = 5 \times 10^{-5}$ М, $V = 25$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.020 \pm 0.001$ г, рН ~ 5 (а, в), $t = 10$ мин (б, в).

сутствии может быть равномерно диспергирован в растворе.

Особенности сорбции амфениколов. На магнитном ССПС изучена сорбция хлорамфеникола, флорфеникола и тиамфеникола в зависимости от времени контакта фаз, рН раствора и концентрации извлекаемых соединений и проведено сравнение их сорбционного поведения. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия для всех изученных амфениколов не превышает 10 мин (рис. 2а). Значения pK_a амфениколов (табл. 1) свидетельствуют о том, что при рН < 9 амфениколы присутствуют в растворе в виде незаряженных форм, при рН > 9 начинается депротонирование амидной группы. Поэтому сорбция этих соединений слабо зависит от рН (рис. 2б). Максимальная сорбция хлорамфеникола наблюдается при рН 4.5–5.5, а флорфеникола и тиамфеникола – при рН 4.5–9. Незначительное уменьшение сорбции в кислой и щелочной средах, возможно, связано с появлением положительного заряда на поверхности магнитного ССПС в кислой среде и отрицательного – в щелочной [34]. В дальнейших экспериментах сорбцию проводили из нейтральных растворов амфениколов (рН ~ 5). Изотермы сорбции амфениколов (рис. 2в) из водных растворов на магнитном ССПС описываются уравнением Ленгмюра. Из уравнений линейных

зависимостей, построенных в координатах $1/a - 1/c$, рассчитаны некоторые физико-химические параметры: величины предельной сорбции (a_m), константы сорбции (K), изменения энергии Гиббса (ΔG°), они приведены в табл. 3.

Величины предельной сорбции амфениколов обратно пропорциональны расчетным значениям максимальной площади поперечного сечения оптимальной конформации молекулы ($S_{\text{мол}}$, нм^2), указанным в табл. 1: $a_m = 2721/S_{\text{мол}}$ (квадрат коэффициента корреляции, $R^2 = 0.93$). Это может указывать на плотное заполнение молекулами амфениколов поверхности доступных для них пор сорбента. Оценка предельной величины занимаемой ими удельной поверхности дает значение (160 ± 20) $\text{м}^2/\text{г}$, что примерно соответствует площади поверхности мезопор (табл. 2) и позволяет предположить основной вклад этих структурных элементов в сорбцию. Этот факт также косвенно обосновывает быструю и слабо зависящую от размера молекулы кинетику сорбционного процесса (рис. 2а) – относительно крупные мезопоры более доступны, чем микропоры, проникновение сорбата в которые связано со значительными диффузионными ограничениями.

Сопоставление коэффициентов распределения и степеней извлечения амфениколов (табл. 4) указывает на то, что сорбция возрастает с увеличением параметров гидрофобности этих соединений (табл. 1) в ряду: тиамфеникол $<$ флорфеникол $<$ хлорамфеникол, что указывает на факт присутствия гидрофобных взаимодействий. Между логарифмом коэффициента распределения ($\lg D$) и параметром гидрофобности ($\lg K_{\text{ow}}$) сорбируемого амфеникола наблюдается линейная зависимость (в скобках указано значение коэффициента корреляции, R^2):

$$\lg D = 0.3433 \lg K_{\text{ow}} + 4.056 \quad (R^2 = 0.982).$$

Таблица 3. Значения предельной сорбции, констант сорбции и изменения стандартной энергии Гиббса для амфениколов на магнитном ССПС

Соединение	a_m , мкмоль/г	$K \times 10^{-3}$, л/моль	$-\Delta G_{298}^\circ$, кДж/моль
Хлорамфеникол	381.2	56.05	27.07
Флорфеникол	449.7	38.41	26.14
Тиамфеникол	314.8	21.85	24.74

Таблица 4. Логарифмы коэффициентов распределения ($\lg D$) и степени извлечения (R , %) амфениколов на магнитном сверхсшитом полистироле; $C_{\text{в-тв}} = 5 \times 10^{-5}$ М, $\text{pH} \sim 5$, $V = 25$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0.020 \pm 0.001$ г, $t = 10$ мин ($n = 3$, $P = 0.95$)

Соединение	$\lg D$	R , %
Хлорамфеникол	4.48	96 ± 2
Флорфеникол	4.29	95 ± 3
Тиамфеникол	3.96	88 ± 4

В табл. 4 приведены значения степеней извлечения и логарифмов коэффициентов распределения амфениколов на магнитном ССПС, полученные в выбранных оптимальных условиях. Как видно из этих данных, амфениколы сорбируются на 88–96%, что свидетельствует о том, что сорбент пригоден для группового сорбционного концентрирования этих соединений.

Таким образом, магнитный сверхсшитый полистирол проявляет высокое сродство к молекулам амфениколов и может быть использован для группового сорбционного концентрирования соединений этого класса из водных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10001 <https://rscf.ru/project/18-73-10001/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Danner M.-C., Robertson A., Behrends V. (Reiss J.) et al.* // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 664. P. 793.
- Rath S., Fostier A.H., Pereira L.A. et al.* // *Chemosphere.* 2019. V. 214. P. 111.
- Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W.* // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 532. P. 112.
- Guidi L.R., Tette P.A., Fernandes C. et al.* // *Talanta.* 2017. V. 162. P. 324.
- Liao P., Zhan Z., Dai J. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. P. 496.
- Lach J.* // *Water.* 2019. V. 11. P. 1141.
- Li Y., Zhang J., Liu H.* // *Water.* 2018. V. 10. P. 351.
- Liu H., Wei Y., Luo J. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 368. P. 639.
- Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H. et al.* // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 238. P. 306.
- Din A.T.M., Ahmad M.A., Hameed B.H.* // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 260. P. 730.
- Dai J., Tian S., Jiang Y. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 3510.
- Forti A.F., Campana G., Simonella A. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 529. P. 257.
- Moragues F., Igualada C., Leon N.* // *Food Anal. Methods* 2012. V. 5. P. 416.
- Azzouz A., Ballesteros E.* // *Food Chem.* 2015. V. 178. P. 63.
- Kaufmann A., Butcher P., Maden K. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 862. P. 41.
- Chitescu C.L., Kaklamanos G., Nicolau A.I. et al.* // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 532. P. 501.
- Lu Y., Shen Q., Dai Z. et al.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. V. 398. P. 1819.
- Samanidou V., Galanopoulos L.-D., Kabir A., Furton K.G.* // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 855. P. 41.
- Armenta S., Guardia M., Abad-Fuentes A. et al.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. V. 408. P. 8559.
- Samanidou V., Kehagia M., Kabir A., Furton K.G.* // *Anal. Chim. Acta.* 2016. V. 914. P. 62.
- Dai J., He J., Xie A. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 284. P. 812.
- Wei S., Li J., Liu Y. et al.* // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1473. P. 19.
- Shengfeng H., Gan N., Haibo L. et al.* // *J. Chromatogr. B.* 2017. V. 1060. P. 247.
- Liu H., Zhou Y., Qi Y. et al.* // *J. Liq. Chromatogr. R. T.* 2018. V. 41. P. 868.
- Gao Q., Lin C.-Y., Luo D. et al.* // *J. Sep. Sci.* 2011. V. 34. P. 3083.
- Zhang M., Zhou Q., Li A. et al.* // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1316. P. 44.
- Wang W., Ma Y., Zhou Q. et al.* // *Front. Environ. Sci. Eng.* 2015. V. 9. P. 96.
- Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 10. С. 1721.
- Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V. et al.* // *J. Polym. Res.* 2014. V. 21. P. 406.
- Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 2015. Т. 70. № 11. С. 1149.
- Tolmacheva V.V., Aparyari V.V., Furlatov A.A. et al.* // *Talanta.* 2016. V. 152. P. 203.
- Чернавский П.А., Лунин Б.С., Захарян Р.А. и др.* // *Приборы и техника эксперимента.* 2014. № 1. С. 119.
- Massart R.* Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // *IEEE Trans. Magn.* 17. 1981. V. 2. P. 1247.
- Tolmacheva V.V., Yarykin D.I., Serdiuk O.N. et al.* // *React. Funct. Polym.* 2018. V. 131. P. 56.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 544.723:661.185

**АДСОРБЦИЯ НЕОНОЛА АФ 9–10 НА УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНОМ
АДСОРБЕНТЕ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА
И ШИННОЙ КРОШКИ**© 2022 г. М. М. Фидченко^{а,*}, А. Д. Варнавская^а, М. Б. Алехина^а, Г. А. Бузанов^б^аФГОУ ВО “Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева”, 125047, Москва, Россия^бФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

*e-mail: fidchenkomm@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 15.11.2021 г.

Получены образцы углеродно-минерального адсорбента на основе природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки. Физико-химические свойства охарактеризованы с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов, метода низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что с ростом температуры пиролиза возрастало содержание углерода на поверхности глины. Получены изотермы адсорбции неона АФ 9–10 из водных растворов на образцах УМА, пиролизованных при 450–800°C. Наилучшими адсорбционными свойствами, сопоставимыми со свойствами промышленных активированных углей, обладал образец, пиролизованный при 650°C.

Ключевые слова: природный алюмосиликат, монтмориллонит, углеродно-минеральный адсорбент, адсорбция из водных растворов, неона АФ 9–10

DOI: 10.31857/S0044453722060085

Физическая адсорбция — один из методов очистки сточных вод от эмульгированных и растворенных неполярных и высокомолекулярных органических веществ (нефтепродуктов, масел, ПАВ, фенолов и др.), коллоидов и микровзвесей. Наиболее распространенные виды адсорбентов, применяемых для этих целей: активированные угли, природные алюмосиликаты (глины, цеолиты). Большой интерес для использования в качестве адсорбентов вызывают углеродно-минеральные материалы, получаемые на основе природных минералов, модифицированных углеродом [1–8].

Искусственное создание водоотталкивающих свойств за счет нанесения на поверхность минералов тонких слоев гидрофобизаторов либо органической, либо кремний-органической природы является весьма перспективным [7]. Сам гидрофобизатор при этом должен обладать хорошей адгезией к материалу, равномерно распределяться и полностью покрывать его, не вымываться при эксплуатации. В качестве сырья для гидрофобизации могут использоваться как техногенные, так и природные глинистые материалы (керамзитовый гравий, вспученный перлит, вермикулит и др.), обладающие высокими адсорбционными, каталитическими и ионообменными свойствами. Материалы должны быть доступными и дешевыми

ми в регионе производства и потребления сорбента [7].

Примерами углеродно-минеральных адсорбентов (УМА) служат угольно-цеолитный адсорбент, полученный путем пропитки цеолита водной суспензией углеродных материалов и последующей термообработки в токе CO₂ [2]; углеродно-минеральный адсорбент-катализатор, включающий цеолит, активный уголь, бентонитовую глину, диоксид марганца, продукты термодеструкции синтетических углеродных материалов [3], сорбент на основе гуминовых кислот, нанесенных на силикагель [4] или сапропель [5]; органоминеральные адсорбенты на основе цеолитов после пропитки раствором крекинг-остатка для сорбции и концентрирования токсичных металлов (As, Pb, Hg) из сточных вод [6]. Получены и применяются гидрофобизированные минеральные сорбенты типа модифицированных бентонитов [8–13]. Авторами [14] выполнен цикл работ по получению и изучению гидрофобномодифицированных техногенных и природных адсорбентов из алюмосиликатных материалов Дальневосточного региона.

В нашей работе для синтеза УМА в качестве минеральной матрицы была использована монтмориллонитовая глина, а в качестве гидрофоби-

затора была выбрана шинная крошка. Монтмориллонит – это основной глинистый минерал в группе бентонитов со структурой 2 : 1 [15–18]. Выбор шинной крошки связан с экологическими аспектами. Масштабы роста количества изношенных шин приобретают колоссальные размеры и требуют квалифицированного рассмотрения с целью создания технологий их утилизации с получением продуктов, имеющих ценность для различных отраслей промышленности в качестве вторичного сырья [19–21].

Целью данной работы являлось получение углеродно-минеральных адсорбентов на основе природной глины и шинной крошки и изучение их адсорбционных свойств по отношению к НПАВ в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для синтеза УМА была выбрана природная монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения Калужской области. По данным ФГУП “ЦНИИГеолнеруд” [22] минеральный состав глины характеризуется содержанием (в мас. %): монтмориллонита до 65%, палыгорскита до 61%, каолинита до 50%, гидрослюда до 14%. Выбор глины Борщевского месторождения был обоснован предыдущими исследованиями [23].

В качестве гидрофобизатора была выбрана шинная крошка – продукт переработки автомобильной резины, торговая марка РД-0.5, изготовитель ОАО “Чеховский регенератный завод” (Московская область, г. Чехов). Была использована фракция крошки 0.5–1 мм.

Общая схема получения гранулированных УМА состояла из тонкого измельчения глины (размер частиц <0.25 мм после сушки при 105°C до постоянной массы), смешения глины и шинной крошки (размер частиц 0.5–1 мм) в соотношении 75 : 25, формования полученной смеси с помощью экструдера с добавлением необходимого количества дистиллированной воды, получением гранул требуемого размера, сушки гранул при 105°C до постоянной массы для придания материалу прочности. Далее формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу.

Пиролиз полученных гранул осуществляли в кварцевом реакторе, снабженном электрической спиралью и теплоизоляцией. Навеску материала помещали в реактор на перфорированную перегородку в зону устойчивой температуры, контролируемой хромель-алюмелевой термопарой. Конденсат собирали в приемник жидких продуктов. Образующиеся в процессе пиролиза парогазовые продукты отводили из реакционного объема в систему конденсации, состоящую из водяного холодильника, склянки Дрекселя с дистиллиро-

ванной водой и газометра. В процессе работы было синтезировано 10 образцов УМА с температурой пиролиза в диапазоне 350–800°C с шагом 50°C; продолжительность нагревания – 1 ч, продолжительность изотермической выдержки – 1 ч.

Элементный анализ исходной глины, шинной крошки и всех образцов углеродно-минеральных адсорбентов был выполнен в ЦКП имени Д.И. Менделеева на сканирующем электронном микроскопе JEOL1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSDX-Max Inca Energy. Результирующее значение было получено путем усреднения результатов, снятых с трех точек на поверхности материала.

Исследование методом РФА было проведено в ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания в области фундаментальных научных исследований. Регистрацию дифрактограмм производили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, геометрия на отражение, детектор LYNXEYE) в интервале углов $2\theta = 2\text{--}60^\circ$ с шагом 0.01125° и временем накопления 0.30 с.

Суммарный объем пор (V_Σ , $\text{см}^3/\text{г}$) определяли по влагоемкости, согласно ГОСТ 17219-71 [24]. Объем сорбирующих пор (по сумме микро- ($V_{\text{ми}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) и мезопор ($V_{\text{ме}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) измеряли весовым эксикаторным методом при насыщении пористого объема образца парами бензола при комнатной температуре [25].

Эксперименты по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота при 77 К на образцах УМА проводили на объемнометрической установке ASAP 2020 MP (Micromeritics Instrument Corp., США) в ЦКП имени Д.И. Менделеева. Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов в два этапа: первый этап – дегазация при температуре 100°C в течение 30 мин при остаточном давлении не более 0.5 мм рт.ст., второй этап проводился при температуре 300°C и остаточном давлении менее 0.5 мм рт.ст. в течение 12 ч. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ. Суммарный объем микро- и мезопор (V_s) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.995. Объем микропор (W_0) был определен по уравнению Дубинина–Астахова. Объем мезопор был определен как разность суммарного объема мезо- и микропор (V_s) и объема микропор (W_0). Средний диаметр мезопор определяли методом Барретта–Джойнер–Халенда (ВЖН), используя в качестве исходных данных адсорбционную ветвь изотермы адсорбции–десорбции азота при 77 К.

Для изучения сорбционной активности УМА по отношению к органическим веществам из вод-

Таблица 1. Элементный состав исходных материалов

Компонент	Элементный состав, мас. %									
	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	S	Zn
Исходная глина	10.28	51.56	2.94	5.32	18.67	1.44	1.80	7.82	–	–
Шинная крошка	89.44	6.97	–	0.10	0.31	–	–	–	1.22	2.00

Таблица 2. Элементный состав образцов углеродно-минеральных адсорбентов

№	T, °C	Элементный состав, мас. %										
		C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	Na
1	350	30.59	44.80	2.03	3.56	13.46	0.37	0.93	0.80	2.77	0.69	–
2	400	24.94	44.99	2.37	4.34	16.65	0.28	1.00	1.29	3.38	0.78	–
3	450	33.79	41.28	2.02	3.45	13.43	0.48	0.85	0.95	2.76	1.00	–
4	500	17.54	48.55	3.34	4.82	18.40	0.20	1.13	1.72	3.91	0.40	–
5	550	28.43	42.47	2.38	3.91	15.51	0.39	0.99	1.49	3.81	0.62	–
6	600	31.34	42.07	2.12	3.46	13.01	0.46	0.83	3.23	3.09	0.38	–
7	650	43.80	35.84	1.42	2.71	10.54	0.37	0.60	1.56	2.54	0.62	–
8	700	29.62	42.16	2.31	3.82	15.21	0.17	0.93	2.22	2.99	0.34	0.23
9	750	33.50	40.02	2.05	3.66	13.63	0.42	1.04	2.06	3.07	0.54	–
10	800	47.77	32.51	1.60	2.55	9.71	0.39	0.65	2.36	2.35	0.12	–

Обозначения: T – температура пиролиза.

ных растворов был использован неионогенный ПАВ, оксиэтилированный нонилфенол торговой марки “Неонол АФ 9–10” производства ОАО “Нижнекамскнефтехим”. Химическое название: α -(изононилфенил)- ω -гидрокси-полиокси-1,2-этандинил. Эмпирическая формула: $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}N$. По степени воздействия на организм человека неонолы относятся к умеренно опасным веществам (3 класс опасности) [26–30]. Нонилфенолы устойчивы в водных растворах [27–29] и к биологическому разложению [30]. Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) неонола АФ 9–10 в водном растворе равно 8×10^{-5} моль/л [31–33].

Для определения изотерм адсорбции неонола на исходной глине и образцах УМА использовали модельные растворы, содержащие 100 мг/л неонола АФ 9–10. Значение концентрации неонола было выбрано на основании предположения, что сорбционная очистка используется после пенного фракционирования [34, 35].

Для опытов использовали образцы сорбента с размером частиц 0.5–1 мм, предварительно высушенные до постоянной массы при 105°C. В конические колбы объемом 250 мл помешали навески адсорбента различной массы (0.2–1.5 г), после чего к адсорбенту добавляли 100 мл раствора неонола АФ 9–10 с концентрацией 100 мг/л. Подробно методика экспериментов изложена в [36, 37].

Концентрацию неонола в исходном и в равновесном растворах определяли с помощью спектрофотометра Spesord M40 в кюветах с длиной оптического пути 1 см при длине волны 272 нм. Ошибка измерений концентрации неонола АФ 9–10 составила 10%. Величину избыточной адсорбции неонола АФ 9–10 рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c_p)V}{m}, \quad (1)$$

где Γ – величина избыточной адсорбции неонола, мг/г; c_0 – концентрация исходного раствора, мг/л; c_p – концентрация равновесного раствора, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и 2 представлены элементные составы исходных материалов и полученных образцов УМА, отличающихся значениями температуры пиролиза. Эти образцы были маркированы как УМА-350, УМА-400 и так далее. Из представленных данных можно заметить, что с ростом температуры пиролиза прослеживается тенденция увеличения содержания углерода на поверхности адсорбентов.

Разброс данных по содержанию углерода в образцах УМА объясняется тем, что, по-видимому,

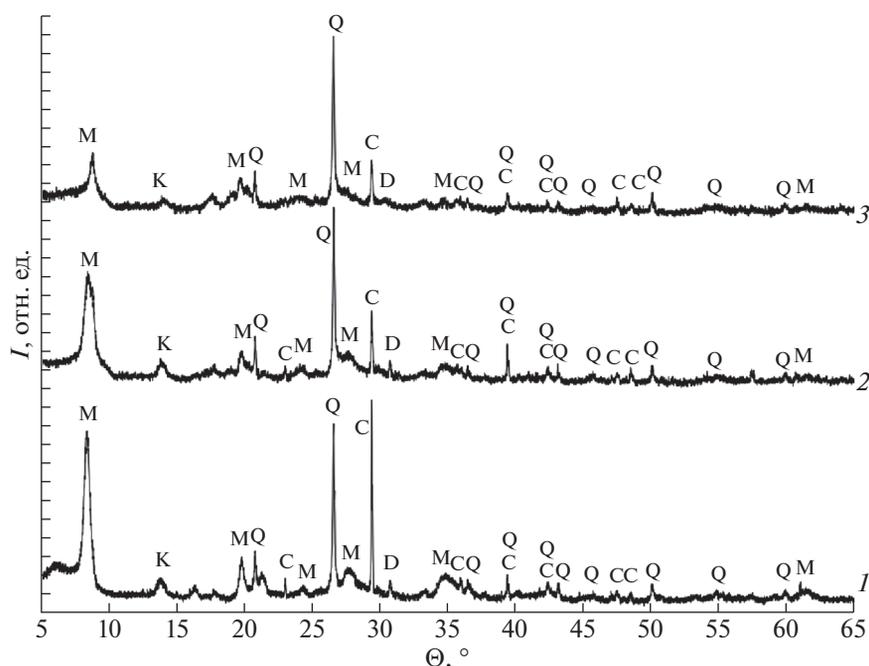


Рис. 1. Дифрактограммы образца исходной глины (1), а также глины, отожженной при 500 и 600°C (2 и 3) соответственно; М – монтмориллонит, К – каолинит, С – кальцит, Q – кварц, D – доломит.

углерод распределялся по поверхности глины неравномерно.

Результаты рентгенофазового анализа исходной глины и образцов УМА представлены на рис. 1 и 2. Для сравнительной характеристики наблюдаемых процессов, нами были исследованы превращения, которые претерпевает использованный тип глины при нагревании (в тех же условиях, что и образцы УМА) в интервале 100–750°C. На рис. 1 приведены дифрактограммы исходной глины, а также ее образцов, подвергнутых отжигу. Как видно из рис. 1, с повышением температуры до 600°C, главным образом, наблюдаются процессы, связанные с дегидратацией и аморфизацией монтмориллонита. В остальных интервалах температуры, при которой был проведен отжиг исходной глины, фазовый состав образцов практически не изменялся.

Низкоинтенсивные рефлексы на дифрактограмме исходной глины в области $2\Theta = 16\text{--}18^\circ$ не могут быть идентифицированы однозначно, а рефлекс при $2\Theta = 21.4^\circ$, по-видимому, может быть отнесен к фазе кристобалита.

Из дифрактограмм образцов глины, отожженных с шинной крошкой видно, что с ростом температуры наблюдается значительная аморфизация фазы монтмориллонита (рис. 2), которая происходит при более низкой температуре, чем в случае с отжигом чистых образцов исходной глины (рис. 1). Это же касается и других минеральных компонентов. Так, в образцах УМА-400 и

УМА-600, полученных при отжиге при 400 и 600°C уже не наблюдаются рефлексы доломита и кальцита, соответственно, температуры диссоциации которых лежат в более высоких областях значений температуры. Образование фазы графита наиболее выражено на образцах, полученных при 600°C и выше, что заметно по расщеплению рефлекса $2\Theta = 26.6^\circ$. При этой же температуре начинается образование твердого раствора на основе алюмосиликата акерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (ряд уширенных рефлексов при $2\Theta \approx 31.4^\circ$), содержание и кристалличность которого увеличивается с ростом температуры, что особенно заметно на кривых 6 (700°C) и 7 (800°C). Для выяснения влияния образующегося алюмосиликата (в случае образцов, пиролизированных при 600°C и выше) на сорбционные свойства полученных адсорбентов (см. далее) в изучаемой системе необходимы дальнейшие исследования.

В табл. 3 приведены сводные данные по определению текстурных характеристик глины и образцов УМА разными методами.

Данные, представленные в табл. 3, свидетельствуют о снижении общей пористости и объемов пор образцов УМА, полученных при 600°C и более высоких температурах. Значения V_2 и объема сорбирующих пор по C_6H_6 хорошо коррелируют друг с другом. Данные текстурных характеристик, рассчитанные по изотермам адсорбции N_2 при 77 К, выглядят несколько заниженными. Например, образец УМА-750 имеет низкое значение V_2 ,

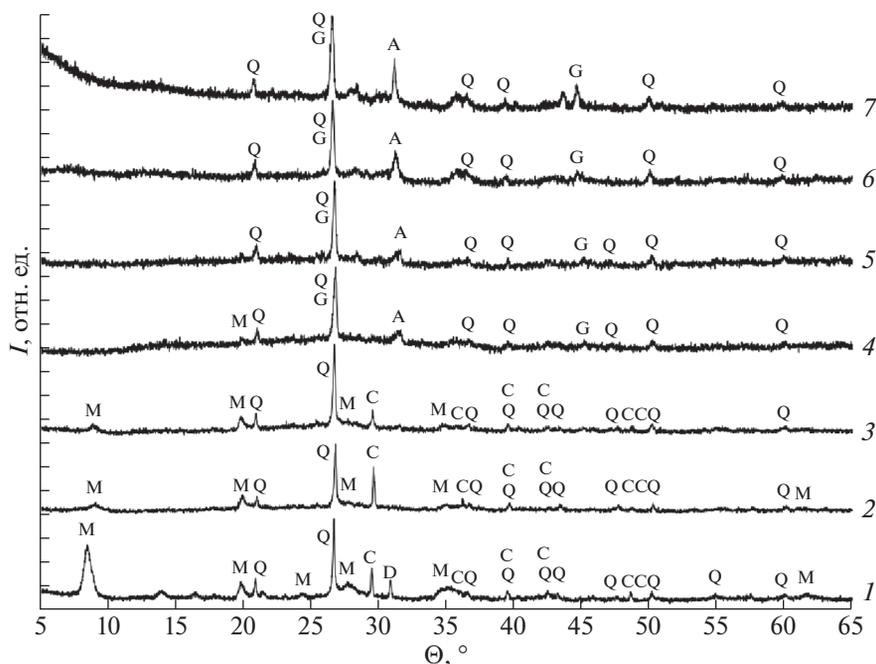


Рис. 2. Дифрактограммы образцов глины, подвергшихся отжигу с шинной крошкой в герметичном реакторе с ограниченным количеством воздуха при 350 (1), 400 (2), 550 (3), 600 (4), 650 (5), 700 (6) и 800°C (7) соответственно. Приведено отнесение только основных рефлексов; М – монтмориллонит, С – кальцит, Q – кварц, D – доломит, G – графит, А – акерманит.

но вместе с тем сорбент хорошо поглощает исследуемые вещества из насыщенных паров (бензол). Такое явление, как сорбция насыщенных паров при незначительном количестве пор, в работе [19]

объяснено с позиций капиллярной конденсации. Если в сорбирующем материале присутствуют супермезопоры, переходящие в капилляры, сорбционный метод БЭТ не имеет возможность их

Таблица 3. Текстульные характеристики образцов УМА

$T, ^\circ\text{C}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{C}_6\text{H}_6}, \text{см}^3/\text{г}$	Характеристики, рассчитанные по изотермам адсорбции N_2 при 77 К				
			$S_{\text{уд}} \text{ по БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{см}^3/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$		ВН, нм
					микро-	мезо-	
Исходная глина	—	—	83.7	0.24	0.03	0.21	14.1
350	0.39	0.18	39.9	0.21	0.02	0.19	22.2
400	0.41	0.21	45.3	0.24	0.02	0.22	22.6
450	0.34	0.26	52.2	0.24	0.02	0.22	21.2
500	0.44	0.36	49.6	0.35	0.02	0.33	22.1
550	0.48	0.40	47.3	0.24	0.02	0.22	24.1
600	0.37	0.35	21.2	0.13	0.01	0.12	28.6
650	0.37	0.43	20.6	0.13	0.01	0.12	28.6
700	0.30	0.38	14.8	0.08	0.01	0.07	25.4
750	0.50	0.29	29.8	0.14	0.01	0.13	26.7
800	0.23	0.20	15.2	0.06	0.01	0.05	21.0

Обозначения: T – температура пиролиза, V_{Σ} – суммарный объем пор, $V_{\text{C}_6\text{H}_6}$ – объем сорбирующих пор по C_6H_6 , V_s – суммарный объем микро- и мезопор, ВН – средний диаметр мезопор.

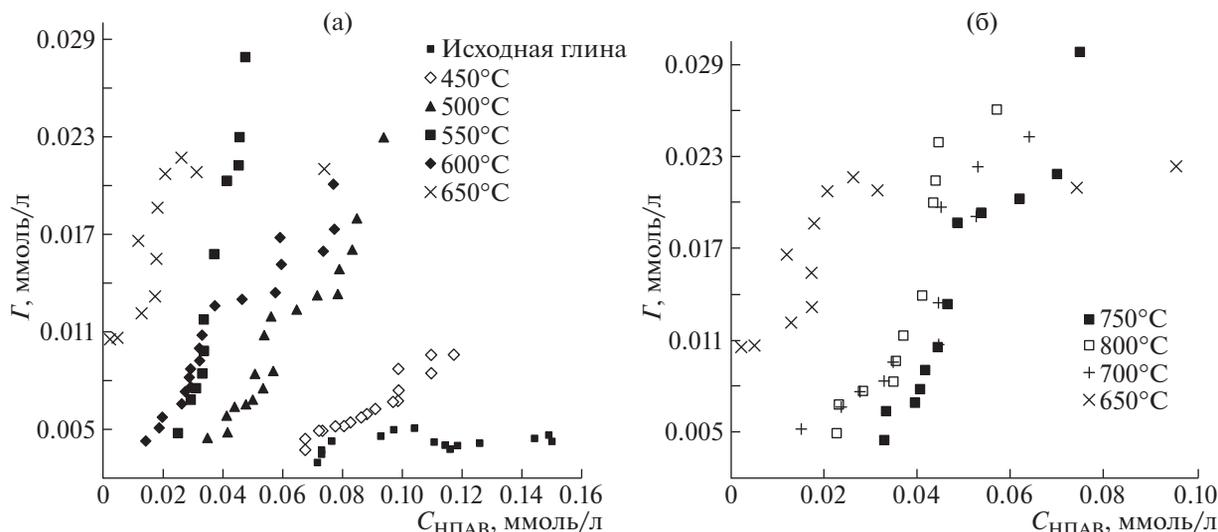


Рис. 3. Изотермы избыточной адсорбции неонла АФ 9–10 при 20°C на (а) глине и углеродно-минеральных адсорбентах, пиролизованных при 450–650°C и (б) 700–800°C.

фиксировать, так осуществляется совсем иной механизм сорбции – капиллярная конденсация паров [38].

Значения среднего диаметра мезопор, рассчитанного методом ВЈН при использовании в качестве исходных данных адсорбционную ветвь изотермы, говорят о том, что как исходная глина, так и образцы УМА обладали мезопористой структурой, причем средний диаметр мезопор образцов УМА был в 1.5–2.0 раза выше по сравнению с таковым у глины.

На рис. 3а представлены изотермы избыточной адсорбции неонла АФ 9–10 на гидрофильной поверхности монтмориллонитовой глины и на образцах УМА, пиролизованных при 450–650°C. Анализ полученных результатов показывает, что адсорбция неонла на образцах УМА, пиролизованных при 450–650°C, несмотря на близкое по величине содержание пироуглерода на поверхности, протекает по различным механизмам.

Адсорбция неионных ПАВ на гидрофильных поверхностях контролируется взаимодействием между поверхностью и полиоксиэтиленовой цепью. Изотерма адсорбции неонла на образце УМА-450 лежит несколько выше изотермы адсорбции на исходной глине, но практически адсорбционные свойства образца близки свойствам исходной глины. Несмотря на высокое содержание углерода в образце УМА-450 (33.8 мас. %), по-видимому, его поверхность не была равномерно покрыта гидрофобизатором. Адсорбция неонла возрастала в ряду УМА-500 > УМА-550 > УМА-600 > УМА-650, что было связано не только с ростом содержания углерода на поверхности, но и одновременным увеличением объема сорбирующих пор по бензолу. Из полученных дан-

ных очевидно, что с ростом температуры пиролиза постепенно возрастала величина адсорбции неонла на образцах УМА при низких равновесных концентрациях НПАВ. Образец, пиролизованный при 650°C, характеризуется резким ростом адсорбции в начальной области изотермы в диапазоне изменения концентрации $(0.2\text{--}3.0) \times 10^{-2}$ ммоль/л и формированием плато при $\Gamma = 0.021$ ммоль/г и $C_{\text{равн}}$ неонла ~ 0.03 ммоль/л.

На рис. 3б представлены изотермы адсорбции неонла АФ 9–10 на УМА, пиролизованных при 650–800°C. У образцов УМА-700 и УМА-750, по данным элементного анализа, близкое содержание углерода на поверхности (29.6 и 33.5 мас. % соответственно) и близкие значения объема пор по бензолу (0.38 и 0.40 см³/г соответственно). В образце УМА-800 самое большое содержание углерода (47.7 мас. %), и малый объем сорбирующих пор по бензолу (0.2 см³/г). Все три образца имели близкие значения величин адсорбции неонла и аналогичную конфигурацию изотерм, причем в области низких равновесных концентраций неонла они проявляли худшие адсорбционные свойства по сравнению с УМА-650. По-видимому, максимальные сорбционные характеристики образца, полученного при 650°C, могут быть вызваны оптимальным соотношением параметров пор получаемого материала и его кристаллическостью.

На изотермах адсорбции неонла для всех полученных образцов УМА наблюдали ступени, характерные для адсорбции коллоидов. Проявление гидрофобного и адсорбционного взаимодействия между дифильными молекулами мицеллообразующих веществ и гидрофобной поверхностью ад-

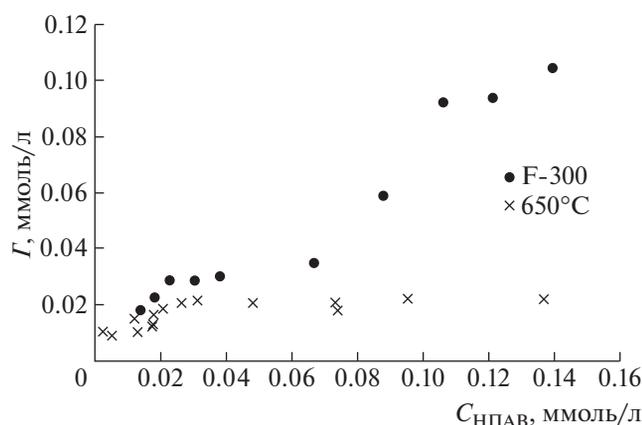


Рис. 4. Изотермы избыточной адсорбции неонла АФ 9–10 из водных растворов при 20°C на углеродно-минеральном адсорбенте, полученном при температуре пиролиза 650°C, и активированном угле F-300 [36].

сорбента приводит к их концентрированию в приповерхностном слое, агрегации и адагуляции образующихся ассоциатов на поверхности адсорбента [1]. В равновесном растворе при этом концентрация дифильных молекул может быть намного ниже ККМ.

Для сопоставления адсорбционных характеристик на рис. 4 показаны изотермы адсорбции неонла АФ 9–10 из водных растворов при 20°C на образце УМА-650 и микропористом активированном угле F-300 (Chemviron Carbon, Бельгия) [36].

Из приведенного выше рисунка видно, что в области низких равновесных концентраций неонла АФ 9–10 образец УМА-650 практически не уступает по сорбционной емкости активированному углю F-300.

Таким образом, в результате гидрофобизации природной монтмориллонитовой глины углеродом при пиролизе гранул смеси глины и шинной крошки в температурном диапазоне 350–800°C получены образцы углеродно-минерального адсорбента. Наилучшими адсорбционными свойствами по отношению к неонлу АФ 9–10 при сорбции из водных растворов при 20°C обладал образец, пиролизованный при 650°C. УМА-650 характеризуется резким ростом величины избыточной адсорбции при низких значениях равновесной концентрации неонла в диапазоне $(0.2\text{--}3.0) \times 10^{-2}$ ммоль/л и формированием плато на изотерме. В области низких равновесных концентраций неонла АФ 9–10 образец УМА-650 практически не уступает по сорбционной емкости активированному углю F-300 (Chemviron Carbon, Бельгия). Изученные сорбционные материалы получены из доступного природного и техногенного сырья с использованием стандартных, про-

стых технологических операций, что обеспечивает возможность масштабирования производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. С. 256.
2. Гурьянов В.В., Дворецкий Г.В., Максимова Л.М. и др. // Пат. РФ 2117526, опубликовано: 20.08.1998.
3. Гурьянов В.В., Дворецкий Г.В., Максимова Л.М. и др. // Пат. РФ 2122893, опубликовано: 10.12.1998.
4. Ветрова О.В., Бурметьева М.С., Гавриленко М.А. // Изв. ТПУ. 2013. Т. 322. № 3. С. 18.
5. Платонова Д.С., Беднюк А.Е., Адеева Л.Н. // Вест. ОмГУ 2017. № 2(84). С. 56.
6. Роконова Ю.В. // Chem. and tech. 2009. V. 45. № 2. P. 138.
7. Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Щипанова М.В. // Изв. Саратов. ун-та, Нов. сер. хим., биол., экол. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 39–42.
8. Корнев В.А., Рыбаков Ю.Н. // Проб. совр. наук. и обр. 2015. № 12. С. 79.
9. Хаширова С.Ю., Микитаев А.К., Мусаев Ю.И. и др. // Патент RU 2397809 С1, опубликовано: 27.08.2010.
10. Bandura L., Woszuik A., Kołodynska D., and Franus W. // Minerals. 2017. V. 7. № 3. P. 37. <https://doi.org/10.3390/min7030037>
11. Ali I., Asim M., Khan T.A. // J. of Environment Man. 2012. V. 113. P. 170.
12. Ahmed M.B., Zhou J.L., Ngo H.H., Guo W. // Sci. of the Total Environment. 2015. V. 532. P. 112.
13. Barata-Rodrigues P.M., Mays T.J., Moggridge G.D. // Carbon. 2003. V. 41. № 12. P. 2231.
14. Юдаков А.А., Ксеник Т.В., Перфильев А.В., Молчанов В.П. // Вест. ДВО РАН. 2009. № 2. С. 59.
15. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. Киев: Наукова думка, 2011. С. 381.
16. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. С. 246.
17. Арипов Э.А., Агзамходжаев А.А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: Фан, 1983. С. 163.
18. Ходосова Н.А., Пряженцева К.А., Зотова С.А. // Науч. вестн. ВГТУ. 2016. № 1. С. 130.
19. Передерий М.А., Цодиков М.В., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. // Хим. тверд. топл. 2011. № 2. С. 37–44.
20. Минхайдарова Г.В., Мухутдинов А.А., Мирясова Ф.К. // Вестн. КТУ. 2003. № 1. С. 104.
21. Бортник А.В., Колотов А.С., Юхин И.А. // Нов. наука: страт. и вект. разв. 2017. Т. 2. № 2. С. 108.
22. Отчет по государственному контракту № 43/09-к от 29.06.2009 ФГУП “ЦНИИгеолнеруд” Калуга, 2010.
23. Фидченко М.М., Отырба Г.Г., Каменчук И.Н., Клущин В.Н. // Успехи в хим. и хим. техн. 2018. Т. 32. № 12. С. 76.
24. ГОСТ 17219–71.

25. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 591 с.
26. *Бураковский А.И.* // Иммуно., аллерг., инфект. 2008. № 1. С. 11.
27. *Safarik L., Ptackova L., Koneracka M. et al.* // BioTech. Letters. 2002. V. 24. P. 355.
28. *Keith T.L., Snyder S.A., Naylor C.G. et al.* // Env. Sci. Tech. 2001. V. 35. P. 10.
29. *McLachlan J.* // Endocrine Rev. 2001. V. 22. P. 319.
30. *Chhonker Y.S., Chandasana H., Bala V. et al.* // J. of Chroma. B. 2014. V. 965. № 15. P. 127.
31. *Тихова А.А., Козырева Ю.Н., Глухарева Н.А., Лебедева О.Е.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 9. С. 1788.
32. *Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б.* Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Изд. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. С. 528.
33. *Башкирцева Н.Ю., Гараев Л.А., Сладовская О.Ю.* // Вестн. КТУ. 2014. Т. 17. № 22. С. 315.
34. *Клименко Н.А., Тимошенко М.Н.* // Хим. и техн. вод. 1993. Т. 15. № 7–8. С. 534.
35. *Куренкова О.В.* // Науч. вест. ВГТУ Сер. Физ. хим. Пробл. стр. мат. и выс. техн. 2011. № 3–4. С. 66.
36. *Курилкин А.А., Морозов А.Р., Родионов А.И., Каменчук И.Н.* // Успехи в хим. и хим. техн. 2008. Т. 22. № 13 (93). С. 54.
37. *Учанов П.В., Каменчук И.Н., Жолдабекова Н., Мухин В.М.* // Хим. пром. сегодня. 2014. № 9. С. 50.
38. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 544.7

**МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ НА
ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ БЕТОННОЙ КРОШКИ**© 2022 г. В. М. Юрк^{а,*}, Е. С. Коковина^а, Ж. В. Шальгина^а^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: v.yurk@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.09.2021 г.

После доработки 12.12.2021 г.

Принята к публикации 14.12.2021 г.

Рассмотрен механизм адсорбции ионов двухвалентной меди из водных растворов на поверхности бетонных частиц. Получена изотерма адсорбции, относящаяся к L-типу. Определена величина предельной емкости сорбента (20.43 мг/г). Для установления механизма протекающего процесса адсорбции полученная изотерма обработана по уравнениям моделей Ленгмюра, Темкина, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. По значениям коэффициента детерминации установлено, что экспериментальные данные лучше всего описываются уравнением Ленгмюра, что указывает на формирование мономолекулярного слоя на поверхности частиц бетона. Сделан вывод, что энергия адсорбции $E_a = 9.64$ кДж/моль соответствует процессу хемосорбции. Ввиду того, что бетон имеет щелочную реакцию, параллельно адсорбции выявлена нейтрализация кислых модельных растворов. Экспериментально доказано, что процесс адсорбции меди на поверхности частиц бетона превалирует. Согласно полученным данным, на поверхности частиц в результате протекающего гидролиза сорбируются гидроксокомплексы меди.

Ключевые слова: изотермы адсорбции, адсорбция, медь, бетон, водоочистка, строительные отходы

DOI: 10.31857/S0044453722060334

Тяжелые металлы – одни из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Попадая в природные объекты, их соединения ведут себя как токсиканты и экотоксиканты, негативно воздействуя не только на отдельные живые организмы, но и на экосистему в целом. К тому же тяжелые металлы обладают биокумулятивным эффектом.

Основные источники поступления тяжелых металлов в окружающую среду – сточные воды и объекты размещения отходов, которые оказывают негативное воздействие на почвы, поверхностные и подземные воды. В настоящее время продолжаются поиски оптимальных и недорогих решений по защите природных сред от указанных загрязнителей. Наибольшее распространение находят сорбционные методы очистки вследствие простоты аппаратного оформления и большого выбора адсорбентов. В качестве сорбентов могут использоваться различные материалы, в том числе модифицированные или переработанные промышленные и сельскохозяйственные отходы, как например активированные угли из органических и коммунальных отходов [1, 2], зола уноса [3], красный шлам металлургических предприятий [4], глины [5]. Преимущества отходов – их дешевизна, большие объемы и доступность, благодаря которым все чаще многие исследователи предла-

гают подобные материалы для очистки водных сред от различных загрязнителей. Наиболее привлекательны сорбенты на основе неорганических минеральных материалов, обладающих пористой структурой и хорошо поддающихся измельчению, среди которых особо выделяются отходы строительных материалов, в частности бой бетона и цемента [6].

В последние годы появляется множество исследований сорбционных свойств минеральных строительных отходов, с результатами которых можно ознакомиться в обзорах [7, 8]. Нами в предыдущих исследованиях также показана эффективность использования сорбционного слоя из бетонной крошки для удаления из водной среды ионов тяжелых металлов в их смеси [9].

Преимущества минерального компонента строительных отходов (бетон, цемент, шамотный кирпич, гипс и прочие строительные материалы) – развитая поверхность и пористость [10]. Высокие сорбционные свойства подобных материалов также обеспечивают присутствие в их составе оксида кальция, кремнезема и гидрата силиката кальция, активно участвующих в иммобилизации металлов за счет формирования в растворе мало-

растворимых соединений (CaO) и координационных связей (C–S–H) [11, 12].

В литературе достаточно широко освещены различные способы использования строительных отходов, в частности бетона, для очистки сточных вод и защиты почв от ионов тяжелых металлов, однако до сих пор отсутствует информация о механизмах сорбции. Эти данные необходимы для прогнозирования сорбционных и защитных свойств материала и оценки вероятности вторичного загрязнения среды, что особенно актуально при использовании отходов в качестве геохимических барьеров.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение сорбционных свойств суспензии на основе отхода бетонной крошки по отношению к ионам двухвалентной меди, а также описание механизмов, по которым происходит взаимодействие металла с поверхностью сорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали образцы смеси строительных отходов, большую часть которой составлял бой бетона. Как известно, состав бетона может несколько варьироваться в зависимости от марки, однако основные его компоненты – SiO₂ и CaO, содержание которых составляет более 60 мас. %. Для приготовления сорбента использовали фракцию с размером частиц менее 0.5 мм. Материал не подвергали предварительной обработке.

Используемые в работе реактивы Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Ca(OH)₂ соответствовали марке “х.ч.” и “ч.д.а.”. Для установления необходимых значений pH модельных растворов применяли стандарт-титры HCl и NaOH. Приготовление растворов и промывку сорбента осуществляли с использованием дистиллированной воды.

Эксперименты по адсорбции проводили в стационарном режиме. Образцы сорбента массой 1 г вносили в конические колбы с 50 мл рабочего раствора нитрата меди (II) концентрацией от 0.05 до 1.00 г/л и перемешивали в течение 20 мин при скорости 160 об./мин на шейкере WU-4 (фирма PREMED, Польша). По завершению процесса сорбции суспензию бетона отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Остаточную концентрацию ионов двухвалентной меди в фильтрате определяли в соответствии с ГОСТ 4388-72 (суммарная погрешность определения меди не превышала ±25% при доверительной вероятности 0.95) на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ (фирма ПРОМЭКОЛАБ, Россия) и с использованием инверсионного вольтамперометрического анализатора “ИВА” с трехэлектродной электрохимической ячейкой (фирма НПВП “ИВА”, Россия). Условия проведения измерений

методом ИВА: фоновый электролит 0.12 М HCl, потенциал накопления $E_{\text{нак}} = -0.8$ В, время накопления $t_{\text{нак}} = 30$ с. Все опыты проводили при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$).

Расчет адсорбционной емкости проводили по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация ионов меди (II) в исходном растворе, мг/л; C – равновесная концентрация ионов меди (II) в фильтрате, мг/л; V – объем раствора, из которого ведется сорбция, л; m – масса адсорбента, г.

Для описания экспериментальных данных и установления природы адсорбционного взаимодействия между частицами бетона и медью использовали наиболее известные модели равновесной адсорбции – уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина–Радушкевича.

Модель Ленгмюра наиболее распространена и описывает мономолекулярную адсорбцию. В общем виде описывается уравнением:

$$A = X_m \frac{bC}{1 + bC},$$

где A – величина адсорбции, мг/г; X_m – максимальная емкость адсорбированного монослоя сорбента, мг/г; b – константа адсорбционного равновесия, которая описывает свободную энергию адсорбции, л/мг, C – равновесная концентрация меди, мг/л.

Изотерма адсорбции Фрейндлиха не ограничивается только монослоем, а описывает многослойную адсорбцию с неравномерным распределением теплоты адсорбции и средства по гетерогенной поверхности:

$$A = K_f C^{1/n},$$

где K_f и $1/n$ – постоянные уравнения Фрейндлиха, K_f соответствует относительной адсорбционной способности адсорбента, а n указывает на интенсивность адсорбции.

Изотерма Темкина учитывает косвенные взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента:

$$A = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C,$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; K_T – константа равновесия, л/мг; b_T – константа, указывающая на взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом, кДж/моль.

Уравнение Дубинина–Радушкевича имеет следующий вид:

$$\ln A = \ln q_t - \beta \epsilon^2,$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right),$$

где ϵ и β – потенциал Поляни (мг/г) и емкость насыщения (моль²/Дж²); β используется для определения средней энергии адсорбции моля адсорбата E по уравнению: $E = 1/\sqrt{-2\beta}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} на поверхности частичек бетона в диапазоне исходных концентраций нитрата меди от 0.2 до 1.0 г/л. Форма полученной изотермы относится к L-типу, поскольку при содержании меди в растворе ~0.4 г/л достигается предел адсорбционной емкости, и дальнейшее увеличение концентрации соли не приводит к продолжению процесса. Подобный вид изотерм описывает мономолекулярную адсорбцию, при которой наличие предела может быть связано с образованием ионами меди больших ассоциатов, занимающих вакантные центры и препятствующих с увеличением концентрации дальнейшему протеканию процесса.

Расчитанная по уравнению (1) величина предельной адсорбции ионов меди (II) для бетона составила 20.43 мг/г. Полученное значение емкости монослоя соизмеримо с аналогичными значениями для других сорбентов на основе промышленных отходов. Так, активированные углеродные сорбенты на основе целлюлозного сырья имеют сорбционную емкость по ионам меди до 16.6 мг/г, рН 3–5 [13], а отходы рисовой шелухи – 19.61 мг/г при рН от 5.73 до 5.55 [14]. Неорганические сорбенты из бентонитовой глины обладают адсорбционной емкостью 0.17 ммоль/г в кислой среде [15]. В работе [16] рассматривали альтернативный сорбент из кератинсодержащих отходов птицеводства, для которых величина предельной адсорбции по меди составила 26.7 мг/г без предварительной обработки материала. Более высокая величина сорбционной емкости данного сорбента по сравнению с бетонной крошкой может быть связана с большей величиной удельной поверхности и формированием прочных комплексов ионов двухвалентной меди с кератином. Также намного лучше сорбируют ионы тяжелых металлов модифицированные нанокмолитные сорбенты, например, углеродные нанотрубки, которые имеют емкость по ионам меди (II) 40.9 [17] и 47.39 [18] мг/г при рН 6, что также обусловлено более высокой удельной поверхностью материала.

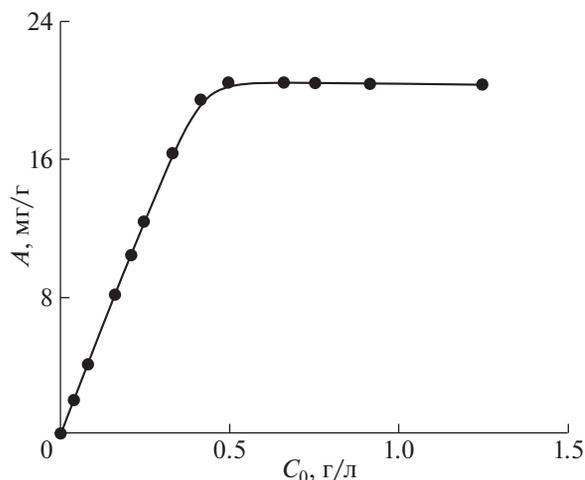


Рис. 1. Изотерма адсорбции Cu^{2+} в водных растворах на поверхности частиц бетона.

Как показывает проведенный сравнительный анализ, чаще всего адсорбцию ионов меди проводят в кислой среде, при значении рН рабочего раствора не более 6.0. В подобных условиях и при небольших начальных концентрациях ионы меди находятся преимущественно в виде катиона Cu^{2+} , т.е. степень гидролиза еще не так высока. В наших экспериментах при добавлении бетонной суспензии в кислый модельный раствор нитрата меди (II) наблюдалось резкое увеличение рН до 8.5, что, вероятнее всего, вызвано растворением оксида кальция, входящего в состав бетона, и образованием гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$, повышающего щелочность среды. Таким образом, происходила нейтрализация, в результате которой обычно формируются гидроксокомплексы металла. Ввиду того, что процессы адсорбции и нейтрализации металла в растворе происходят параллельно, необходимо было определить, какой из них преобладает в рассматриваемых условиях.

Для ответа на этот вопрос был проведен ряд экспериментов по сравнению степени очистки модельных растворов от ионов меди (II) суспензией бетона и наиболее часто используемыми нейтрализаторами – 1 М растворами NaOH и гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (без введения суспензии бетона). Данные соединения популярны при нейтрализации кислых стоков, к тому же раствор гашеной извести должен повторять условия, которые могут формироваться в модельном растворе при вымывании оксида кальция с поверхности бетонных частичек.

В указанной серии экспериментов регулировали величину рН рабочего раствора перечисленными реагентами и сравнивали равновесную концентрацию меди в фильтрате после отделения осадка гидроксида (в случае использования

Таблица 1. Результаты опытов нейтрализации раствора с ионами Cu^{2+}

Реагент	pH	$C_{\text{ост}}(\text{Cu}^{2+})$, мг/л
Суспензия $\text{Ca}(\text{OH})_2$	7.9	3.045 ± 0.337
	10.5	0.466 ± 0.025
	11.8	4.627 ± 0.662
NaOH	7.6	0.414 ± 0.043
	10.5	0.218 ± 0.032
	11.4	2.301 ± 0.331
Суспензия бетона	7.6	1.569 ± 0.266
	10.3	0.164 ± 0.047
	11.6	0.287 ± 0.035

NaOH) и порошка реагента (при добавлении гашеной извести или бетонной суспензии). Следует отметить, что при добавлении бетона величину pH регулировали не изменением массы материала, а 0.1 M раствором NaOH после внесения навески бетона в рабочий раствор.

Как видно из данных табл. 1, экспериментальные значения остаточных концентраций для трех серий опытов не равны между собой, и характер их изменения в зависимости от pH среды также различен. Так при pH от 7 до 8 меньшая остаточная концентрация ионов меди в фильтрате наблюдается при нейтрализации модельного раствора гидроксидом натрия. В щелочной среде, при pH 10 и выше, эффективность реагентов NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижается, что может быть связано с растворением осадка гидроксида меди в избытке гидроксид-ионов. При этом эффективность суспензии бетона не снижается. Хуже всего происходит извлечение ионов меди гашеной известью: при pH 11.8 остаточная концентрация меди равна 4.627 мг/л. При этом в случае использования бетонной суспензии при pH 11.6 величина $C_{\text{ост}}$ составляет 0.287 мг/л, что существенно ниже. Это указывает на действие дополнительного механизма извлечения металла из раствора. Полученные результаты экспериментов дополнительно подтверждают параллельный процесс адсорбции металла на поверхности бетонных частичек, который также протекает и в сильнощелочной среде.

Таким образом, извлечение меди из раствора происходит в основном за счет адсорбции на поверхности бетона, однако результаты опытов приводят к выводу о природе сорбируемых частиц. Поскольку нейтрализация очищаемого раствора будет происходить в любом случае при добавлении бетона, а pH в некоторых случаях может достигать 12, то гидроксокомплексы ионов меди будут неизбежно образовываться. Вероятнее всего, в момент внесения сорбента в раствор и повы-

шения величины pH вначале формируются гидроксокомплексы меди, а затем они сорбируются на поверхности частиц бетона. Также, в соответствии с результатами работы [19], гидролиз и комплексообразование катионов переходных металлов в растворе могут происходить на поверхности кремнийсодержащих материалов, к которым также относится бетон (содержание SiO_2 может достигать 50%). Следовательно, влияние механизма адсорбции можно считать преобладающим, при этом адсорбатом выступает не ион Cu^{2+} , а гидроксокомплекс.

Для дальнейшего изучения механизма сорбции была проведена серия экспериментов, в которой варьировали параметры процесса и наблюдали их влияние на количество извлеченного металла. Рассматривали влияние таких параметров, как время контакта сорбента и адсорбата, массы сорбента и pH рабочего раствора, которое регулировали путем введения раствора NaOH до внесения в раствор бетона.

Приведенные в табл. 2 результаты экспериментов позволяют сделать два основных вывода о течении процесса. Во-первых, pH рабочего раствора практически не влияет на количество извлеченного металла. Сорбент одинаково эффективно работает как в кислой, так и в щелочной среде. Так как величину pH регулировали до внесения в раствор навески бетона, то предположение о том, что в рассматриваемых условиях частички бетона покрываются не катионами двухвалентной меди, а ее гидроксокомплексами, находит дополнительное подтверждение. Во-вторых, процесс адсорбции протекает достаточно быстро: уже к 10 минуте достигается предельная величина адсорбции. Высокая скорость процесса может быть обусловлена формированием прочных связей между адсорбентом и адсорбатом, ввиду чего равновесие системы довольно быстро смещается в сторону концентрирования меди на поверхности бетонных частиц.

Для аналитического описания полученной изотермы и оценки природы адсорбционных сил использовали наиболее известные уравнения равновесной адсорбции – Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина–Радушкевича. Возможность использования данных моделей для описания процесса адсорбции на границе поверхностей “жидкость–твердое тело” было описано в [20, 21]. Также указанные уравнения широко используются для характеристики изотерм адсорбции различными алюмосиликатами и модифицированными бетонами [22–27].

На рис. 2 приведены линейные формы изотерм сорбции двухвалентной меди на поверхности частиц бетона, а в табл. 3 – рассчитанные параметры для каждой из рассмотренных моделей. По значениям коэффициента детерминации

установлено, что лучше всего сорбция двухвалентной меди на поверхности частиц бетонной крошки в водном растворе описывается уравнениями Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича, и в наименьшей степени – уравнениями Темкина и Фрейндлиха.

Величина предельной емкости монослоя X_m , полученная по уравнению Ленгмюра, составила 29.88 мг/г, что несколько больше определенного по представленной на рис. 1 изотерме адсорбции значения; константа равновесия $b = 0.1033$ л/мг. Согласно теории Ленгмюра, высокое значение X_m при одновременно низкой величине коэффициента b характерно для сорбентов с высокой адсорбционной способностью к адсорбату, что соответствует высокой эффективности очистки водных растворов от ионов меди.

Несмотря на то, что адсорбция меди на бетоне хорошо описывается уравнением Ленгмюра, в этой модели отсутствует какая-либо информация, позволяющая оценить механизм адсорбции. Для этих целей удобнее использовать уравнение Дубинина–Радушкевича, которое содержит параметр K , с помощью которого возможно установить природу силы взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Параметр K связан с энергией адсорбции следующим уравнением:

$$E_a = 1/\sqrt{2K}.$$

Если значение E_a лежит в диапазоне от 8 до 16 кДж/моль, то следует полагать, что процесс адсорбции протекает по механизму хемосорбции, т.е. с образованием достаточно прочных связей с поверхностью адсорбента. Согласно результатам проведенных нами расчетов (табл. 3), в рассматриваемых условиях энергия адсорбции равна 9.64 кДж/моль, что соответствует химической природе возникающих сил. В таком случае сорбированные частицы достаточно крепко прикрепляются к поверхности сорбента.

Таким образом, адсорбция ионов меди на поверхности бетона происходит с формированием монослоя, который ввиду формирования щелочной среды представлен преимущественно гидроксокомплексами меди. В соответствии с результатами исследования [28], в котором рассматривались природа и структура гидроксокомплексов меди, можно предположить, что поверхность бетона ввиду происходящего в растворе гидролиза покрывается слоем полиядерных комплексов. Согласно результатам [19], связь комплексов с поверхностью осуществляется через силанольные группы кремнезема (также один из основных компонентов бетона). Формирующиеся при этом моно- и бидентантные гидроксокомплексы имеют достаточно высокие значения константы устойчивости: величина $\lg K = 5.18$ для комплекса SiOMeOH и 5.98 – для

Таблица 2. Результаты исследования сорбции Cu^{2+} бетонной суспензии при 22°C и $C_0(\text{Cu}^{2+}) = 0.4$ г/л (m – масса сорбента)

№	pH	m , г	τ , мин	A , мг/г
1	2.10	1	20	20.44
2	4.40	1	20	20.13
3	6.06	1	20	20.55
4	8.76	1	20	21.23
5	10.50	1	20	21.26
6	11.50	1	20	21.07
7	5.48	0.20	20	13
8	6.28	0.40	20	14.4
9	6.33	0.60	20	21.9
10	7.98	0.80	20	24.77
11	8.64	1.00	20	24.12
12	10.10	1.20	20	23.9
13	8.75	1	5	17.13
14	8.59	1	10	20,22
15	8.74	1	20	19.94
16	8.91	1	30	20.07

Таблица 3. Параметры адсорбционного процесса, рассчитанные по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина–Радушкевича

Модель	Параметры		
	X_m , мг/г	b , л/мг	R^2
Ленгмюра	29.88	0.103	0.9923
Фрейндлиха	K_f , мг/г	n , мг/л	R^2
	3.80	3.326	0.7426
Темкина	K_t , л/мг	B , кДж/моль	R^2
	9.02	0.3808	0.7929
Дубинина–Радушкевича	Q_t , мг/г	E_a , кДж/моль	R^2
	20.90	9.64	0.9360

$\text{SiOMe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{(n-1)}$. Образование подобных поверхностных комплексов соответствует механизму хемосорбции.

Полученные результаты дополнительно подтверждают высокую сорбционную способность бетонной крошки по отношению к двухвалентной меди. Прочное связывание соединений меди на поверхности бетонных частиц за счет возникающих химических сил обуславливает применение этого материала в качестве сорбента для очистки водных сред. При таком механизме остается открытым вопрос о возможности регенерации сор-

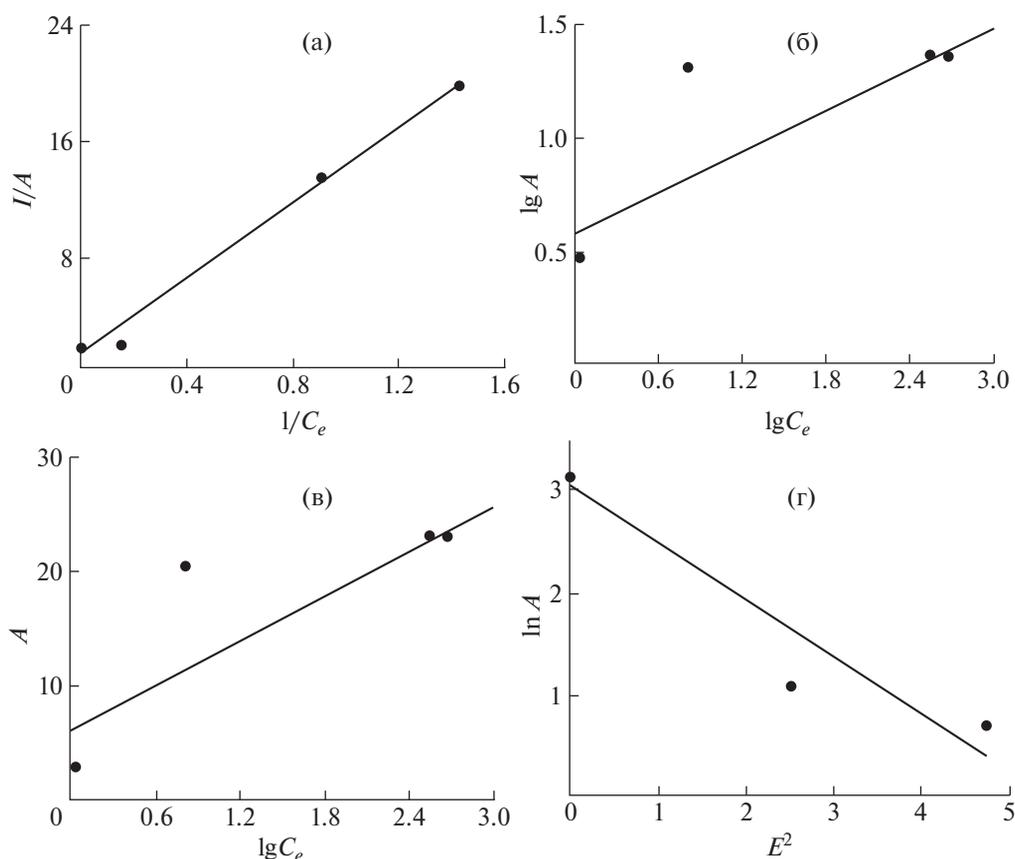


Рис. 2. Результаты обработки изотермы адсорбции двухвалентной меди по уравнениям моделей Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б), Темкина (в), Дубинина–Радужкевича (г).

бента и повторном его использовании. Однако вследствие дешевизны и доступности материала, а также больших объемов, его можно использовать в случаях, не требующих многократной эксплуатации, например, при ликвидации аварийных разливов растворов солей металлов или формировании геохимических барьеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pap S., Šolević Knudsen T., Radonić J. et al. // J. Cleaner Production. 2017. V. 162. P. 958. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.083>
2. Agasti N. // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2021. V. 4. P. 100088. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100088>
3. Arthi D., Michael Ahitha Jose J., Edinsha Gladis E.H. et al. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 45. P. 1794. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.738>
4. Dawn S.S., Vishwakarma V. // Chemosphere. 2021. V. 273. P. 129677. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129677>
5. Du H., Zhong Zh., Zhang B. et al. // Ibid. 2021. V. 280. P. 130714. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130714>
6. Shirvani M., Kalbasi M., Shariatmadari H. et al. // Ibid. 2006. V. 65. P. 2178. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.002>
7. Ho H.J., Iizuka A., Shibata E. // J. Cleaner Production. 2021. V. 284. P. 124785. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124785>
8. Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D. et al. // Waste Management. 2009. V. 29. P. 390. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.01.019>
9. Yurk V.M., Zaytsev O.B., Zaytseva A.V., Malahova N.A. // Chimica Techno Acta. 2021. V. 8. № 1. P. 20218112. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.1.12>
10. Iizuka A., Takahashi M., Nakamura T., Yamasaki A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 4046. <https://doi.org/10.1021/ie402176t>
11. Biswal B.K., Chen Zh., Yang En-H. // Chem. Engng J. 2019. V. 360. P. 1082. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.155>
12. Chen Q.Y., Tyrer M., Hills C.D. et al. // Waste Management. 2009. V. 29. Is. 1. P. 390. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.01.019>
13. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдалетова Д.К., Кудашева Ф.Х. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 3. С. 350.

14. *Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А.* // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 171.
15. *Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 949.
16. *Шайхиев И.Г., Шайхиева К.И.* // Вестн. Казанск. технолог. ун-та. 2015. Т. 18. № 2. С. 445.
17. *Ali I., Burakov A.E., Melezhiik A.V. et al.* // Materials Science inc. Nanomaterials & Polymers. 2019. V. 4. P. 12708.
<https://doi.org/10.1002/slct.201902657>
18. *Burakov A.E., Galunin E.V., Burakova I.V. et al.* // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018. V. 48. P. 702.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
19. *Власова Н.Н.* // Поверхность. 2009. Т. 16. № 1. С. 4.
20. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, Г. Рочестера. М.: Мир, 1986. 488 с.
21. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1988. 464 с.
22. *Zhu Ji-H., Wu X.-Ya., Mohamed I.M.A., Xing F.* // Chem. Phys. Lett. 2022. V. 786. P. 139186.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139186>
23. *Kang S., Lee J., Park S.-M. et al.* // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127494.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127494>
24. *Ma Z., Xue R., Li J.-S. et al.* // Environmental Pollution. 2021. V. 277. P. 116776
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116776>
25. *Kang S., Lee J., Park S.-M. et al.* // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127494.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127494>
26. *Senol Z.M., Uluso U.* // Chem. Eng. J. 2010. V. 162. P. 97.
<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2010.05.005>
27. *Thanos A.G., Katsou E., Malamis S. et al.* // Applied Clay Sci. 2017. V. 147. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.040>
28. *Fedorova E.A., Maskaeva L.N., Markov V.F. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 5. P. 970.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419050091>

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.183

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПЕПТИДОВ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ**© 2022 г. К. Е. Полуни^а, О. С. Федоткина^б, И. А. Полунина^а, А. К. Буряк^{а,*}^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия^бООО “СамараНИПИнефть”, 443010 Самара, Россия

*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

После доработки 15.11.2021 г.

Принята к публикации 19.11.2021 г.

Экспериментальные результаты определения параметров хроматографического удерживания анти-микробных пептидов иммунизированной гемолимфы *Galleria mellonella* в градиентной обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) сопоставлены с результатами теоретических расчетов, использующих для предсказания времен удерживания пептидов анализ параметров их гидрофобности (модель SSRCalc) или эффективных энергий адсорбции аминокислотных остатков и компонентов растворителя (модель BioLCCC). Установлено, что ни одна из рассмотренных моделей полностью не описывает разделения антимикробных пептидов, отличающихся структурой и составом, но алгоритм SSRCalc позволяет добиться приемлемой надежности прогнозирования удерживания пептидов массой 1–7 кДа. Наибольшие погрешности аппроксимации выявлены у пептидов с дисульфидными мостиками и незащищенными концевыми полярными функциональными группами.

Ключевые слова: антибактериальные пептиды, ОФ ВЭЖХ, метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ), модели

DOI: 10.31857/S004445372206019X

Жидкостная хроматография – один из основных методов разделения и очистки биомолекул [1]. Хроматографическое разделение пептидов обычно предшествует их масс-спектрометрическому анализу и идентификации. Для установления связи между строением пептидов и величинами их хроматографического удерживания часто применяется полуэмпирическое моделирование, основанное на общих представлениях о механизмах сорбции в системах разного типа. Модели SSRCalc (Sequence Specific Retention Calculator) [2–5] и BioLCCC (Liquid Chromatography of Biomacromolecules at Critical Conditions) [6–9] для описания удерживания пептидов используют современные подходы, основанные на больших выборках.

Аддитивные модели хроматографического разделения пептидов, и в частности SSRCalc, могут более или менее точно предсказывать время их удерживания и порядок элюирования в зависимости от аминокислотного состава, в предположении, что характер взаимодействия пептидов с поверхностью сорбента определяется суммарным эффектом различных взаимодействующих участков, рассредоточенных по всей аминокислотной цепочке [2]. Аддитивные модели расчетов

хроматографических параметров разделения особенно актуальны для пептидов, содержащих большое количество различных аминокислот, каждая из которых имеет различные взаимодействующие группы. Изначально простая модель может быть значительно усложнена введением многочисленных эмпирических поправок, учитывающих конкретные условия высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и особенности пептидов [5]. Порядок элюирования пептидов в обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ может быть сопоставлен с их относительной гидрофобностью, коэффициентом распределения в системе октанол/вода, поляризуемостью, дипольным моментом, объемом молекул и другими физико-химическими и структурными характеристиками. При увеличении длины цепи пептидов в ее равновесной конфигурации помимо гидрофобных аминокислот, лежащих на поверхности гидрофобной твердой фазы и взаимодействующих с ней, появляются петли и хвосты, простирающиеся в раствор и не имеющие контакта с поверхностью. Модель BioLCCC (жидкостная хроматография биополимеров в критических условиях), реализованная в виде программы “Теоретический хроматограф” [9], основана на

представлении об адсорбции макромолекулы как цепи случайных блужданий, адсорбирующейся в шелеобразной поре [7, 8]. Вблизи критической точки адсорбции локализованное состояние макромолекулы характеризуется наличием большого количества десорбированных петель и хвостов, а время удерживания пептидов определяется балансом между потерями энтропии цепи вблизи поверхности и приращением энергии в результате образования связей между отдельными аминокислотами и поверхностью. Модель BioLCCC представляет макромолекулярный подход к описанию закономерностей хроматографического разделения пептидов в зависимости от их аминокислотной последовательности в условиях градиентной хроматографии на обращенной фазе SiO₂-C18 при заданных экспериментальных условиях (в том числе размеры колонки, профиль градиента и состав компонентов растворителя). В случае коротких пептидных цепей, адсорбирующихся практически целиком, без образования десорбированных петель, модель BioLCCC сводится к аддитивной [6].

Расчетные методы прогнозирования хорошо работают в случаях, когда детальные исследования проводятся в каком-нибудь одном ограниченном классе соединений. В составе гемолимфы *Galleria mellonella* (*GM*) содержатся представители различных классов органических соединений, пептиды и белки с разной длиной цепи [10–13]. Многие из них обладают высокой степенью идентичности последовательностей аминокислот и близкими физико-химическими характеристиками [13, 14]. Полностью учесть все молекулярные взаимодействия в такой хроматографической системе практически невозможно, поэтому в первом приближении для прогнозирования их хроматографического удерживания используются простые и универсальные модели.

Цель данной работы – сопоставление экспериментально определенных параметров хроматографического удерживания антибактериальных пептидов гемолимфы *GM* в условиях ОФ ВЭЖХ с результатами теоретических расчетов, использующих анализ параметров гидрофобности пептидов (модель SSRCalc) или эффективных энергий адсорбции аминокислотных остатков и компонентов растворителя (модель BioLCCC) для предсказания времен удерживания пептидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали личинки *GM*, выращенные в питомнике Института теоретической и экспериментальной биологии РАН [15]. Антибактериальные пептиды индуцировались в гемолимфе личинок *GM* в результате их иммунизации бактериями *Escherichia coli* (*E. coli*) штамм M17 или несимметричным ди-

метилгидразином [12–14]. Способы получения гемолимфы личинок, подготовки образцов к биохимическим и физико-химическим исследованиям подробно описаны в [13].

Использовали ацетонитрил AcCN (for HPLC, Aldrich, США), 99% трифторуксусную кислоту ТФУ (Alfa Aesar, Германия) и тридистиллированную воду, очищенную на фильтрах Millipore (Milli-P QG, Waters, США).

Анализ и разделение антибактериальных пептидов методом ОФ ВЭЖХ проводили на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18, заполненной SiO₂-C18 (Agilent Technologies Inc., США), размером 150 × 4.6 мм (размер зерна 5 мкм, диаметр пор 80 Å, температура 25°C), упакованной в жидкостной хроматограф Agilent 1200 с диодно-матричным детектором и программным обеспечением ChemStation A.10.02. Свободный объем колонки определяли, используя нитрит натрия. Разделение пептидов (объем вводимой пробы 20 мкл) осуществляли в условиях градиентного элюирования при переменном во времени составе бинарного растворителя: А – 0.04% (v/v) раствор ТФУ в воде (рН 2.5), В = AcCN. Скорость элюента 0.5 мл мин⁻¹. Режим градиентного элюирования: 5–80% В в диапазоне 0–30 мин, 80–100% В в диапазоне 30–32 мин. Отбор фракций производили каждую минуту.

Различия в термодинамических величинах удерживания исследуемых веществ оценивали по разности их дифференциальных мольных энергий адсорбции Гиббса: $\delta(\Delta G) = -RT \ln(k_i/k_s^{-1})$, где k_i и k_s – факторы удерживания исследуемого вещества и стандарта, в качестве которого был выбран пептид *Galleria defensin* 1.

Масс-спектрометрическое исследование фракций гемолимфы *GM* методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) проводили с помощью масс-спектрометра UltraFlex II TOF (Bruker Daltonics, Германия), оснащенного азотным лазером ($\lambda = 337$ нм, энергия лазерного излучения 110 кДж, частота импульса до 20 Гц), времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном и программным обеспечением для сбора и обработки масс-спектров FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. Ускоряющее напряжение 25 кВ. Масс-спектры получали в режиме регистрации положительных ионов. Изучение фрагментации исходных метастабильных протонированных молекул пептидов в режиме распада за пределами ионного источника (метод МАЛДИ-МС/МС) проводили с помощью масс-спектрометра UltraFlex II TOF (Bruker Daltonics), оснащенного неодимовым лазером ($\lambda = 355$ нм, энергия лазерного излучения 105 кДж, частота импульса до 20 Гц) и времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном. Масс-спектры ионов-продуктов

регистрировали методом LIFT (Bruker Daltonics): начальное напряжение и ускоряющая разность потенциалов составляли 7 и 28 кВ, соответственно. Точность измеренных моноизотопных масс $[M + H]^+$ в режиме рефлектрона составляла 0.007%, точность измеренных усредненных масс в линейном режиме 0.05–0.1%, точность измеренных масс фрагментов 1–2 Да (0.02–0.1%). Образцы для МАЛДИ готовили на мишенях AnchorChip с матрицей НССА (α -циано-4-гидроксикоричная кислота) от Bruker Daltonics (Германия).

Использовали поисковую систему Mascot [16] для определения первичной структуры обнаруженных пептидов на основании информации, получаемой при их диссоциации [17]. Поиск проводили по массам метастабильных протонированных молекул пептидов $[M + H]^+$, полученным в работах [12–14] и присутствующим в базе данных NCBI [18]. Первичную структуру неизвестных пептидов определяли на основании результатов процедуры секвенирования *de novo* [19].

Для расчетов теоретических времен удерживания пептидов t_R использовали алгоритмы SSRCalc [2] и BioLCCC [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены антибактериальные пептиды, идентифицированные методом МАЛДИ-МС в составе гемолимфы *GM* [12–14]. В соответствии с аминокислотными последовательностями и структурными особенностями, эти пептиды относят к трем разным классам: 1) линейные α -спиральные пептиды, не содержащие остатков цистеина (например, цекропины); 2) цистеинстабилизированные пептиды, содержащие дисульфидные мостики (например, дефензины); 3) пролинсодержащие пептиды со сверхпредставлением пролина и/или глициновых остатков. По данным антимикробных тестов [13, 14], эти пептиды обладают антибактериальной активностью по отношению к грамотрицательным бактериям *E.coli*, а также индуцируются в ответ на воздействие токсичного несимметричного диметилгидразина.

Результаты экспериментального определения времен удерживания t_R пептидов на сорбенте $\text{SiO}_2\text{-C18}$ приведены в табл. 2, 3. Кроме данных пептидов, исследованы их фрагменты и неизвестные пептидные компоненты массой 1–3 кДа, обнаруженные в составе гемолимфы иммунизированных личинок *GM* и идентифицированные масс-спектрометрически [12–14]. Образование новых пептидных продуктов, обладающих антибактериальной активностью, связывают как с развитием иммунного ответа организма *GM* на воздействие бактерий и токсикантов, так и с деструкцией

пептидов под их воздействием. Экспериментальные значения t_R пептидных продуктов сопоставлены с результатами расчетов, использующих анализ параметров гидрофобности пептидов (модель SSRCalc) и эффективных энергий адсорбции аминокислотных остатков и компонентов растворителя (модель BioLCCC). Для всех пептидов рассчитаны факторы удерживания k относительно стандартов – Galleria defensin 1 или Nisin и определены дифференциальные мольные энергии Гиббса, характеризующие процесс разделения. Обнаружено, что экспериментальные значения t_R антибактериальных пептидов растут с увеличением их массы M и количества N аминокислотных остатков в цепи при переходе от пептида № 3 (N 37) к пептидам № 5 и 6 (N 43, 42) с линейной структурой. Значения t_R , рассчитанные с использованием алгоритма BioLCCC, растут в той же последовательности, что и экспериментальные, но их значения сильно отличаются между собой. Наиболее корректно эта модель описывает поведение пептидов №№ 2, 8 и их фрагментов (2f, 8f). Модель SSRCalc практически идеально предсказывает хроматографическое поведение пептида № 5 и несколько хуже – пептидов № 2, 3, 6, 8. Обе модели смогли предсказать аномальное поведение пептида № 2 (N 39), который выходит из хроматографической колонки позже массивного пептида № 8 (N 60).

Модель SSRCalc объясняет сильное удерживание на $\text{SiO}_2\text{-C18}$ пептида № 2 его высокой относительной гидрофобностью P , так как в первичной структуре цекропинов содержится более половины гидрофобных остатков (табл. 1). В свою очередь, слабое удерживание пептида № 8 модель BioLCCC объясняет ионизацией в кислой среде его N-концевой аминогруппы (лизин, K) и электростатическим отталкиванием от гидрофобной поверхности твердой фазы. У цекропина № 2 в данной среде стандартная энергия взаимодействия с поверхностью концевых –COOH-групп (E и D, аспарагиновая и глутаминовая кислоты) будет достаточно большой.

Дефензины *GM* №№ 4 и 5 имеют одинаковое количество аминокислотных остатков (N 43), расположенных в одинаковой последовательности, и отличаются только одним звеном: S (серин) у № 4 и R (аргинин) у № 5. Модели SSRCalc и BioLCCC прогнозируют примерно одинаковые значения t_R для этих пептидов (табл. 2). Но их экспериментальные значения t_R отличаются между собой на 1.4 мин: первым из колонки выходит дефензин № 5 с 2 дисульфидными связями в первичной структуре. Его значение t_R почти идеально предсказывает модель SSRCalc. Пептид № 4, имеющий три дисульфидные связи, которые усиливают его взаимодействие с гидрофобной поверхностью сорбента, выходит позже, и его зна-

Таблица 1. Антибактериальные пептиды, обнаруженные в гемолимфе *Galleria mellonella*

№ пептида	Пептид	Аминокислотная последовательность пептида (однобуквенный код)	<i>M</i> , Да	<i>N</i>	<i>pI</i>
1	Cecropin-B-analog	WKVFKKIEKIGRNIRNGIVKAGPLIAVLGEAKAL	3728	34	11.02
2	Cecropin-D-like peptide	ENFFKEIERAGQRIRDAIISAAPAVETLAQAQKIIKGGD	4253	39	6.45
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	DIQIPGIKKPTHRDIIPNWNPNVRTQPWQRFGGNKS	4320	37	10.99
4	Galleria defensin 1	DTLIGSCVWGATNYTSDCNAECKRRRGYKGGHCGSFLNVNCWCE	4715	43	7.25
5	Galleria defensin 2	DTLIGRCVWGATNYTSDCNAECKRRRGYKGGHCGSFLNVNCWCE	4786	43	7.25
6	Lebocin-like anionic peptide 1	EADEPLWLYKGDNIERAPTADHPILPSIIDVKLDPNRRYA	4816	42	4.51
7	Proline-rich antimicrobial peptide 2	EIRLPEPFRFPSPTVPKPIDIDPILPHPWSPRQTYPIIARRS	4929	42	9.97
8	Anionic antimicrobial peptide 2	ETESTPDYLKNIQQQLEEYTKNFNTQVQNAFDSKIKSEVNNFIESLGGKILNTEKKE-APK	6980	60	4.80
9	Lysozyme	KTFTRCELVQALRRQGFDEAKLRDWVCLVENESRGRTDIVGKPNKNGSRDYGLFQINDKYWCSNTSKAGKDCNITCSQLLTDITVASKCAKKVYKRHNFMAYGWRNHCQNKPLDISK	14027	121	9.53
10	Apolipoprotein-3	DASTPLQDLEKHAAEFQKTFSEQLNAFTNKDTKEFN-TALKEGSDSVLQQLNALASSLQKALNDANGKAKEAL-EQTRTNLERTAEELRRAHPDVERQAALRDRLQTAVQATVQETQKLAKTVGANLEETNKKLAPQIKAYDDFVKQAQEVQKKLHEAASKQ	18075	186	8.59
11	27 kDa hemolymph protein precursor	DTLKAQCKKNGAEDKAQDVENAANKNFVECVKGLFD-FSTIKKEIEDAKPNGALDEVFGKYCAKSPQLKTCIHTLTSATPCLEASVREQVGPINNGADQLIDFICYKDGDRIALFIAEGGPECFQEKSEGIRAAEKLKNNVGSVEAAQSLTLVEQCGKYDELTAIISLEECSTPTPGNMAESLFRFVRKGSPCNKAAPLKN	23764	219	5.3

Обозначения: *M* – масса, *N* – число аминокислотных остатков в пептиде, *pI* – изоэлектрическая точка.

Таблица 2. Физико-химические характеристики хроматографического разделения смеси антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* при градиентном элюировании AcCN (*f* – фрагмент пептида)

№ пептида	Пептид	<i>M</i> , Да	<i>k</i>	$\delta(\Delta G)$, кДж моль ⁻¹	<i>t_R</i> , мин		
					Эксперимент	Расчет SSRCalc	Расчет BioLCCC
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4320	6.6	0.5	13.8	15.2	17.9
2 f	Cecropin-D-like peptide	2078	6.9	0.4	14.3	11.7	15.2
5	Galleria defensin 2	4786	7.2	0.3	14.8	14.4	18.4
6	Lebocin-like anionic peptide 1	4816	7.4	0.2	15.2	16.6	19.9
4	Galleria defensin 1	4715	8.0	стандарт	16.2	14.6	18.5
8 f	Anionic antimicrobial peptide 2	3420	8.5	-0.2	17.2	15.0	16.8
2 f	Cecropin-D-like peptide	3031	8.9	-0.3	17.9	15.8	17.9
8	Anionic antimicrobial peptide 2	6980	9.4	-0.4	18.8	17.7	17.3
2	Cecropin-D-like peptide	4253	6.6	-0.5	19.2	18.1	18.1

Таблица 3. Физико-химические характеристики хроматографического разделения смеси антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* при добавлении 0.04% ТФУ в AcCN при градиентном элюировании

№ пептида	Пептид	M, Да	k	$\delta(\Delta G)$, кДж моль ⁻¹	t_R , мин		
					Эксперимент	Расчет SSRCalc	Расчет BioLCCC
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4320	9.7	0.5	26.4	26.5	25.8
6	Lebocin-like anionic peptide 1	4816	10.7	0.2	29.2	28.5	28.7
4	Galleria defensin 1	4715	11.4	0.03	30.9	25.5	26.6
	Nisin	3354	11.5	стандарт	31.2	22.5	24.3
1	Cecropin-B-analog	3728	11.6	-0.02	31.4	30.5	28.3
7	Proline-rich antimicrobial peptide 2	4929	12.2	-0.2	33.7	31.1	29.1
2	Cecropin-D-like peptide	4253	13.1	-0.3	35.2	30.6	26.2
8	Anionic antimicrobial peptide 2	6980	13.9	-0.5	37.2	30.1	25.2
10	Apolipoprotein-3	18075	15.7	-0.8	41.7	33.4	24.5

чение t_R не удается правильно предсказать ни одной моделью.

При добавлении 0.04% ТФУ в AcCN при градиентном элюировании пептидных смесей в течение 40 мин порядок выхода пептидов из колонки в целом сохраняется при увеличении времени удерживания. За исключением S-содержащих дефензина и низина, а также цекропинов № 1, 2 экспериментальные значения t_R пептидов растут с увеличением длины их цепи (табл. 3). Наблюдаемая инверсия выхода пептидов №№ 2 и 8, по сравнению с данными табл. 2, связана с изменением состава и кислотности элюента, влияющей, как было отмечено выше, на степень ионизации этих пептидов.

Прогнозы значений t_R (SSRCalc и BioLCCC) хорошо сбываются для пептидов №№ 3 и 6, но обе модели неадекватно прогнозируют удерживание пептидов №№ 2, 8, 10. Особенно далеки от истины прогнозы для этих пептидов модели BioLCCC. Модель SSRCalc в этой системе работает несколько лучше, так как дает меньшие ошибки в прогнозах удерживания пептидов №№ 1, 2, 7, 8, 10. Наличие трех и двух дисульфидных связей в структуре дефензина и низина, отличает характер их взаимодействия с неполярной поверхностью октадецилсиликагеля от других пептидов, не содержащих этих связей.

В табл. 4 приведены значения относительной гидрофобности P исследованных пептидов, рассчитанные с помощью алгоритма SSRCalc. Крупные молекулы фермента лизоцима (№ 9, N 121), белка гемолимфы 27 кДа (№ 11, N 219) и апополипорина-3 (№ 10, N 186), обнаруженные в гемолимфе иммунизированных личинок *GM*, удерживаются на SiO₂-C18 лишь немного дольше, чем

небольшие пептиды с N 39, 42, 60. Сравнительно небольшая величина относительной гидрофобности этих белков обусловлена ионизацией в кислой среде ряда их аминокислотных остатков и превращением пептидов в многозарядные катионы, энергия взаимодействия которых с гидрофобной поверхностью невелика.

Использование для расчетов алгоритма предсказания вторичной структуры антибактериальных пептидов HyperChem 6.0 (опция Sequence Editor [20]) позволило объяснить эту аномалию тем, что объем биологически активной конформации молекулы пептида № 11 с учетом радиусов Ван-дер-Ваальса меньше объема молекулы пептида № 10 (табл. 5). Уменьшение объема приводит к уменьшению площади гидрофобного контакта молекулы с поверхностью неподвижной фазы и, как следствие, к уменьшению фактора удерживания. Обнаруженная зависимость факторов удерживания пептидов от их поляризуемости и ван-дер-ваальсовых объемов (табл. 5) свидетельствует о превалирующем вкладе в процесс адсорбции исследуемых пептидов дисперсионных взаимодействий с гидрофобной поверхностью.

Как отмечалось выше, алгоритм SSRCalc сравнительно лучше предсказывает удерживание небольших пептидов, поэтому он был использован для расчета параметров удерживания индуцированных пептидов массой 1–3 кДа, ранее не представленных в базах данных. Экспериментальное исследование данных пептидов позволило получить совокупность хроматографических и масс-спектрометрических характеристик, отражающих их уникальные физико-химические свойства. В табл. 6 приведены результаты *de novo* секвенирования, т.е. установления аминокислотной последовательности некоторых неизвестных

Таблица 4. Значения логарифмов фактора удерживания k в ОФ ВЭЖХ и относительной гидрофобности P антибактериальных пептидов *Galleria mellonella*, рассчитанные с использованием алгоритма SSRCalc

№ пептида	Пептид	M , Да	$\lg k$	$\lg P$
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4320	0.99	1.52
6	Lebocin-like anionic peptide 1	4816	1.03	1.58
1	Cecropin-B-analog	3728	1.06	1.61
2	Cecropin-D-like peptide	4253	1.12	1.68
8	Anionic antimicrobial peptide 2	6980	1.14	1.67
7	Proline-rich antimicrobial peptide 2	4929	1.10	1.71
9	Lysozyme	14027	1.10	1.64
11	27 kDa Hemolymph protein precursor	23764	1.17	1.75
10	Apolipoprotein-3	18075	1.20	1.70

Наибольший фактор удерживания у пептида № 10 (табл. 4, 5), хотя его масса и относительная гидрофобность P меньше, чем у белка № 11.

Таблица 5. Значения поляризуемости (α) и ван-дер-ваальсовых объемов (V) антибактериальных пептидов *Galleria mellonella*, рассчитанные с использованием алгоритма предсказания вторичной структуры антибактериальных пептидов HyperChem

№ пептида	Пептид	M , Да	k	α , Å ³	V , Å ³
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4320	9.7	436	3520
6	Lebocin-like anionic peptide 1	4820	10.7	473	3945
4	Galleria defensin 1	4715	11.4	463	3953
7	Proline-rich antimicrobial peptide 2	4929	12.2	501	4282
8	Anionic antimicrobial peptide 2	6980	13.9	672	5756
9	Lysozyme	14027	12.6	1395	10807
11	27 kDa Hemolymph protein precursor	23764	14.6	2113	12156
10	Apolipoprotein-3	18075	15.7	1754	12493

пептидов, предсказанные на основе анализа масс-спектров их фрагментации.

Результаты такой идентификации носят вероятностный характер, так как на основании данных МАЛДИ-МС/МС для ионов с одинаковой массой можно предположить несколько разных аминокислотных последовательностей (табл. 6). Выбрать единственно верную последовательность можно путем сопоставления прогнозируемого и экспериментально измеренного времени удерживания каждого пептида. Жирным шрифтом в табл. 6 выделены структуры, хроматографические параметры которых наиболее соответствуют экспериментальным данным. Таким образом, использование хроматографической информации позволяет из нескольких кандидатов на возможные аминокислотные последовательности, полученные из спектров МАЛДИ-МС/МС, выбрать те, которые наиболее надежно описывают аминокислотный состав пептида.

Важной характеристикой, подтверждающей достоверность масс-спектрометрической идентификации новых пептидов, служит наличие зависимости порядка их элюирования от физико-химических характеристик (например, относительной гидрофобности P и поляризуемости α), теоретически рассчитанных для полученных последовательностей аминокислот (рис. 1). Для короткоцепочечных пептидов, проявляющих антибактериальную активность против *E. coli*, получены линейные зависимости: $\lg k = 1.7961 \lg P - 0.268$ (коэффициент корреляции $r^2 = 0.963$) и $k = 51.290\alpha - 95.369$ ($r^2 = 0.975$). Они характеризуют потенциальную возможность данных пептидов удерживаться на SiO₂-C18 в соответствии со своей относительной гидрофобностью и поляризуемостью.

Как уже отмечалось, исследованные пептиды, проявляющие антибактериальную активность,

Таблица 6. Сопоставление экспериментальных данных (МАЛДИ-МС/МС и ОФ ВЭЖХ) с рассчитанными (SSRCalc) значениями времен удерживания t_R и относительной гидрофобности P ранее неизвестных антибактериальных пептидов *Galleria mellonella*

[M + H] ⁺ , Да	Возможные аминокислотные последовательности пептидов	Расчет SSRCalc		Эксперимент t_R , мин
		P	t_R , мин	
1105	PTDENPDRY	8.45	5.3	13.0
	PTDERLGYR	13.99	7.7	
	TPDENPDYR	9.32	5.7	
1233	RNKESTSVESP	5.13	4.0	13.5
	RNKESTSVEAL	11.45	6.6	
	RELESTLETR	17.16	9.0	
1794	KHESEDTPYSESTKF	16.25	8.6	16.5
	KHESKCNFLSESEGCS	14.61	7.9	
	KHESESEFLSESTQF	25.97	12.7	
1927	PERVPKSDEPSAAYNLR	17.30	9.1	17.0
	RMNYAASPFP SAHPHFV	28.91	13.9	
	PERVPKSDEPSAAYHVF	20.77	10.5	
2559	CMSMWMCGKSSRIRYMMIHAN	34.30	16.2	21.0
	FEQCMMCGQSSRIRYMMIHAN	30.35	14.5	
	IYKCMCGKSSRIRYMMIHAN	28.70	13.9	

имеют множество различных функциональных групп и принадлежат к трем разным классам в соответствии с их аминокислотными последовательностями и структурными особенностями. Ни одна из использованных моделей не может предсказать разделение всех данных пептидов, так как их удерживание определяется совокупностью различных факторов, отражающих взаимодействия на границе раздела фаз (заряд и конформация молекул, их гидрофобность, поляризуемость, объем, дипольный момент и др.), и преобладанием какой-либо составляющей, связанной с осо-

бенностями первичной структуры пептидов. На рис. 2 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные разными методами времена удерживания некоторых антибактериальных пептидов, обнаруженных в составе иммунизированной гемолимфы *GM* [14].

Коэффициенты корреляции между экспериментальными и рассчитанными значениями t_R , полученными методами SSRCalc (пептиды массой 1–4 кДа и №№ 2, 5, 8, 10) и BioLCCC (пептиды массой 1–4 кДа и №№ 8, 8f, 2, 2f) составляют соответственно 0.887 и 0.775. Ни один из рассмотренных алгоритмов полностью не описывает разделения всех антимикробных пептидов *GM*, по-видимому, вследствие того, что взаимодействие пептидов с силикагелем C18 является не только дисперсионным. Наибольшие погрешности аппроксимации соответствуют пептидам, структура которых стабилизирована дисульфидными мостиками, а также пептидам с незащищенными концевыми группами, так как вклады этих полярных функциональных групп в баланс гидрофильных и гидрофобных свойств наиболее существенны. Аддитивная схема расчета SSRCalc позволяет добиться приемлемой надежности прогнозирования удерживания небольших пептидов массой 1–7 кДа. Полученные корреляционные зависимости могут стать основой для разработки способа идентификации неизвестных антибактериальных

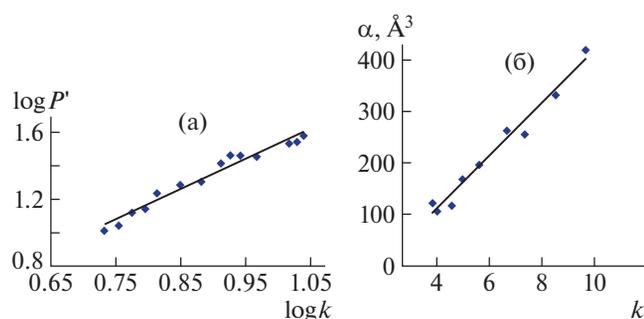


Рис. 1. Зависимости рассчитанных значений относительной гидрофобности P (а) и поляризуемости α (б) индуцированных пептидов *Galleria mellonella* от фактора удерживания k .

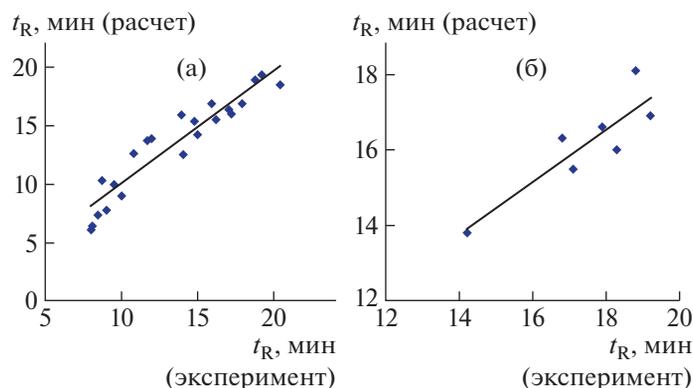


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных времен хроматографического удерживания антибактериальных пептидов *Galleria mellonella*; а – алгоритм SSRCalc, б – алгоритм BioLCCC.

пептидов. Они служат определяющим фактором при оценке надежности и достоверности идентификации пептидов для проведения *de novo* секвенирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные модели прогнозирования хроматографического разделения пептидов SSRCalc и BioLCCC являются упрощенными моделями, а предложенный подход – первым приближением, так как многие детали строения реальной структуры пептидов оказываются за рамками рассмотрения. Кроме того, данные теоретические модели строятся в предположении об идеальности модели адсорбирующейся цепи, т.е. о локальности адсорбционного взаимодействия аминокислотного остатка с поверхностью, происходящего при замене контакта растворитель–поверхность на контакт аминокислотный остаток–поверхность. Ни один из использованных алгоритмов полностью не описывает разделения всех антимикробных пептидов *GM*, так как данные соединения относятся к разным классам в соответствии с их аминокислотными последовательностями и структурными особенностями. Их удерживание на гидрофобной поверхности определяется совокупностью множества факторов, отражающих взаимодействия на границе раздела фаз. Теоретические модели никак не учитывают, что реальные пептиды при определенных условиях хроматографического эксперимента содержат заряженные аминокислотные остатки, что в белках могут существовать вторичные структуры типа спиралей, шпилек или цепей –S–S–, которые вносят свой вклад и искажают теоретические зависимости. Наибольшие погрешности аппроксимации соответствуют пептидам с незащищенными концевыми группами, так как вклады этих полярных функциональных групп в баланс гидрофильных и гидрофобных свойств наиболее существенны, а

взаимодействие таких пептидов с силикагелем С18 является не только дисперсионным. Экспериментальные результаты хроматографического разделения антимикробных пептидов иммунизированной гемолимфы *GM* сравнительно лучше предсказывает модель SSRCalc, которая позволяет добиться практически приемлемой надежности прогнозирования удерживания пептидов массой 1–7 кДа.

Накопление физико-химических данных по удерживанию пептидов в режиме ОФ ВЭЖХ позволит в дальнейшем корректировать имеющиеся модели физико-химического поведения этих соединений, создавать новые модели, обосновывать оптимальные условия разделения смесей, а в сочетании методов ОФ ВЭЖХ с МАЛДИ-МС проводить идентификацию компонентов сложных смесей пептидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dams M., Dores-Sousa J.L., Lamers R.J. et al. // *Chromatographia*. 2019. V. 82. № 1. P. 101.
2. <http://hs2.proteome.ca/SSRCalc/SSRCalc32.html>.
3. Guo D., Mant C.T., Taneja A.K. et al. // *J. Chromatogr. A*. 1986. V. 359. P. 499, 515.
4. Mant C.T., Burke T.W., Black J.A., Hodges R.S. // *Ibid.* 1988. V. 458. P. 193.
5. Krokhin O.V., Craig R.V., Spicer V. et al. // *Mol. Cell. Proteomics*. 2004. V. 3. № 9. P. 908.
6. Горшков А.В., Евреинов В.В., Тарасова А.И., Горшков М.В. // *Высокомолек. соединения. Сер. Б*. 2007. Т. 49. № 4. С. 732.
7. Горшков А.В., Евреинов В.В., Придатченко М.Л. и др. // *Высокомолек. соединения. Сер. А*. 2011. Т. 53. № 12. С. 2150.
8. Tarasova I.A., Guryca V., Pridatchenko M.L. et al. // *J. Chromatogr. B*. 2009. V. 877. P. 433. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2008.12.047>
9. <http://theorchrom.ru>

10. *Pereira T., de Barros P., Fugisaki L. et al.* // *J. Fungi*. 2018. V. 4. P. 128.
11. *Cutuli M.A., Petronio J.P., Vergalito F. et al.* // *Virulence*. 2019. V. 10. № 1. P. 527.
<https://doi.org/10.1080/21505594.2019.1621649>
12. *Пурыгин П.П., Срибная О.С., Кленова Н.А. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 1. С. 42.
13. *Буряк А.К., Срибная О.С., Пурыгин П.П.* // Биомедицинская химия. 2010. Т. 56. № 3. С. 387.
<https://doi.org/10.18097/pbmc20105603387>
14. *Полунин К.Е., Федоткина О.С., Полунина И.А., Буряк А.К.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 5. С. 611.
<https://doi.org/10.31857/S0023291221050128>
15. *Спирidonов Н.А., Рачков А.К., Мухин С.А., Кондрашова М.Н.* Способ получения биологически активных продуктов из личинок большой восковой моли. Патент: 2038086 РФ // Б.И. 1995. № 6.
16. *Николаев Е.Н., Попов И.А., Кононихин А.С. и др.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 11. С. 1051.
<https://doi.org/10.1070/RC2012v081n11ABEH004321>
17. http://www.matrixscience.com/search_form_select.html
18. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/guide/proteins/>
19. *Артеменко К.А., Самгина Т.Ю., Лебедев А.Т.* // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 4. С. 225.
20. <http://www.hyper.com>

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 544.6.018.462

**СОЛЬВАТНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**© 2022 г. Л. В. Шеина^{а,*}, Е. В. Карасева^{а,**}, Е. А. Батталова^а, С. П. Иванов^а, В. С. Колосницын^а^аУфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*e-mail: sheina.l.v@gmail.com

**e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 29.10.2021 г.

После доработки 29.10.2021 г.

Принята к публикации 02.12.2021 г.

Исучена возможность применения метода газожидкостной хроматографии (ГЖХ) для установления состава растворов литиевых солей в апротонных диполярных растворителях и сольватных ионных жидкостей. В качестве объектов исследований использованы растворы перхлората и трифторметансульфоната лития в сульфолане и сольватные комплексы перхлората лития с сульфоланом, полученные двумя методами – прямым взаимодействием исходных компонентов в заданном мольном соотношении и взаимодействием компонентов в общем растворителе с последующим его удалением испарением. Показано, что ГЖХ служит удобным методом установления содержания сольватирующего растворителя в составе растворов и сольватных ионных жидкостей; присутствие литиевой соли в анализируемых растворах не влияет на время удерживания, но приводит к увеличению степени асимметрии хроматографического пика растворителя и проявлению эффекта “хвостования”. Установлено, что присутствие соли в исследуемой системе также не снижает точности определения содержания растворителя; ошибка определения методом ГЖХ содержания растворителя в растворах литиевых солей и сольватных комплексах не превышает 1%.

Ключевые слова: сульфолан, литиевые соли, сольватные комплексы, литиевые аккумуляторы, газожидкостная хроматография

DOI: 10.31857/S0044453722060243

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), обладая наибольшей удельной энергией, получают все большее распространение в самых разнообразных областях современной техники. Массовое применение ЛИА требует существенного повышения их взрыво- и пожаробезопасности. Безопасность ЛИА во многом определяется свойствами используемых электролитных систем. Традиционными жидкими электролитами являются растворы литиевых солей в апротонных диполярных растворителях (АДР), как правило, в смесях органических карбонатов с содержанием солей ~1 моль/л [1, 2]. Основные недостатки таких электролитных растворов – низкая электрохимическая устойчивость и высокая пожаро- и взрывоопасность [3]. В настоящее время в качестве альтернативных и перспективных жидких электролитов для литий-ионных и литиевых аккумуляторов рассматриваются высококонцентрированные неводные растворы, в которых содержание литиевых солей составляет ~3 моль/л или более [4–6]. При такой концентрации солей

практически все молекулы растворителей связаны в сольватных оболочках катиона лития, и доля свободных молекул растворителя настолько мала, что электролитная система, по своей сути, представляет собой не “соль в растворителе”, а “растворитель в соли” [4]. Этот новый класс электролитов, находящихся в жидкофазном состоянии при температурах, близких к комнатным, получил название сольватные ионные жидкости [1, 4, 5]. Сольватные ионные жидкости (СИЖ) по своей химической природе представляют сольватные комплексы литиевых солей с АДР. Отсутствие свободного растворителя приводит к тому, что электрохимическая и термическая устойчивость СИЖ выше, чем исходных компонентов – растворителей и литиевых солей [6–8].

Сольватные ионные жидкости могут быть синтезированы несколькими способами: прямым взаимодействием литиевой соли и растворителя в заданном мольном соотношении; взаимодействием литиевых солей и АДР в растворах вспомогательных растворителей с последующим их

удалением испарением при атмосферном или пониженном давлении. В процессах получения СИЖ и их осушки возможно частичное удаление основного электролитного растворителя, что может привести к изменению их состава. Поэтому необходим простой и надежный способ установления фактического состава сольватных ионных жидкостей. Таким количественным аналитическим методом определения содержания растворителя в СИЖ может быть газожидкостная хроматография.

Цель данной работы — оценка возможности применения метода газожидкостной хроматографии для установления состава сольватных ионных жидкостей. В качестве объектов исследований были использованы 1 М раствор перхлората лития в сульфолане и сольватные ионные жидкости на основе сульфолана с молярным соотношением соль : растворитель, равным 1 : 4. Для выявления влияния природы аниона фоновой соли методом газожидкостной хроматографии также были изучены составы сульфолановых растворов трифторметансульфоната лития.

Выбор сульфолана в качестве объекта исследования был обусловлен тем, что сульфолан является перспективным растворителем для электролитных систем, предназначенных для применения в литиевых и литий-ионных аккумуляторах на основе высокопотенциальных катодных материалов, поскольку он обладает высокой анодной устойчивостью [9, 10]. Однако невысокая катодная устойчивость сульфолана ограничивает возможность его применения в электролитных системах для аккумуляторов с металлическим литиевым электродом [11]. Этот недостаток сульфолановых электролитных систем может быть преодолен путем увеличения концентрации литиевых солей. Поэтому большой интерес вызывают СИЖ на основе сольватных комплексов литиевых солей с сульфоланом [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетраметилсульфон (сульфолан, 99%, Sigma-Aldrich), который очищали и осушали двойной вакуумной перегонкой. Содержание воды по результатам кулонометрического титрования в среде реактива Фишера составляло 40 ± 5 ppm. Этанол (ГОСТ 18300-87) осушали двух-трехкратной обработкой свежепрокаленным CuSO_4 до содержания остаточной воды 0.1 мас. %. Ацетонитрил ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$), “х.ч.” ГОСТ 110097-86, очищали перегонкой и осушали обработкой цеолитами марки 4 Å.

Перхлорат лития (95%, Acros Organics) очищали перекристаллизацией из водного раствора и осушали в вакууме при 100°C в присутствии цеолитов марки 4 Å. Трифторметансульфонат (три-

флат) лития (99.995%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки и осушки.

Калибровочные растворы сульфолана (СЛ) в ацетонитриле (АН) готовили объемно-весовым методом. Содержание сульфолана в калибровочных растворах варьировали от 6.6 до 30.2 об. %. Электролитные растворы литиевых солей в сульфолане готовили и хранили в перчаточном боксе, заполненном сухим воздухом (точка росы -56°C).

Сольватные ионные жидкости (сольватные комплексы перхлората лития с сульфоланом), состава $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{СЛ}$, получали двумя методами: 1) прямым взаимодействием исходных компонентов в молярном соотношении соль : растворитель, равном 1 : 4; 2) взаимодействием исходных компонентов в молярном соотношении соль : растворитель, равном 1 : 4, во вспомогательном растворителе, в качестве которого использовали безводный этанол. После полного растворения всех компонентов этанол отгоняли на ротаторном испарителе марки ИКА®RV 8 (Германия) при температуре $30-50^\circ\text{C}$ и вакууме 10 мм рт.ст.

Содержание влаги в полученных сольватных ионных жидкостях по результатам кулонометрического титрования в среде реактива Фишера составляло 180–200 ppm. Дополнительную осушку полученных СИЖ осуществляли азеотропной сушкой добавлением в систему обезвоженного бензола и последующей отгонкой азеотропной смеси бензол–вода на ротаторном испарителе. После дополнительной осушки содержание влаги в СИЖ уменьшалось до 80–90 ppm.

Кулонометрическое титрование в среде реактива Фишера органических растворителей и электролитных растворов осуществляли с использованием автоматического титратора Titro-Line®7500 KF trace (SI Analytics).

Термическую стабильность сульфолана, литиевых солей и электролитных растворов оценивали методом термогравиметрии. Термогравиметрический анализ (ТГА) осуществляли на модернизированном дериватографе марки MOM-1000 (Венгрия) при атмосферном давлении в закрытом корундовом тигле, нагревая образцы со скоростью 5 К/мин.

Хроматографические исследования (ГЖХ анализ) проводили на газовом хроматографе “Хромос ГХ-1000” (“Химаналитсервис”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Использовали насадочную стальную колонку длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм. В качестве твердого носителя использовали Инертон АW с размером зерна 0.125–0.160 мм, а жидкой фазы — Carbowax 20M (10% от массы носителя).

Скорость газа-носителя, гелия, составляла 60.0 ± 0.1 мл/мин, водорода и воздуха — 5.0 ± 0.1 мл/мин. Пробу анализируемого образца в

количестве 1.0 ± 0.02 мкл вводили в испаритель хроматографа микрошприцем (Hamilton США). Хроматографированию подвергали 10%-ные растворы объектов исследований в ацетонитриле. Обработку результатов ГЖХ-анализа (определенные площади хроматографического пика сульфолана) осуществляли посредством интегратора хроматографа. Для количественного определения содержания сульфолана в электролитных системах методом ГЖХ использовали метод абсолютной калибровки и метод сравнения со стандартным образцом [13].

Асимметрию хроматографических пиков сульфолана оценивали по коэффициентам асимметрии [14, 15], которые рассчитывали на 10 и 50% высоты пика по формуле:

$$K_{as} = \mu_T / \mu_\Phi, \quad (1)$$

где K_{as} – коэффициент асимметрии хроматографического пика; μ_T – полуширина тыла пика на 10 или 50% высоты; μ_Φ – полуширина фронта пика на 10 или 50% высоты.

Число теоретических тарелок (N) рассчитывали по формуле [13–16]:

$$N = 5.545(t_R / \mu_{0.5})^2, \quad (2)$$

где t_R – время удерживания сульфолана, мин; $\mu_{0.5}$ – ширина пика сульфолана на полувысоте пика, мин.

Для обеспечения необходимой точности для каждого образца получали 5–6 хроматограмм. Точность определения содержания сульфолана составила 0.1–0.8%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температура, как рабочий параметр, имеет важное значение в проведении ГЖХ-анализа [15, 16]. С одной стороны, температура хроматографирования должна обеспечивать эффективное разделение компонентов изучаемой системы, с другой стороны, не должно быть их термического разложения при проведении анализа. Чтобы достичь определенного баланса (температура/время удерживания), необходимо подобрать оптимальные условия проведения ГЖХ-анализа (температуру термостата колонки, испарителя и детектора). С целью установления оптимальных температурных параметров хроматографирования мы оценили методом ТГА термическую стабильность исходных компонентов (литиевых солей и сульфолана) и электролитных растворов (рис. 1).

Термическое разложение литиевых солей (перхлората и трифлата лития) в твердом состоянии происходит при температурах 400–450°C. Сульфолан и растворы литиевых солей в сульфолане – термически устойчивы до температуры 200°C (рис. 1а и 1б). Потеря массы электролит-

ных растворов и сольватного комплекса сопровождается эндоэффектом с температурой максимума ~250°C (рис. 1в и 1г), что указывает на процесс испарения сульфолана в температурном диапазоне от 150 до 300°C, а не на термическое разложение электролитов.

Результаты термогравиметрических исследований показали, что термического разложения индивидуальных соединений и компонентов электролитных растворов при нагревании до 200–250°C не происходит. Поэтому для проведения хроматографического анализа были установлены следующие температурные режимы: температура термостата колонки 230°C, испарителя – 250°C и детектора – 240°C.

Хроматографические исследования показали, что вне зависимости от состава изученных растворов время удерживания сульфолана составляет 8.7 ± 0.1 мин (рис. 2а и 2б). Однако состав исследуемых растворов влияет на форму хроматографических пиков.

Хроматографический пик, соответствующий сульфолану, имеет выраженную асимметрию (рис. 3). Присутствие в анализируемом растворе перхлората лития несколько увеличивает степень асимметрии сульфолановых пиков и изменяет их форму. На хроматограммах растворов, содержащих неорганическую соль, проявляется так называемое “хвостование” хроматографических пиков, т.е. размывание нижней части тыла пика. С увеличением концентрации соли ширина фронта пика остается неизменной, а ширина тыла пика увеличивается (рис. 3).

Изменения коэффициента асимметрии сульфоланового пика в растворах, содержащих литиевую соль, по сравнению с калибровочными растворами, слабо заметны на полувысоте пика (табл. 1). Наибольшее увеличение ширины тыла пика (μ_T) при введении в анализируемый раствор литиевой соли проявляется на 10% его высоты, при этом ширина фронтальной части пика (μ_Φ) остается практически без изменений (табл. 1).

Введение солей в исследуемые растворы сульфолана приводит к уменьшению числа теоретических тарелок (табл. 1), что свидетельствует об ухудшении эффективности разделения хроматографической колонки. Повышение степени асимметрии сульфоланового пика по мере увеличения концентрации электролитной соли может быть объяснено с позиций кинетической теории хроматографии.

В калибровочных растворах молекулы сульфолана находятся в свободном состоянии. В растворах, содержащих литиевые соли, часть молекул сульфолана связана в сольватных оболочках катиона лития, а часть – остается свободной. Доля “связанных” молекул сульфолана увеличивается по мере увеличения концентрации соли в раство-

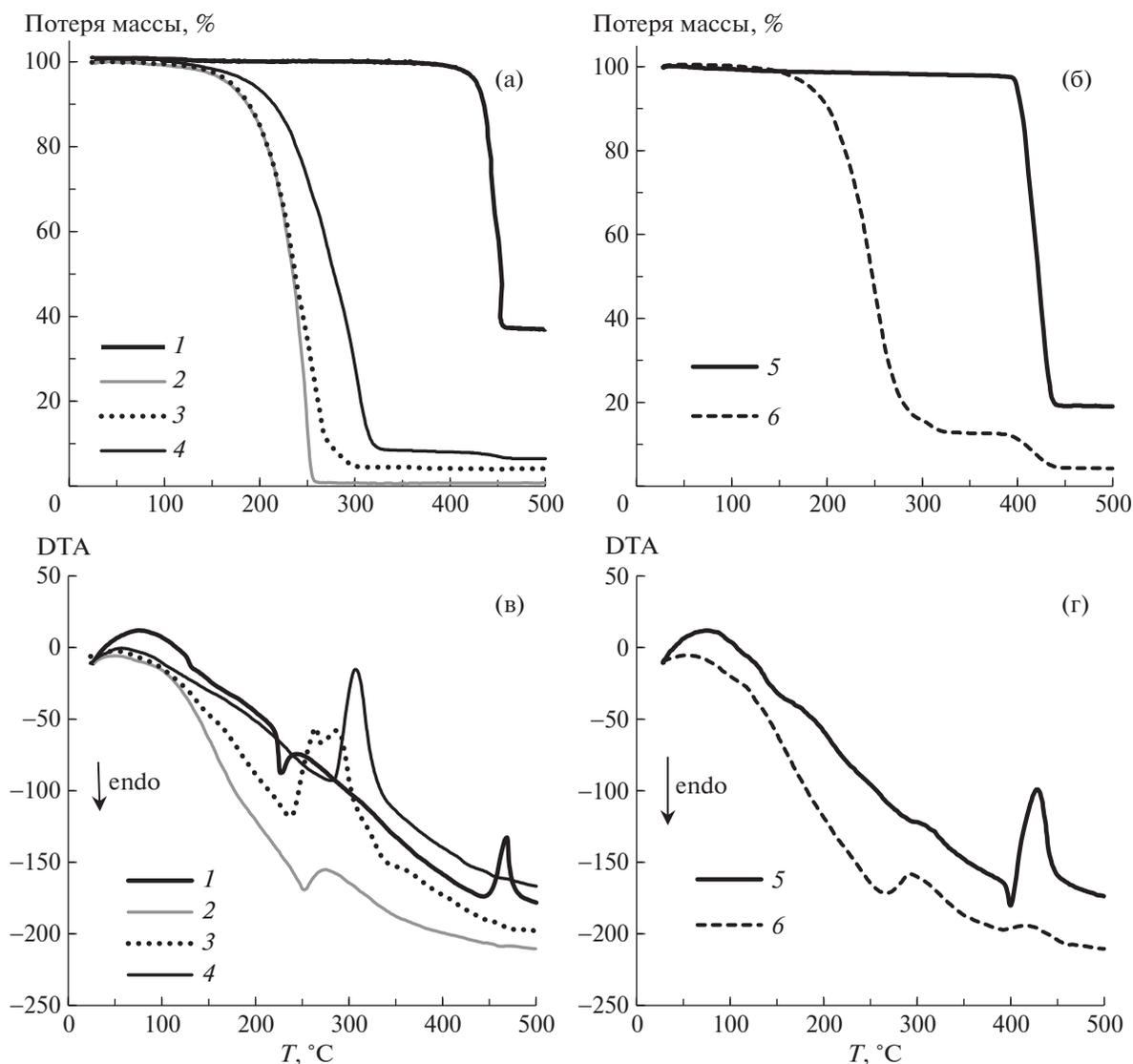


Рис. 1. Кривые потери массы (а, б) и тепловых эффектов (в, г); 1 – LiClO_4 (тв.), 2 – сульфолана, 3 – 1М раствора LiClO_4 в сульфолане, 4 – сольватного комплекса $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{СЛ}$, 5 – LiSO_3CF_3 (тв.), 6 – 1М раствора LiSO_3CF_3 в сульфолане.

ре. Скорость испарения “связанного” сульфолана из неподвижной фазы в процессе хроматографического анализа будет ниже, чем скорость испарения “свободного” сульфолана. Поэтому присутствие солей в исследуемых растворах и приводит к увеличению ширины тыльной области хроматографического пика.

Закономерности изменения ширины хроматографических пиков с увеличением концентрации соли в исследуемом растворе хорошо согласуются с результатами термогравиметрического анализа: на термограммах чистого сульфолана и сульфолановых растворов литиевых солей скорость изменения массы сульфолана при его испарении – различна (рис. 1а). Размывание сульфоланового пика не влияет на точность определения его пло-

щади и воспроизводимости результатов хроматографирования.

Сравнение методов определения содержания сульфолана показало, что и метод абсолютной калибровки, и метод сравнения со стандартным образцом дают аналогичные результаты, которые хорошо согласуются с расчетным составом исследуемой системы (табл. 2).

Содержание сульфолана в электролитных растворах, установленное методом газожидкостной хроматографии, совпадает с расчетным в пределах достигнутой точности хроматографического анализа (табл. 3).

ГЖХ-анализ полученных сольватных комплексов показал, что при синтезе сольватного комплекса перхлората лития с сульфоланом ме-

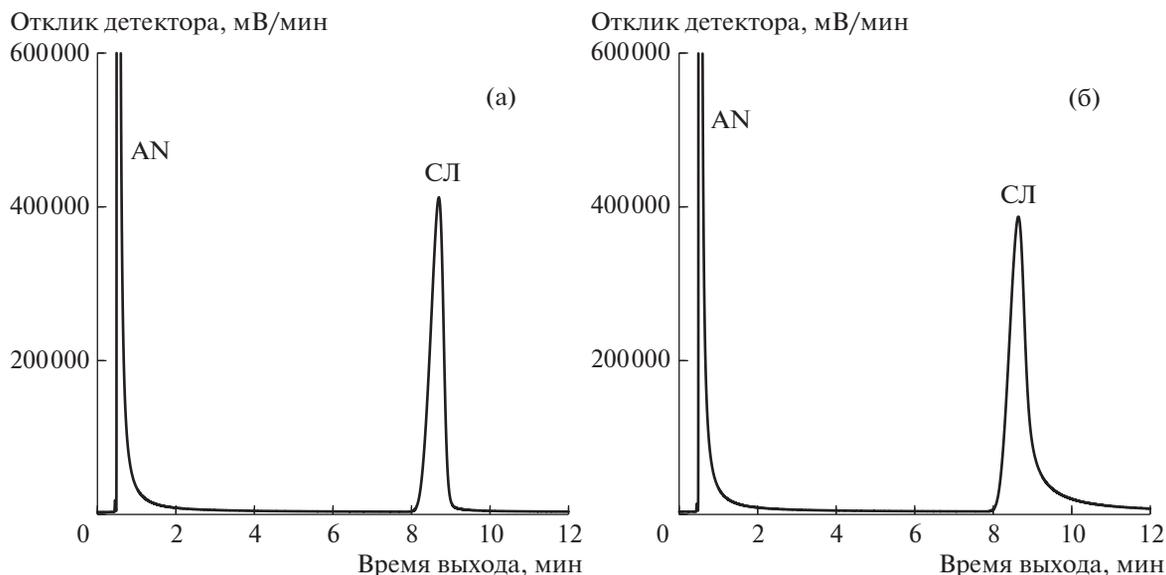


Рис. 2. Хроматограммы ацетонитрильных растворов сульфолана (а) ($C_{\text{СЛ}} = 10.3$ об. %) и сольватной ионной жидкости $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{СЛ}$ (б) ($C_{\text{СЛ}} = 15.79$ об. %).

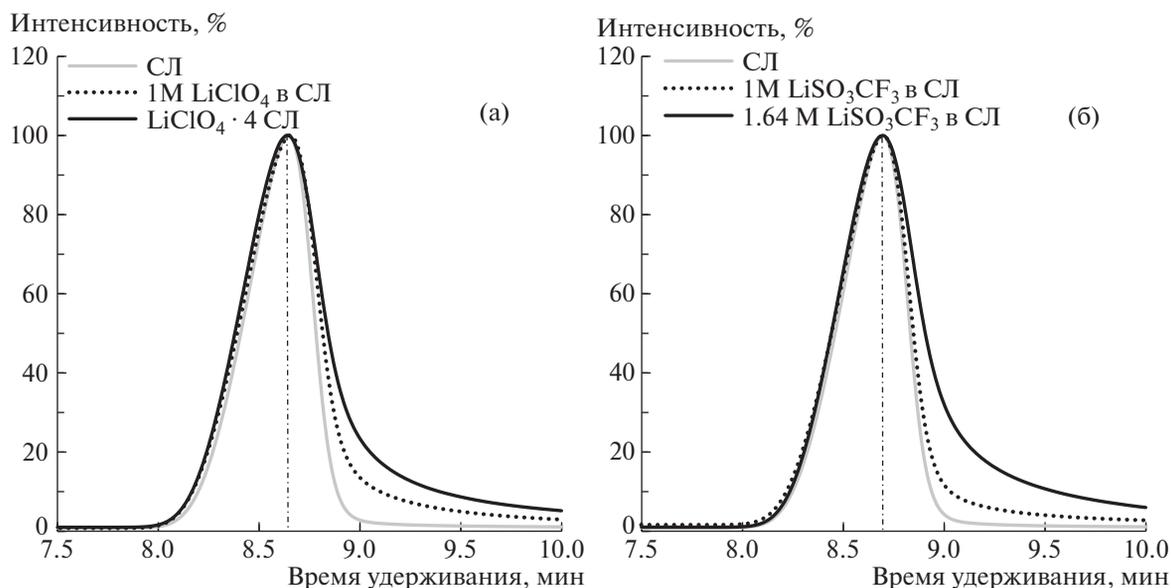


Рис. 3. Нормированные пики сульфолана на хроматограммах ацетонитрильных растворов сульфолана, 1М раствора LiClO_4 в сульфолане, сольватного комплекса $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{СЛ}$ (а) и сульфолановых растворов LiSO_3CF_3 (б).

тодом использования вспомогательного растворителя происходит частичное испарение основного электролитного растворителя (сульфолана) — содержание сульфолана в синтезированном сольватном комплексе ниже расчетного (табл. 3).

Таким образом, на примере растворов литиевых солей в сульфолане и сольватных комплексов литиевая соль — сульфолан показано, что газожидкостная хроматография служит удобным методом установления их состава. Присутствие ли-

тиевой соли в анализируемых растворах не влияет на время удерживания, но приводит к увеличению степени асимметрии хроматографического пика растворителя и проявлению эффекта “хвостования”. Присутствие соли в исследуемой системе также не снижает точности определения содержания растворителя. Ошибка определения содержания растворителя в растворах литиевых солей и сольватных комплексах методом ГЖХ не превышает 1%.

Таблица 1. Коэффициенты асимметрии (K_{as}) сульфоланового хроматографического пика при хроматографировании калибровочных и электролитных растворов (t_R – время удерживания СЛ, I и II – ширина пика на 10 и 50% высоты пика соответственно, мин)

Объект исследования	t_R , мин	I			II			N
		μ_{ϕ}	μ_T	K_{as}	μ_{ϕ}	μ_T	K_{as}	
Сульфолан (СЛ)	8.68	0.43	0.26	0.61	0.22	0.16	0.73	2893
LiClO ₄ в СЛ (C = 1.0 М)	8.67	0.49	0.37	0.74	0.24	0.16	0.66	2354
LiClO ₄ в СЛ (C = 1.99 М)	8.65	0.43	0.40	0.94	0.22	0.18	0.80	2585
LiClO ₄ · 4СЛ (СИЖ)	8.64	0.50	0.76	1.52	0.26	0.20	0.77	1956
LiSO ₃ CF ₃ в СЛ (C = 1.0 М)	8.69	0.48	0.34	0.71	0.26	0.15	0.58	2491
LiSO ₃ CF ₃ в СЛ (C = 1.64 М)	8.63	0.46	0.86	1.87	0.26	0.21	0.81	1869

Таблица 2. Результаты определения содержания сульфолана в сольватном комплексе LiClO₄ · 4СЛ, полученные методами ГЖХ-анализа (I – абсолютной калибровки, II – сравнения со стандартным образцом (СО))

Расчет		I			II				
$C_{СЛ}$, моль	$C_{СЛ}$, об. %	$S_{СЛ}$, В мин	$C_{СЛ}$, об. %	$C_{СЛ}$, моль	$C_{СО}$, об. %	$S_{СО}$, В мин	$S_{СЛ}$, В мин	$C_{СЛ}$, об. %	$C_{СЛ}$, моль
4.0	15.16	235.46	15.13	4.0	10.3	824.34	1213.7	15.16	4.0

Таблица 3. Расчетное и определенное методом ГЖХ-анализа содержание сульфолана ($C_{расч}$ и $C_{эксп}$) в растворах литиевых солей и сольватных комплексах, полученных различными методами (δ – относительная ошибка)

Соль	$C_{соли}$, М	$C_{расч}$, моль	$C_{расч}$, об. %	$S_{СЛ}$, В мин	$C_{эксп}$, моль	$C_{эксп}$, об. %	δ , %
LiClO ₄	1.0	9.9	14.82	228.53	9.1	14.70	0.8
LiClO ₄	2.0	4.8	11.48	177.81	4.7	11.42	0.5
LiClO ₄	2.4	4.0	15.16	235.46	4.0	15.13	0.2
LiClO ₄ *	2.4	4.0	15.79	241.68	3.7	15.53	–
LiSO ₃ CF ₃	1.64	5.6	14.65	228.03	5.6	14.66	0.03

* Сольватный комплекс получен методом использования вспомогательного растворителя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (совместный проект с Государственным фондом естественных наук Китая, NSFC), проект RSF–NSFC № 21–43–00006 “Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jow T.R., Xu K., Borodin O. et al. // New York: Springer Science + Business Media, 2014. V. 58. 476 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3>
- Xu K. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11503. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
- Chen S., Zheng J., Yu L. et al. // Joule. 2018. V. 2. P. 1548. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.05.002>
- Watanabe M., Dokko K., Ueno K. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018. V. 91. P. 1660. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180216>
- Yamada Y., Yamada A. // J. Chem. Lett. 2017. V. 46. P. 1056. <https://doi.org/10.1246/cl.170284>
- Nakanishi A., Ueno K., Watanabe D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 14229. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02625>
- Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 13121. <https://doi.org/10.1021/ja203983r>
- Yamada Y., Yamada A. // J. of The Electrochem. Society. 2015. V. 162. № 14. P. A2406. <https://doi.org/10.1149/2.0041514jes>

9. *Wu F., Zhou H., Bai Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 27. P. 15098.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b04477>
10. *Wang Y., Xing L., Li W. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2013. V. 4. P. 3992.
<https://doi.org/10.1021/jz401726p>
11. *Li C., Wang P., Li S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 30. P. 25744.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b05125>
12. *Alvarado J., Schroeder M.A., Zhang M. et al.* // J. Materials Today. 2018. V. 21. № 4. P. 341.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.005>
13. Количественный анализ хроматографическими методами / Пер. с англ. Под ред. Э.М. Кэц. М.: Мир, 1990. 336 с.
14. Экспериментальные методы химической кинетики. Гл. 7. Газожидкостная хроматография / Под ред. Н.М. Эмануэля и М.Г. Кузьмина. Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 326–381.
15. *Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А. и др.* Аналитическая хроматография. М.: Химия, 1993. 464 с.
16. *Айвазов Б.В.* Введение в хроматографию. М.: Высшая школа, 1983. 240 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 66.061.35

ЭКСТРАКЦИЯ ИТТРИЯ, ЛАНТАНА И ЕВРОПИЯ ФОСФИНОКСИДАМИ
ГЕКСИЛ-ОКТИЛОВОГО РЯДА© 2022 г. В. В. Туманов^{a,*}, П. А. Стороженко^a, К. Д. Магдеев^a, В. И. Ширяев^a^aГНЦ РФ АО “Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений”, Москва, Россия

*e-mail: neijivlad@mail.ru

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 15.11.2021 г.

Методом Гриньяра синтезированы образцы моно- и разнорадикальных фосфиноксидов гексил-октилового ряда и определен их состав. Из азотнокислых сред изучена экстракция иттрия, лантана и европия как индивидуально, так и при совместном присутствии. Получен ряд изменения экстракционных свойств алкилфосфиноксидов для индивидуальных редкоземельных металлов (РЗМ). Обнаружено, что наибольшая степень извлечения РЗМ достигается при концентрации азотной кислоты в водной фазе ~0.5 М. Определена степень извлечения индивидуальных РЗМ при данных условиях: 90–97 (для иттрия), 75–91 (для лантана) и 93–98% (для европия); при совместном присутствии соответственно 68–82, 45–62 и 80–88%. На основании полученных данных сделан вывод о возможности отделения РЗМ иттриевой подгруппы от цериевой, что может быть применено в технологии получения чистых РЗМ.

Ключевые слова: фосфиноксид, алкилфосфиноксид, РЗМ, жидкостная экстракция, азотная кислота

DOI: 10.31857/S0044453722060280

В настоящее время существует проблема острого дефицита редкоземельных металлов (РЗМ) на мировом рынке, а также монополия Китая в данной области. В связи с этим во многих странах активно ведутся исследования в области поиска методов выделения, концентрирования, переработки и получения чистых РЗМ. На данный момент одни из наиболее широко применяемых экстрагентов в данной области – фосфорорганические соединения (трибутилфосфат, фосфиноксиды, органофосфорные, фосфониевые, фосфомышленные кислоты и т.д.), используемые в промышленных экстракционных процессах.

Наиболее перспективными экстрагентами можно считать алкилфосфиноксиды, исследования которых снова становятся актуальными, и создание отечественного производства этих соединений приобретает всё большее значение. Один из возможных процессов получения фосфиноксидов – окисление триалкилфосфинов пероксидом водорода [1], однако данный способ нашел крайне ограниченное применение в промышленности по причине многостадийности, длительности процесса, низкой эффективностью (~57%). Известен также способ получения триалкилфосфиноксидов, основанный на гидрофосфорилировании олефина с последующим окисле-

нием триалкилфосфина пероксидом водорода [2]. Высокая пожаровзрывоопасность процесса, а также крайне высокая токсичность реакционной массы не позволили рассматривать его как промышленно осуществимый.

Кроме описанных выше, возможным промышленным способом получения алкилфосфиноксидов служит синтез по методу Гриньяра, позволяющий получать моно- [3] или разнорадикальные [4] алкильные группы при атоме фосфора. Данный способ и был выбран нами для получения образцов фосфиноксидов с целью изучения экстракции ими редкоземельных металлов.

Фосфиноксиды широко применяются в экстракционных процессах, однако их перечень крайне мал. В основном работы последних лет посвящены исследованиям экстракции металлов импортными коммерческими экстрагентами Суапех 921 (триоктилфосфиноксид), Суапех 923 (смесь разнорадикальных фосфиноксидов гексил-октилового ряда) и Суапех 925 (смесь R_3PO , $R_2R'PO$, RR'_2PO и R'_3PO , где $R = [CH_3(CH_2)_7]$, $R' = [CH_3(CH_2)_5]$) компании СУТЕС [5].

Был изучен процесс экстракции редкоземельных металлов с использованием Суапех 925 в нитратной среде [6]. Эффективность экстракции растет с увеличением атомного номера элемента, а

также четко прослеживается “тетрадный эффект”. Факторы разделения указывают на возможность использования данной смеси для отделения иттриевой подгруппы РЗМ от цериевой.

Исследовалась возможность экстракции церия (III), европия (III) и тулия (III) пикролоновой кислотой (НРА) с добавкой трибутилфосфиноксида (ТБФО, ТВРО) в хлороформе [7]. Обнаружен синергетический эффект при экстракции РЗМ при $pH < 2$. Данная экстракционная система показала высокую селективность по отношению к РЗМ в присутствии большинства моно-, ди-, три-, и четырехвалентных ионов металлов, за исключением $Zn(II)$ и $Zr(IV)$, которые совместно экстрагируются в органическую фазу (21.3 и 43.8% соответственно) [7].

Большое количество работ также посвящено экстракции различных металлов фосфиноксидами [8–17]. Однако все они представлены или однорадикальными (ТОФО, ТБФО) фосфиноксидами, или же непосредственно Суапех 923, в то время как в литературе практически нет информации о других экстракционных смесях на основе фосфиноксидов и отсутствуют данные о влиянии радикального состава на экстракцию компонентов.

Во многих работах указывается, что при экстракции алкилфосфиноксидами [18, 19] практически не экстрагируются примесные компоненты, такие как железо, алюминий, кальций, магний. Данный факт позволяет расценивать алкилфосфиноксиды как перспективные экстрагенты и синергики для переработки промышленных отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза алкилфосфиноксидов по методу Гриньяра использовали хлороксид фосфора ($POCl_3$) для синтеза (Марка А), магний порошок МГС-99 (ГОСТ 804-93), 1-хлороктан pure (Sigma-Aldrich), 1-хлоргексан pure (Sigma-Aldrich), тетрагидрофуран (ТГФ) “х.ч.”, диэтиловый эфир “х.ч.”.

Синтез алкилфосфиноксидов проводили следующим образом. В четырехгорлую колбу объемом 2 л, снабженную холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой засыпали заданное количество магния и заливали до покрытия слоя магния смесью ТГФ – толуол. Затравливали реакцию одним кристалликом йода и 4.5 мл 1,2-дибромэтана. После затравки реакции прикапывали смесь (RX – хлористый октан, хлористый *n*-гексан или их смесь в требуемых соотношениях, ТГФ, толуол (ТГФ/RX = 1.5)).

Толуолом смесь доводили до 2 л (чтобы концентрация магнийорганического соединения в растворе составляла ~2 моль/л). Перед прикапы-

ванием $POCl_3$ реакционную смесь охлаждали до 18–20°C. После введения $POCl_3$ смесь выдерживали не менее 1 ч. Контроль прохождения реакции осуществляли по температуре. Падение температуры свидетельствовало о том, что реакция образования магнийорганического соединения прошла.

Анализ состава полученных моно- и смесей разнорадикальных фосфиноксидов проводили методом ГЖХ на хроматографе “Кристалл 2000” на колонках из нержавеющей стали длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, наполненных 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0.25–0.315 мм). Газ-носитель – гелий, детектор – катарометр.

В ходе исследований экстракции использовали азотную кислоту (HNO_3) марки “ос.ч.” 18–4 (ГОСТ 11125-84), нефрас С2 80/120 (высший сорт) (ГОСТ 443-76), оксид иттрия (Y_2O_3) Sigma-Aldrich 99.99%, оксид лантана (La_2O_3) Sigma-Aldrich 99.99%, оксид европия (Eu_2O_3) Sigma-Aldrich 99.99%. Для экстракции индивидуальных РЗМ использовали их азотнокислые растворы с $C(РЗМ) = 10^{-4}$ М и раствор экстрагента в нефрасе $C(экстрагента) = 0.5$ М. Для экстракции суммы РЗМ использовали азотнокислые растворы с $C(РЗМ) = 10^{-3}$ М каждого и раствор экстрагента в нефрасе $C(экстрагента) = 0.25$ М.

Процесс экстракции проводили следующим образом. Эквивалентные количества водной и органической фаз контактировали до установления равновесия в системе (5 мин). Содержание РЗМ в растворе до и после экстракции определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ICP-MSAgilent 7900. Количество РЗМ в органической фазе рассчитывали дифференциальным методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез алкилфосфиноксидов

В ходе процесса периодического синтеза были получены требуемые образцы фосфиноксидов. Название образцов и основные соотношения приведены в табл. 1.

Полученные образцы фосфиноксидов (кроме индивидуальных тригексил- и триоктилфосфиноксидов) представляют собой смеси всех четырех фосфиноксидов в разном соотношении, как и Суапех 923, аналог которого – ГОФО. Состав образцов приведен в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что данным методом можно получать индивидуальные монарадикальные фосфиноксиды, а также смеси фосфиноксидов гексил-октилового ряда с заданным соотношением.

Таблица 1. Характеристики синтезированных образцов (α – соотношение радикалов n -Hex/ n -Oct)

Образец	α	Основной продукт в смеси
1. ТГФО	1 : 0	тригексилфосфиноксид ТГФО (Hex ₃ PO)
2. ДГОФО	2 : 1	дигексил-октилфосфиноксид ДГОФО (Hex ₂ OctPO)
3. ГОФО	1 : 1	дигексил-октилфосфиноксид ДГОФО (Hex ₂ OctPO) гексилдиоктилфосфиноксид ГДОФО (HexOct ₂ PO)
4. ГДОФО	1 : 2	гексилдиоктилфосфиноксид ГДОФО (HexOct ₂ PO)
5. ТОФО	0 : 1	триоктилфосфиноксид ТОФО (Oct ₃ PO)

*Экстракция индивидуальных иттрия,
лантана и европия*

В ходе работы нами были получены данные по экстракции индивидуальных иттрия, лантана и европия. Изотермы экстракции приведены на рис. 1–5.

Алкилфосфиноксиды представляют собой типичные сольватные экстрагенты. Данный факт подтверждается тем, что с увеличением концентрации азотной кислоты в водной фазе происходит резкое снижение экстракционной способности.

Как видно из изотерм экстракции, наилучшие коэффициенты распределения (а также эффективность экстракции) достигаются при начальной концентрации азотной кислоты 0.5 М в водной фазе. Коэффициенты распределения и эффективности экстракции при концентрации азотной кислоты 0.5 М приведены в табл. 3. На основании полученных данных построен следующий ряд эффективности экстракции для индивидуальных РЗМ: ДГОФО < ГОФО < ГДОФО < ТОФО < ТГФО.

Видно, что монаорадикальные фосфиноксиды обладают более выраженными экстракционными свойствами. Данный факт можно объяснить отсутствием конкурирующих реакций между компонентами органической фазы, а также более прочными комплексами между экстрагентом, азотной кислотой и металлом вследствие пространственной доступности фосфорильной группы Р=О монаорадикальных фосфиноксидов гексил-октилового ряда; кроме того, равномерное распределение энергии фосфорильной группы способствует образованию более прочных и стабильных комплексов.

*Экстракция иттрия, лантана и европия
при совместном присутствии*

Были проведены эксперименты по экстракции иттрия, лантана и европия при их совместном присутствии в растворе. Концентрация экстрагента в органической фазе была снижена до 0.25 М, концентрация РЗМ увеличена на порядок (0.003 М суммы или 0.001 М каждого) для изучения возможности работы с более концентрированными растворами, концентрации кислоты составляли 0.5, 1.0 и 2.0 М, что было выбрано рабочим диапазоном для алкилфосфиноксидов из предыдущих экспериментов. Результаты приведены в табл. 4.

При экстракции иттрия, лантана и европия наблюдается изменение ряда эффективности экстрагентов в отношении иттриевой подгруппы РЗМ в следующем порядке: ТОФО > ГОФО > ТГФО > ГДОФО > ДГОФО. Данный факт может быть объяснен изменением формирования в органической фазе разных по прочности комплексов между фосфиноксидами и редкоземельными металлами. Образец ГОФО, благодаря наличию в составе всех описанных выше фосфиноксидов, предположительно образует устойчивые комплексы со всеми РЗМ, но при этом снижается селективность в отношении среднетяжелой подгруппы. Наибольшие факторы разделения и селективность проявляют ТГФО и ТОФО. Это

Таблица 2. Средний состав (мас. %) синтезированных образцов экстракционных смесей фосфиноксидов

Образец	(Hex) ₃ PO	(Hex) ₂ (Oct)PO	(Hex)(Oct) ₂ PO	(Oct) ₃ PO	M_{cp} , г/моль
ТГФО	96.6	–	–	–	302.50
ДГОФО	27.3	38.2	21.2	5.4	331.96
ГОФО	10.8	33.0	33.9	11.6	345.10
ГДОФО	2.9	17.8	38.6	28.6	360.22
ТОФО	–	–	–	89.3	386.64
Суанех 923 [65]	8.5	30.4	37.4	16.1	354.16

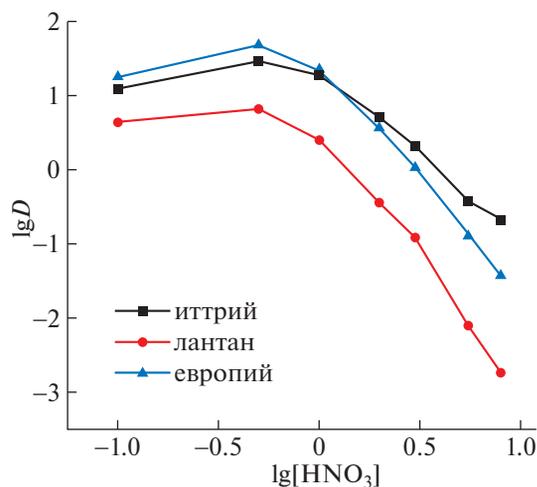


Рис. 1. Изотермы экстракции иттрия, лантана и европия ТГФО 0.5 М в нефрасе; $C(\text{РЗМ(кажд.)}) = 10^{-4}$ М.

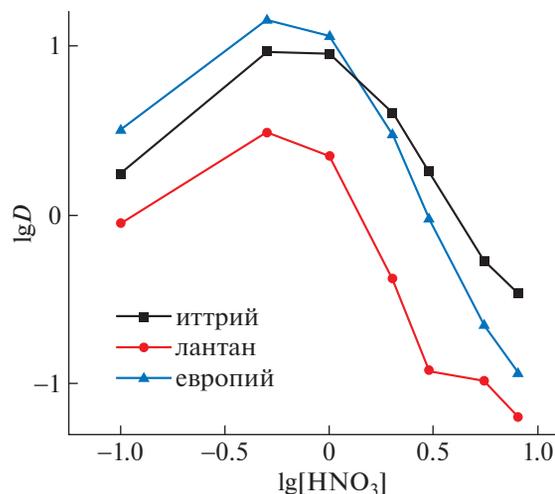


Рис. 2. Изотермы экстракции иттрия, лантана и европия ДГФО 0.5 М в нефрасе; $C(\text{РЗМ(кажд.)}) = 10^{-4}$ М.

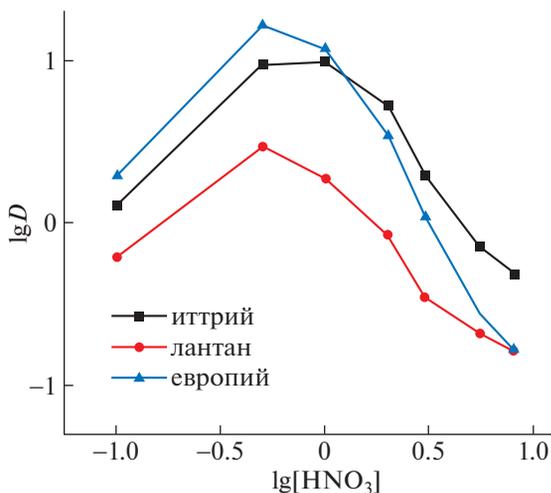


Рис. 3. Изотермы экстракции иттрия, лантана и европия ГОФО 0.5 М в нефрасе; $C(\text{РЗМ(кажд.)}) = 10^{-4}$ М.

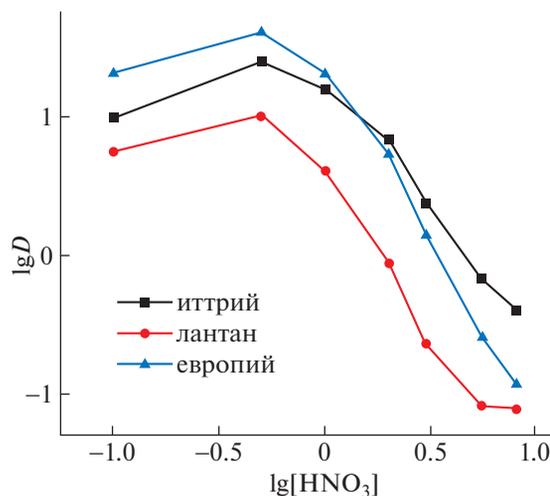


Рис. 4. Изотермы экстракции иттрия, лантана и европия ГДОФО 0.5 М в нефрасе; $C(\text{РЗМ(кажд.)}) = 10^{-4}$ М.

обусловлено симметричностью молекул индивидуальных фосфиноксидов, что было отмечено выше, и является положительным фактором при

Таблица 3. Коэффициенты распределения (D_i) и эффективность экстракции (E_i , %) при экстракции иттрия, лантана и европия

Образец	D_Y	D_{La}	D_{Eu}	E_Y	E_{La}	E_{Eu}
ТГФО	29.13	6.61	47.74	96.68	86.87	97.95
ДГФО	9.20	3.06	14.17	90.20	75.38	93.41
ГОФО	9.49	2.95	16.51	90.46	74.70	94.29
ГДОФО	25.10	10.29	41.06	96.17	91.14	97.62
ТОФО	28.10	9.07	41.88	96.56	90.07	97.67

Примечание: $C(\text{HNO}_3) = 0.5\text{ М}$, $C(\text{экстрагента}) = 0.5\text{ М}$ в нефрасе, $C(\text{РЗМ(кажд.)}) = 10^{-4}\text{ М}$.

экстракции по сольватному механизму индивидуальных элементов, с которыми проявляют большее сродство.

Полученные данные указывают на то, что уже при концентрации азотной кислоты 1.0 М в равновесной водной фазе происходит резкое снижение экстракции лантана, что в свою очередь указывает на возможность отделения цериевой подгруппы РЗМ от иттриевой, при незначительном снижении экстракции последней. Указанный факт подтверждается данными табл. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лабораторным путем получены моно- и много-радикальные алкилфосфиноксиды гексил-октилового ряда. Показано, что синтез алкилфосфи-

Таблица 4. Коэффициенты распределения (D_i), факторы разделения (SF) и эффективность экстракции (E_i , %) при экстракции иттрия, лантана и европия при совместном присутствии

Образец	HNO ₃ , М	D_Y	D_{La}	D_{Eu}	SF _(Eu/La)	SF _(Y/La)	SF _(Eu/Y)	E_Y	E_{La}	E_{Eu}
ТГФО	0.5	3.65	0.87	6.68	7.66	4.18	1.83	79	47	87
	1.0	1.69	0.18	2.26	12.60	9.42	1.34	63	15	70
	2.0	0.57	0.01	0.44	41.20	53.69	1.30	37	1	31
ДГОФО	0.5	2.14	0.80	3.82	4.76	2.67	1.78	68	45	80
	1.0	1.58	0.34	1.94	5.66	4.61	1.23	61	26	66
	2.0	0.76	0.13	0.52	3.93	5.79	0.68	43	12	34
ГОФО	0.5	4.40	1.49	6.89	4.63	2.95	1.57	82	60	88
	1.0	2.36	0.46	2.73	5.95	5.14	1.16	70	31	73
	2.0	0.98	0.14	0.69	4.95	7.10	1.43	50	12	41
ГДОФО	0.5	4.00	1.62	7.00	4.33	2.48	1.75	80	62	88
	1.0	2.25	0.56	2.82	5.07	4.06	1.25	70	36	74
	2.0	1.00	0.18	0.74	4.13	5.60	0.74	50	15	43
ТОФО	0.5	4.32	1.01	5.69	5.62	4.27	1.32	82	50	85
	1.0	1.78	0.22	1.82	8.36	8.18	1.02	64	18	65
	2.0	0.56	10 ⁻³	0.35	249.38	392.89	1.58	36	0.14	26

Примечание: C (экстрагента) = 0.25 М в нефрасе, C (РЗМ(кажд.)) = 10⁻³ М.

ноксидов магнийорганическим способом позволяет получать требуемые соединения с высокой степенью эффективности при снижении, как стоимости процесса, так и опасности для людей и окружающей среды. В ходе исследования получены не только изотермы экстракции индивидуальных иттрия, лантана и европия, на и данные по экстракции при их совместном присутствии, определены их факторы разделения для каждой

экстракционной системы, в том числе и для неисследованных ранее ДГОФО, ГДОФО и ГОФО. Установлена зависимость увеличения экстракционных свойств экстрагентов в ряду ТОФО > ТГФО > ГОФО > ГДОФО > ДГОФО. Наилучшими экстракционными свойствами в условиях экспериментов обладают монорадикальные ГОФО и ТОФО. Обнаружено, что в первую очередь в значительной степени экстрагируются иттрий и европий.

Найдено, что фосфинкосиды могут быть использованы как для получения черновых концентратов РЗМ, так и для выделения среднетяжелой подгруппы РЗМ.

На основании изложенного можно предположить, что получение фосфиноксидов магнийорганическим способом может обеспечить промышленность отечественными недорогими и перспективными экстрагентами для селективного извлечения ценных компонентов при переработке РЗМ, ценных редкометалльных отходов и в циклах переработки отработанного ядерного топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фещенко Н.Г., Иродионова Л.Ф., Король О.И. и др.* // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. № 4. С. 773.
2. *Rickelton W.A., Robertson A.J.* Process for Solvent Extraction Using Phosphine Oxide Mixtures. US4909939A USA // 1990. Int. Cl. B01D 11/04.

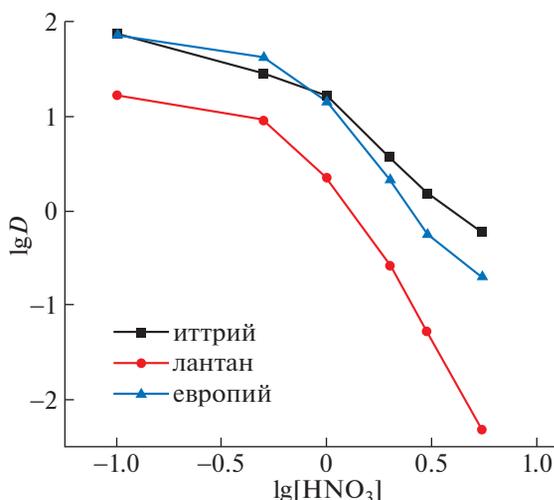
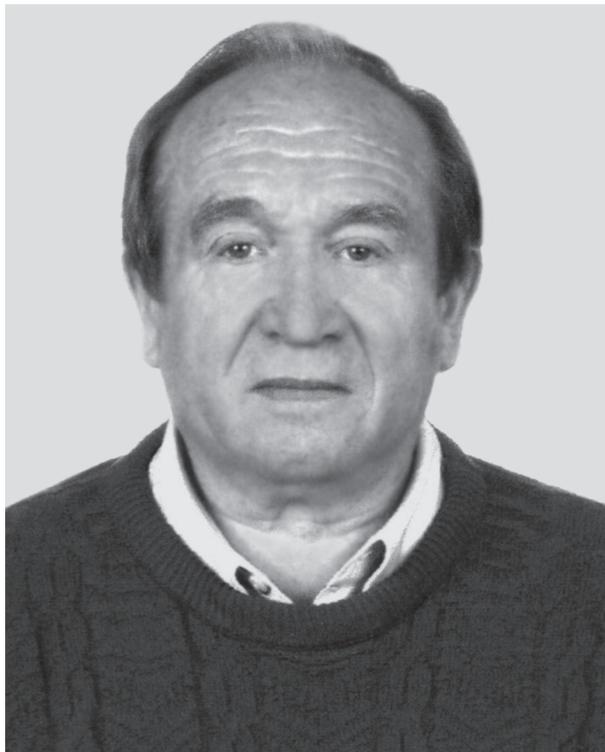


Рис. 5. Изотермы экстракции иттрия, лантана и европия ТОФО 0.5 М в нефрасе; C (РЗМ(кажд.)) = 10⁻⁴ М.

3. *Etienne R. De G., Jean-Claude M.* Process for the Preparation of Phosphine Oxides and Sulphides. GB1376028A United Kingdom // 1972. Int. Cl. C07F9/5345.
4. Жукова Н.Г., Сокальская Л.И., Пастухова И.В. и др. Способ получения окисей третичных фосфинов. RU2032691 Российская Федерация // 1995. МПК C07F9/53.
5. *Dziwinski E., Szymanowski J.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1998. V. 16. № 6. P. 1515. <https://doi.org/10.1080/07366299808934592>
6. *Li W., Wang X., Zhang H. et al.* // J. Chem. Technology & Biotechnology. 2007. V. 82. № 4. P. 376. <https://doi.org/10.1002/jctb.1680>
7. *Ali A.* // Radiochim. Acta. 2004. V. 92. № 12. P. 925. <https://doi.org/10.1524/ract.92.12.925.55102>
8. *Gupta B., Malik P., Deep A.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2003. V. 21. № 2. P. 239. <https://doi.org/10.1081/SEI-120018948>
9. *Padhan E., Sarangi K.* // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2017. V. 128. № 3. P. 168. <https://doi.org/10.1080/03719553.2017.1381815>
10. *Kulyako Y., Malikov D., Trofimov T. et al.* // J. Nuclear Science and Technology. 2002. V. 39. Sup 3. P. 302. <https://doi.org/10.1080/00223131.2002.10875468>
11. *Fleitlikh I.Y., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K. et al.* // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 585. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.004>
12. *Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K. et al.* // Separation Science and Technology. 2017. V. 59. № 5. P. 1521. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1291682>
13. *Shafer J.C., Sulakova J., Ogden M.D. et al.* // Separation and Purification Technology. 2018. V. 202. P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.029>
14. Аунг П.П., Веселова О.А., Трошкина И.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. № 8. P. 28. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5646>
15. *Haghighi H.K., Irannajad M., Fortuny A. et al.* // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.006>
16. *Alguacil F.J., Alonso M., Lopez F.A. et al.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2012. V. 30. № 1. P. 54. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.609369>
17. *Kašpárek F., Trávnicek Z., Posolda M. et al.* // J. Coord. Chem. 1998. V. 44. № 1–2. P. 61. <https://doi.org/10.1080/00958979808022880>
18. *Tunsu C., Ekberg C., Foreman M. et al.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2014. V. 32, № 6. P. 650. <https://doi.org/10.1080/07366299.2014.925297>
19. *Fulford G.D., Lever G., Sato T.* Recovery of Rare Earth Elements from Bayer Process Red Mud. US5030424A USA / 1991. Int. Cl. C01F 17/0/

ПАМЯТИ НИКОЛАЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА БУЛЬЕНКОВА (16.10.1933–10.10.2021)

DOI: 10.31857/S004445372206005X



10 октября 2021 г. скончался доктор химических наук Николай Александрович Бульенков.

Н.А. Бульенков родился 16 октября 1933 г. в селе Троицкое Медынского района Смоленской области. Семья его вскоре переехала в Москву. В 1951 г. после окончания средней школы он поступил в Московский институт стали им. И.В. Сталина (в настоящее время НИТУ МИСиС). Окончив институт в 1957 г. и проработав два года в ГИРЕДМЕТе, Н.А. Бульенков поступил в аспирантуру в МИТХТ. После защиты кандидатской диссертации он три года проработал в ИРЕА, затем до 1977 г. в МИТХТ, где в 1972 г. успешно защитил докторскую диссертацию. Далее была работа в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана АН СССР, Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов АН СССР, ВПО “Союзкварцсамоцветы” Министерства геологии СССР и, наконец, начиная с 1989 г., более 30 лет в Институте

физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Для Н.А. Бульенкова была характерна безграничная любовь к научному поиску, смелость и оригинальность идей, видение актуальных фундаментальных проблем.

Научная деятельность Николая Александровича была посвящена изучению структурных механизмов физико-химических процессов. Сначала это был анализ различных процессов, протекающих в кристаллических веществах. К этому этапу относятся, в том числе, и некоторые работы Н.А. Бульенкова, выполненные в сотрудничестве с ИФХ АН СССР (в настоящее время ИФХЭ РАН) в 1980-х годах. Так, участвуя в работах по получению текстурированных слоев алмаза, проводимых в ИФХ АН СССР, он описал стадии роста и соответствующие изменения морфологии текстуры в тонких пленках алмаза, выращенных из газовой фазы. В то же время совместно с М.С. Цирлиным были изучены реакции в покрытиях из дисилицида и боросилицида молибдена на молибдене, защищающие его от высокотемпературного окисления.

Талант Н.А. Бульенкова как кристаллографа наиболее ярко раскрылся в дальнейших работах, когда он перешел к моделированию структур и изучению механизмов процессов в твердых телах аперриодического строения.

К концу XX века наметился переход от изучения равновесных кристаллических материалов, для которых имеются экспериментальные дифракционные и теоретические методы, адекватные их периодическому строению, к изучению неравновесных гетерогенных материалов аперриодического строения. Николай Александрович пришел к пониманию того, что моделирование аперриодических структур с учетом геометрических параметров связей между атомами и других известных данных и определение критериев достоверности полученных структур становятся наиболее актуальными задачами, так как моделирование — чуть ли не единственный способ определения трехмерных структур неравновесных и гетерогенных системных объектов с аперриодическим, но локально упорядоченным строением.

В свою очередь, моделирование кооперативных перестроек этих структур может позволить понять механизмы процессов самоорганизации, формообразования и функционирования рассматриваемых материалов. Кроме того, структурное моделирование необходимо также для создания новых неравновесных, но стабильных материалов, не получающихся традиционными методами достижения фазового равновесия. В этом проявляется междисциплинарный подход, когда структурными методами решаются задачи физической химии, биологии и т.д.

Н.А. Бульенков предложил новый подход для понимания механизма самоорганизации кристаллических и некристаллических структур на атомно-молекулярном уровне. Этот подход основан на рассмотрении геометрических возможностей образования структур, которые, в свою очередь, связаны с энергетикой межатомного взаимодействия. Для реализации этого подхода Н.А. Бульенков ввел понятие “модуль”.

Кристаллические модули – выделяемые в существующих кристаллических структурах трехмерные замкнутые петли связей – удовлетворяют условию связанности при требуемых значениях стереохимических параметров связей, обеспечивающих минимум свободной энергии. Преобразование кристаллических модулей путем введения в них сдвига, дисклинаций или диспираций позволяет получить некристаллические модули – трехмерные замкнутые петли связей, трансляциями которых нельзя получить кристалл, но в которых стереохимические параметры отличаются от исходных только в пределах упругой деформации. Понятие “модуль” позволило понять суть процесса самоорганизации любых, кристаллических и некристаллических стабильных структур, который состоит в последовательном завершении двумерных, а затем и образованных ими трехмерных замкнутых модульных петель.

Это получило отражение в предложенном Н.А. Бульенковым методе модульного дизайна структур, который состоит в получении новых структур путем прибавления модулей (кристаллических или некристаллических) рассматриваемого вещества, примыкающих к уже образованной части структуры. Применение модульного дизайна позволило создать модели разных типов структур, включенных в поля охвата обобщенной кристаллографии: кристаллов, аперiodических типологий твердого тела неживой природы (кластеров, квазикристаллов, аморфных тел, полимеров, супрамолекулярных структур и т.д.), аперiodических математических объектов (фракталов, мозаик Пенроуза и т.д.), спиралей, а также параметрических структур воды. Эти структуры воды соразмерны биомолекулам, кристаллам биомолекул, вирусам и другим молекулярным и надмолекулярным биосистемам; они могут объединяться друг с другом и образовывать иерархические структуры, так как являются приближениями различного уровня к фрактальным структурам.

Последнее позволило Николаю Александровичу предложить и структурно обосновать смелую и оригинальную идею о том, что подобные водные структуры лежат в основе самоорганизации биосистем, так как являются общей системообразующей структурной составляющей биосистем, которая по соразмерности с собой подбирает другие структурные составляющие.

Н.А. Бульенков – автор более 100 научных работ, 17 авторских свидетельств. Под его руководством были подготовлены и успешно защищены несколько кандидатских и одна докторская диссертация.

Николай Александрович был стойким и мужественным в испытаниях, незаменимым старшим товарищем, верным и надежным другом.