

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 41, номер 7, 2022

---

---

## Строение химических соединений, квантовая химия, спектроскопия

Спицына Н.Г., Ованесян Н.С., Благов М.А.,

Сравнительное исследование нитрата и йодида переменного по спине катиона железа(III) с координационным узлом  $N_4O_2$  методом мессбауэровской спектроскопии

3

---

## Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Агроскин В.Я., Бравый Б.Г., Васильев Г.К., Гурьев В.И., Каштанов С.А.,  
Макаров Е.Ф., Сотниченко С.А., Чернышев Ю.А.

Влияние кварца на хранение фтороводородных смесей

11

Москаленко И.В., Тихонов И.В.

Кинетический изотопный H/D-эффект растворителя при окислении метиллинолеата в мицеллах Triton X-100

18

Заиков Г.Е., Арцис М.И., Андреев Д.С., Игнатов А.В.

Селективность комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид–протонодонор из фракции  $C_4$  при иницировании реакции олигомеризации изобутилена

23

Корсунский Б.Л., Захаров В.В., Ларикова Т.С., Зюзин И.Н.,  
Чуканов Н.В., Неделько В.В.

Термическое разложение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразола

32

---

## Горение, взрыв и ударные волны

Кочетов Н.А.

Влияние содержания магния и механической активации на горение в системе  $Ni + Al + Mg$

39

---

## Химическая физика экологических процессов

Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Ковалева Н.Ю., Сахарова Н.А.,  
Шаповалова О.В., Рошин А.В.

Пространственно-временные профили концентраций загрязняющих веществ при электрокинетической очистке грунта

47

Саратовских Е.А., Авдеева Л.В., Щербакова В.А., Яруллин Р.Н.

Окисление нитрованной целлюлозы микробным сообществом активного ила

57

---

## Химическая физика полимерных материалов

Ливанова Н.М., Хазова В.А., Правада Е.С., Андриясян Ю.О., Попов А.А.

Топология, микро- и надмолекулярная структура этиленпропилендиеновых эластомеров и особенности их совмещения с бутадиен-нитрильными каучуками

67

---

## **Химическая физика наноматериалов**

**Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Озерин С.А.,  
Руденко Е.И., Гришин М.В., Шуб Б.Р.**

Моделирование адсорбции водорода на наночастице меди, нанесенной  
на подложку графита с различными дефектами

76

**Захаров Н.С., Попова А.Н., Захаров Ю.А., Пугачёв В.М., Руссаков Д.М.**

Изучение некоторых особенностей биметаллических наночастиц методом  
просвечивающей электронной микроскопии

84

---

---

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРАТА И ЙОДИДА  
ПЕРЕМЕННОГО ПО СПИНУ КАТИОНА ЖЕЛЕЗА(III)  
С КООРДИНАЦИОННЫМ УЗЛОМ N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> МЕТОДОМ  
МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ© 2022 г. Н. Г. Спицына<sup>1\*</sup>, Н. С. Ованесян<sup>1</sup>, М. А. Благов<sup>1, 2</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: spitsina@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.10.2021;

после доработки 17.12.2021;

принята в печать 20.12.2021

Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах <sup>57</sup>Fe исследовано спиновое состояние магнитного центра для переменного по спину катиона с нитрат и йодид-анионами: [Fe<sup>III</sup>(3-ОМе-Sal<sub>2</sub>триен)]NO<sub>3</sub> · Н<sub>2</sub>O (I) и [Fe<sup>III</sup>(3-ОМе-Sal<sub>2</sub>триен)]I (II), где (3-ОМе-Sal<sub>2</sub>триен – продукт конденсации триэтилентетрамина с 3-метокси-салицилальдегидом) в интервалах температур 5–305 и 85–296 К соответственно. Показано, что для обоих комплексов в спектрах проявляется только один низкоспиновый ( $S = 1/2$ ) дублет от ионов железа(III), несмотря на существенные различия (до ~10%) в длинах связей железо(III)–лиганд координационного октаэдра N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> соли II по сравнению с I, согласно данным рентгеноструктурного анализа при 293 К. Для обоих соединений установлены температуры Дебая  $\Theta = 157$  и 153 К соответственно.

*Ключевые слова:* спиновый переход, железо(III), координационное N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-основание Шиффа, мессбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S0207401X22070159

## ВВЕДЕНИЕ

Комплексы переходных металлов, имеющие электронную конфигурацию  $d^4-d^7$ , способны проявлять обратимый спиновый переход между низкоспиновым и высокоспиновым состояниями под действием внешних факторов, таких как давление, температура, облучение светом определенной длины волны (LIESST-эффект) и т.д. Переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние сопровождается увеличением магнитного момента и длин координационных связей металл – лиганд магнитного центра комплексов [1]. Возможность существования двух спиновых состояний делает такие соединения привлекательными для современной электронной техники, в развитии которой стремятся к миниатюризации электрических, механических и оптических компонентов. Разрабатываемые магнитоактивные материалы открывают большие горизонты их применения: дисплеи, твердотельные датчики температуры и давления, молекулярные переключатели, устройства памяти. При этом устройства на основе таких материалов работают быстрее и становятся компактнее [2–8]. Комплексы железа(III) с основаниями Шиф-

фа saltrien-типа (saltrien – продукт конденсации триэтилентетрамина и производных салицилальдегида) хорошо зарекомендовали себя в качестве спин-переменных соединений. Впервые спиновый переход ( $S = 1/2 \leftrightarrow S = 5/2$ ) при температурах, близких к комнатным, с использованием данных соединений был продемонстрирован в растворе и кристаллическом состоянии в 1976 г. С тех пор данный класс соединений стал идеальным объектом для изучения спинового перехода [8]. Однако известно, что важную роль в существовании спинового перехода у катионных комплексов железа(III) saltrien-типа играет его кристаллическое окружение: природа аниона и молекул растворителя. Существующие общие тенденции по влиянию заместителя во фрагменте салицилальдегида на стабилизацию высокоспинового ( $S = 5/2$ ) или низкоспинового ( $S = 1/2$ ) состояний в растворе могут сильно расходиться с ожидаемым результатом для кристаллического состояния. Поскольку помимо электронного эффекта заместителя в твердом теле присутствуют еще дополнительные взаимодействия (укороченные контакты), которые, как отмечалось ранее, оказывают немаловажное воздействие на реализацию спиново-

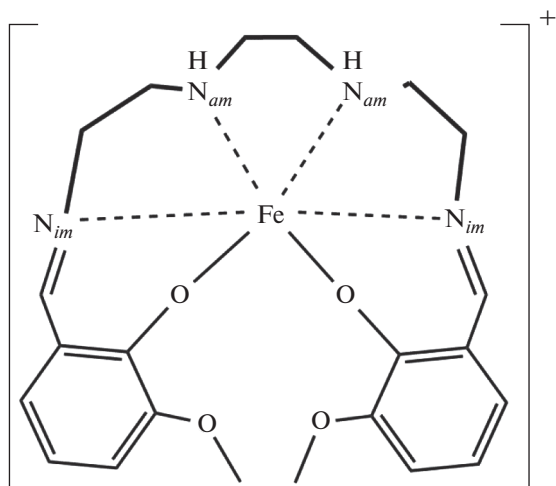


Рис. 1. Схематическое изображение катиона  $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ .

го перехода. Например, для рассматриваемого катиона  $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$  в соединении  $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  магнитный момент в твердом теле при 295 К равен  $2.45\mu_B$ , что отвечает 17% высокоспиновой фракции, тогда как в растворе ацетонитрила при 307 К магнитный момент равен  $5.63\mu_B$ , что отвечает 93% высокоспиновой фракции [9].

Объектом нашего исследования был катион  $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$  с заместителем  $-\text{OMe}$  в 3-ем положении салицилальдегидного фрагмента с нитрат- и йодид-анионами (рис. 1). Ожидалось, что донорный эффект заместителя в лиганде катиона будет способствовать сдвигу температуры спинового полуперехода ( $T_{1/2}$ ) в область низких температур благодаря увеличению  $d-\pi$ -связывания фенокси-фрагментов лиганда с ионом железа и, как следствие, дестабилизации  $t_{2g}^*$  орбиталей железа, что приводит к уменьшению параметра октаэдрического расщепления  $d$ -орбиталей железа(III). Поскольку метод мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  является одним из самых чувствительных и информативных методов для магнитных исследований соединений железа, он и был нами использован для детального изучения магнитного состояния ионов железа в соединениях  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{I}$  (II) с необычной магнетоструктурной корреляцией последнего. А именно, как было установлено в работе [10], согласно измерениям магнитной восприимчивости методом СКВИД-магнитометрии и ЭПР-исследованиям катион в соединении II имеет низкоспиновое состояние во всем температурном диапазоне измерений от 2 до 300 К, тогда как согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА) удли-

ненные связи железо–лиганд, величина угла между фенокси-плоскостями, содержащими фенокси-группы, больше  $90^\circ$  (в одну плоскость входит шесть атомов фрагмента бензольного кольца и один атом фенокси-группы) и тип конформера катиона  $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$  [11, 12] в совокупности указывают на высокоспиновое состояние. Таким образом, для соли II наблюдается отход от существующих статистических данных магнето-структурных корреляций, в то время как для комплекса I – полное соответствие между магнитными и структурными параметрами. В связи с этим соль I была использована нами в качестве основы для сравнения мессбауэровских параметров комплекса II.

Выяснение общих тенденций магнетоструктурных корреляций для данного класса соединений с переменными по спину катионами железа(III) saltrien-типа, может быть весьма полезным для развития общих подходов к их дальнейшему применению в качестве компонентов современных электронных устройств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза были использованы коммерческие растворители без дополнительной очистки. Реактивы 3-метоксисалицилальдегид, триэтиленотетрамин (Sigma-Aldrich),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOCH}_3$  (Fluka) были приобретены из коммерческих источников и использовались без дополнительной очистки.

### Синтез соединения I

Соединение I было синтезировано согласно ранее описанной в работе [9] методике. Раствор триэтиленотетрамина (10 ммоль в 10 мл метанола) по каплям добавляли к раствору 3-метоксисалицилальдегида (20 ммоль в 40 мл метанола) при перемешивании. К полученному раствору желтого цвета медленно добавляли раствор метилата натрия (20 ммоль  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в 50 мл метанола) с целью депротонирования  $-\text{OH}$ -групп получившегося лиганда. Далее по каплям был добавлен при сильном перемешивании раствор девятиводного нитрата железа(III) (10 ммоль  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 25 мл метанола). Образовавшийся темно-фиолетовый раствор отфильтровали горячим и ставили на медленное испарение при комнатной температуре. После испарения растворителя получившийся мелкокристаллический осадок коричневого цвета отфильтровывали. Перекристаллизацией из водного раствора при медленном упаривании на водяной бане получали кристаллы соединения I, пригодные для РСА, которые сушили в вакууме в течение суток. Выход – 37.5%. Элементный анализ: найдено – 47.73% С, 5.25% Н, 12.74% N, 10.43% Fe; рассчитано для  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{FeN}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 48.18% С, 5.47% Н, 12.77% N, 10.21% Fe.

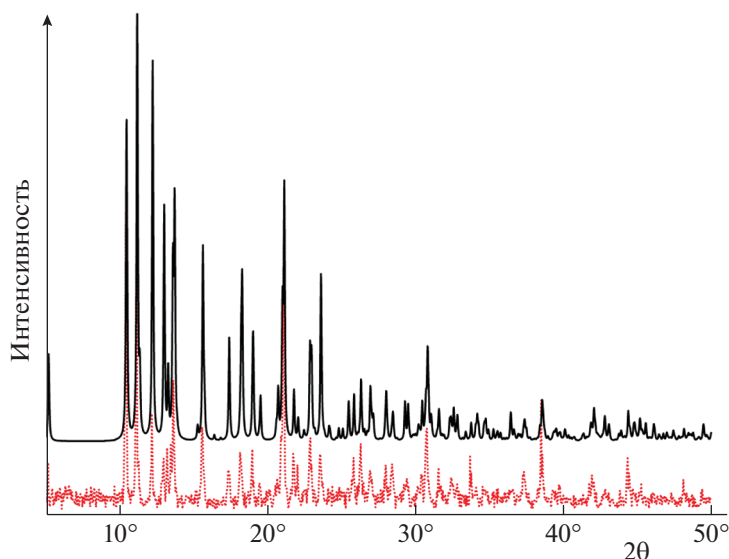


Рис. 2. Сопоставление экспериментальной (снизу) и расчетной при 293 К (сверху) порошкограмм для соединения **I**.

### Синтез соединения **II**

Соединение **II** получали посредством реакции обмена **I** с KI [9]. К раствору  $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1 ммоль **I** в 30 мл теплой воды) был добавлен раствор йодида калия (40 ммоль KI в 30 мл воды). После охлаждения раствора до  $0^\circ\text{C}$  в течение 3 ч отделяли фильтрованием черный мелкокристаллический осадок. Кристаллы **II**, пригодные для PCA, получали путем медленного испарения из водного раствора, промывали 50 мл смеси эфир–ацетон (в соотношении 1 : 3 по объему), сушили в вакууме в течение суток. Выход – 20.5%. Элементный анализ: вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{FeN}_4\text{O}_4\text{I}$ : 44.35% C, 4.70% H, 9.41% N, 10.75% O, 9.41% Fe; найдено – 43.79% C, 4.90% H, 9.36% N, 9.23% Fe.

### Элементный анализ синтезированных образцов

Определение содержания C, H и N в синтезированных веществах проводилось методом сжигания последних при  $400^\circ\text{C}$  в присутствии чистого кислорода с последующим восстановлением оксидов и разделением в хроматографической колонке на анализаторе элементарного состава Vario Micro cube компании Elementar GmbH (Germany).

### Фазовый анализ синтезированных образцов

Для образца **I** дифрактограмму регистрировали на порошковом дифрактометре Siemens D500 компании Braun (Germany) по методу Брэгга–Брентано с использованием  $\text{Cu}(K_{\alpha 1})$ -излучения ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Интервал съемки составлял  $2\theta = 5^\circ$ –

$50^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  (рис. 2). Образец **I** однофазен и содержит только известную [10] фазу (рис. 2).

Для образца **II** дифрактограмму регистрировали на дифрактометре D8 Advance Vario компании Bruker (USA), оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом,  $\text{Ge}(111)$ -монохроматором ( $\text{Cu}(K_{\alpha 1})$ -излучение) и позиционно-чувствительным детектором LynxEye (в установке на просвет). Интервал съемки составлял  $2\theta = 4^\circ$ – $60^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Анализ был проведен в программе Bruker Topas5 [13]. Образец **II** однофазен и содержит только известную [10] фазу (рис. 3).

Дополнительно, на основе данных кристаллических структур **I** и **II** при комнатной температуре [10] были рассчитаны параметры для координационных октаэдров ионов  $\text{Fe}(\text{III})$  с использованием программы SHAPE 2.1. Значение этого параметра, полученное в данной программе, равно нулю, если рассматриваемый координационный полиэдр идеально соответствует заданному многограннику, а отличное от нуля значение указывает на отклонение от идеальной геометрической структуры заданного многогранника. Для шестикординированного иона  $\text{Fe}(\text{III})$  в структурах **I** и **II** в качестве эталонных многогранников были рассмотрены октаэдр (OC-6 группы симметрии  $O_h$ ) и тригональная призма (TPR-6,  $D_{3h}$ ). Были получены следующие результаты: в соединении **I** значение параметра равно 0.307 и 13.930 для OC-6 и TPR-6 соответственно; в соединении **II** – 2.945 и 8.693 соответственно. Видно, что в обоих случаях координационный полиэдр  $\text{Fe}(\text{III})$  лучше всего отвечает октаэдру. Кроме того, большее значение этого параметра для структуры **II** (2.945) по сравнению с **I** (0.307) отвечает большей степени

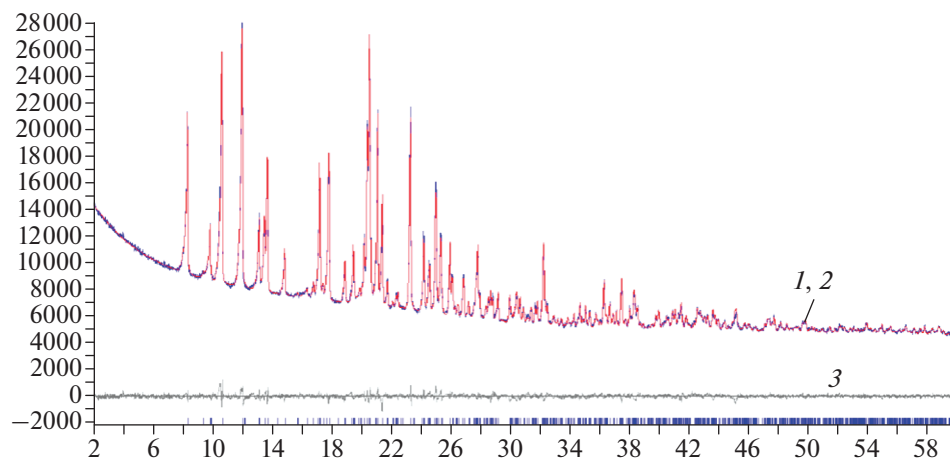


Рис. 3. Моделирование дифрактограммы образца II методом Ритвельда: 1 – экспериментальная дифрактограмма, 2 – расчетная, 3 – разностная кривая.

искажения октаэдра вследствие удлиненных связей железо(III)–лиганд.

### Измерение мессбауэровских спектров

Спектры мессбауэровского поглощения были получены в интервале температур 5–305 К для соединения I и 85–296 К для соединения II в геометрии пропускания с помощью спектрометра WissEl (Germany), работающем в режиме постоянного ускорения. Спектры при низких температурах измерены с помощью проточного гелиевого криостата CF-506 компании Oxford Instruments с регулируемой температурой. Погрешность определения температуры – менее 0.1 К. В качестве источника  $\gamma$ -квантов использовался  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Значения изомерного сдвига взяты по отношению к  $\alpha\text{-Fe}$  – стандартному мессбауэровскому поглотителю. Источник  $\gamma$ -квантов и стандартный поглотитель имели комнатную температуру.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  из комплексов I и II в исследованных температурных интервалах представляют собой асимметричные дублеты. Некоторые из спектров представлены на рис. 4. Видно, что существенных изменений в структуре спектров комплекса II не происходит, тогда как в спектрах соединения I проявляется заметная асимметрия. Различные ширины и амплитуды отдельных компонент дублетов и их зависимость от температуры указывают на магнитную релаксационную природу спектров (табл. 1 и 2).

Спектры комплекса I были описаны в рамках теории Блюма [14, 15], в приближении эффективного магнитного сверхтонкого поля, мы ограничились рассмотрением одноосной спиновой релаксации. Наилучшее описание спектров при всех температурах получено для промежуточного варианта близкого к продольной релаксации. Спектры комплекса II, обрабатывались методом наименьших

Таблица 1. Значения параметров мессбауэровских спектров для соединения I

T, К	$\delta$ , мм/с	$\Delta E_Q$ , мм/с	$\theta$ , град	$\tau$ , нс
305	0.133(1)	–2.55(2)	4(5)	3.5(2)
280	0.126(1)	–2.57(2)	5(5)	3.3(2)
230	0.153(1)	–2.59(2)	17(5)	4.3(2)
180	0.173(1)	–2.61(2)	18(5)	4.5(2)
130	0.187(1)	–2.62(2)	22(5)	4.3(2)
80	0.197(1)	–2.64(2)	21(5)	4.2(2)
5	0.205(1)	–2.65(2)	25(5)	4.3(2)

Примечания:  $\delta$  – изомерный сдвиг;  $\Delta E_Q$  – квадрупольное расщепление;  $\theta$  – полярный угол между главной осью ГЭП  $V_{zz}$  и флуктуирующим магнитным сверхтонким полем  $H_f$ . Фиксированные параметры: азимутальный угол  $\varphi = 90^\circ$ , параметр асимметрии ГЭП равен  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} = 0.65$ ,  $H_f = 110$  кЭ,  $V_{zz} < 0$ .

квадратов в предположении лоренцевой формы спектральных компонент.

Согласно структурным данным, представленным нами ранее в работе [10] для солей **I** и **II**, координационный октаэдр Fe(III) не имеет элементов симметрии (рис. 5). В сильных кристаллических полях электронную  $t_{2g}^5$  конфигурацию Fe(III) можно представить как дырочную с положительной дыркой на орбиталях  $t_{2g}$ . В комплексе [Fe(3-OMe-Sal<sub>2</sub>trien)]<sup>+</sup> с орбитально-вырожденным основным состоянием  $t_{2g}^0$  дырка локализуется на одном из  $t_{2g}^{\pm}$  уровней. В октаэдрическом поле лигандов распределение пяти электронов Fe(III) соответствует терму  ${}^2T_{2g}$  основного состояния. Тетрагональное или тригональное искажение октаэдра приводит к снятию вырождения основного состояния:  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A + {}^2E$ .

Для описания температурной зависимости спектров в качестве главной оси симметрии градиента электрического поля (ГЭП) выбрана псевдоось  $C_2$ , лежащая в экваториальной плоскости октаэдра [O(2)O(3)N<sub>am</sub>(5)N<sub>am</sub>(6)], перпендикулярно (почти линейной) оси N<sub>im</sub>(4)–Fe–N<sub>im</sub>(7) (рис. 5). Отсюда следует, что  $V_{zz}$ -компонента ГЭП, создаваемая дыркой, меньше нуля и, соответственно,  $\Delta E_Q < 0$ . Также отрицательное значение  $V_{zz}$  согласуется с большей осевой плотностью заряда, создаваемого отрицательно заряженными атомами кислорода [16]. Если принять главную ось  $V_{zz}$ -компоненты ГЭП за ось квантования, то продольная релаксация будет соответствовать переориентации спина “вверх–вниз” по оси  $Z$ , тогда как поперечная релаксация – аналогичному процессу в плоскости  $XY$ .

Значение параметров спектров, включая изомерный сдвиг  $\delta$ , квадрупольное расщепление  $\Delta E_Q$ , параметр асимметрии и времена релаксации  $\tau$ , приведены в табл. 1 и 2. Искажение октаэдров для солей **I** и **II** приводит к отличному от нуля параметру асимметрии ГЭП. Область значений изомерного сдвига  $\delta_{Fe}$  (0.1–0.2 мм/с) и квадрупольного расщепления  $\Delta E_Q$  (2.0–3.0 мм/с) для комплексов **I** и **II** соответствуют низкоспиновому ( $S = 1/2$ ) состоянию Fe(III) (табл. 1 и 2). Следов перехода в высокоспиновое ( $S = 5/2$ ) состояние металлического центра в исследованном интервале температур не обнаружено. В нашем случае донорный 3-метокси-заместитель в лиганде катиона, который благодаря своему электронному эффекту увеличивает  $d$ - $\pi$ -связывание лиганда с ионом железа, что, согласно литературным данным [9], способствует сдвигу  $T_{1/2}$  в низкотемпературную область, не проявил ожидаемых свойств. Данный факт явно указывает на влияние ближайшего кристаллического окружения на энергию расщепления  $d$ -орби-

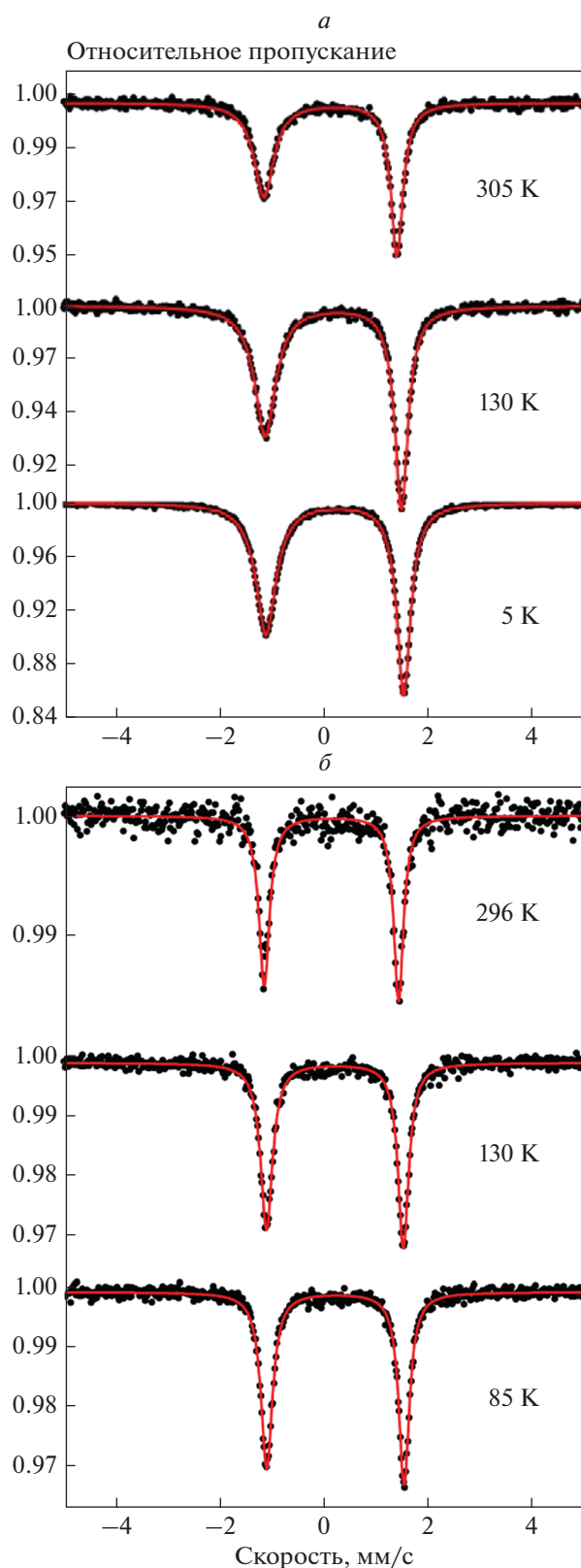


Рис. 4. Мессбауровские спектры поликристаллических образцов **I** (а) и **II** (б).

Таблица 2. Значения параметров месбауэровских спектров для соединения II

$T, K$	$\delta, \text{мм/с}$	$\Delta E_Q, \text{мм/с}$	$\theta, \text{град}$	$\tau, \text{нс}$
296	0.131(1)	-2.59(2)	0(5)	0.4(2)
230	0.158(2)	-2.66(3)	31(5)	1.3(5)
180	0.180(2)	-2.63(3)	36(5)	1.4(5)
130	0.198(1)	-2.64(2)	29(5)	0.8(2)
85	0.207(1)	-2.64(2)	28(5)	0.7(2)

Примечания: фиксированные параметры – азимутальный угол  $\varphi = 90^\circ$ , параметр асимметрии ГЭП  $\eta = 0.4$ ,  $H_i = 110 \text{ кЭ}$ ,  $V_{zz} < 0$ .

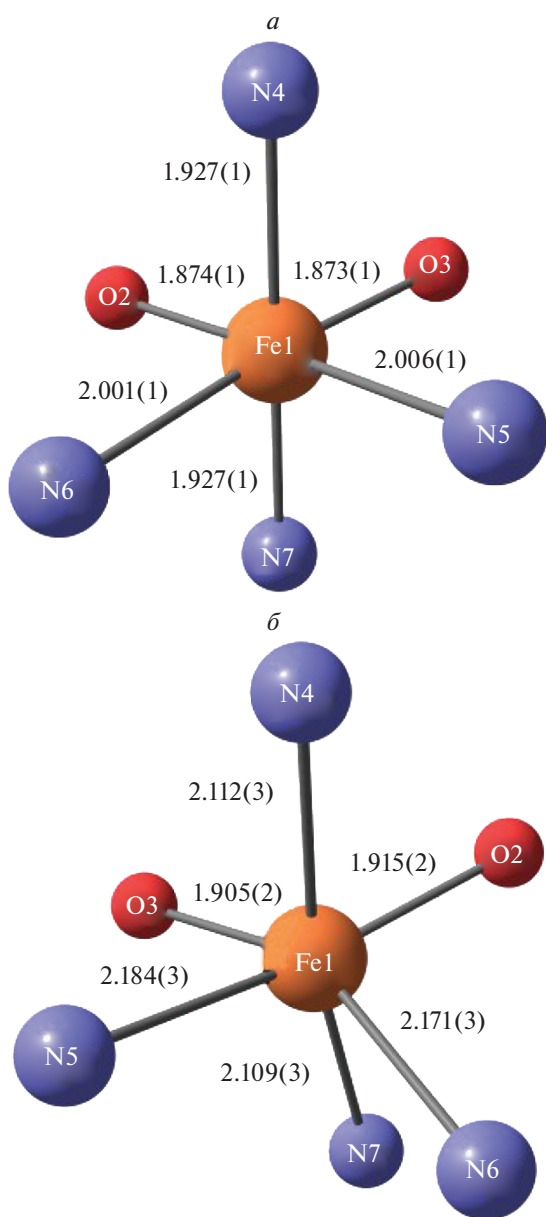


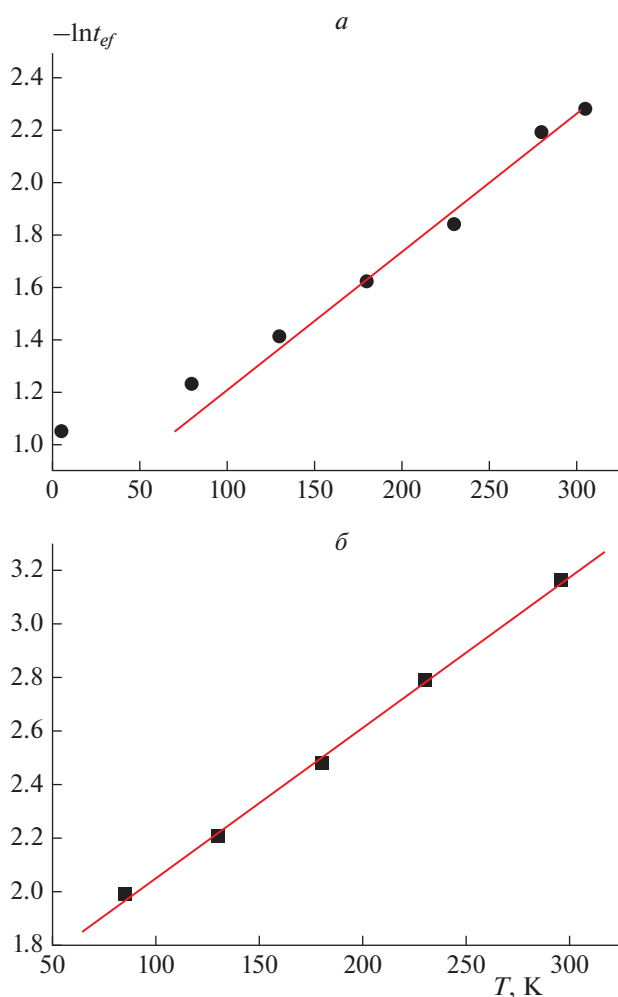
Рис. 5. Координационные октаэдры Fe(III) в соединениях I (а) и II (б) с указанием длин связей железо-лиганд при 293 К.

талей железа(III). Стоит отметить, что в солях I и II влияние кристаллического окружения переменного по спину катиона на возможность протекания спинового перехода гораздо существенней, нежели электронный эффект заместителя в лиганде.

Асимметрия квадрупольного дублета для соединения I связана с тем, что в процессе продольной релаксации линия квадрупольного дублета, соответствующая переходу  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ , уширяется больше по сравнению с линией перехода  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  (рис. 4) [17]. Большая величина квадрупольного расщепления, так же как и ее слабая зависимость от температуры (см. табл. 1 и 2), связана с вкладом в ГЭП низколежащих по энергии состояний дырки в пределах  $t_{2g}$ -оболочки [18]. Как видно из табл. 1 и 2, времена релаксации  $\tau$  во всем температурном интервале существенно больше для комплекса I по сравнению с II. Возрастание  $\tau$  с понижением температуры для комплекса I связано с процессом спин-решеточной релаксации. Скорость процесса обусловлена взаимодействием орбитального момента с решеткой. Большая скорость релаксации означает больший вклад орбитального момента в II, чем в I. Частота спин-спиновой релаксации связана с магнитным диполь-дипольным взаимодействием магнитных ионов, не зависит от температуры и падает обратно пропорционально среднему кубу расстояния между магнитными центрами ( $r$ ). Согласно данным рентгеноструктурного анализа при 293 К [9] наиболее короткие расстояния между центрами Fe(III) наблюдаются в комплексе II,  $r(\text{II}) = 7.0055(6) \text{ \AA}$  по сравнению с комплексом I,  $r(\text{I}) = 8.5011(4) \text{ \AA}$  ( $\Delta r(\text{I}-\text{II}) \approx 1.5 \text{ \AA}$ ). Таким образом, наблюдаемое уширение линий в спектре для комплекса I по сравнению с II означает, что в комплексе II преобладает процесс спин-спиновой релаксации. Это согласуется с установленными большими расстояниями между центрами Fe(III) в структуре комплекса I по сравнению со структурой комплекса II.

С использованием полученных экспериментальных данных в рамках классического (высокотемпературного) приближения Дебая, когда тепловая энергия заметно больше энергии квантова-





**Рис. 6.** Зависимость нормированной площади спектра от температуры для соединений **I** ( $a$ ,  $\Theta = 157$  К) и **II** ( $b$ ,  $\Theta = 153$  К). Прямая линия – описание в рамках дебаевской модели решеточных колебаний ( $T > T_D$ ). Ошибка в величине нормированной площади спектра при различных температурах находится в пределах размера символов.

ния:  $k_B T \gg \hbar \omega$ , были установлены температуры Дебая ( $\Theta$ ) для обоих комплексов:  $\Theta(\text{I}) = 157$  К и  $\Theta(\text{II}) = 153$  К (рис. 6). Отклонение от высокотемпературной модели Дебая для комплекса **I** при  $T < 130$  К связано с проявлением квантования колебательной энергии Fe(III). Несмотря на существенные структурные различия в длинах связей железо(III)–лиганд для соединений **I** и **II**, полученные значения температуры Дебая практически равны. Интересно отметить, что, согласно литературным данным [19], температура Дебая для высокоспиновых комплексов более чем на  $\sim 10\%$  меньше, чем для низкоспиновых комплексов.

Таким образом, причиной удлинения связей в соединении **II** может быть эффект структурной подстройки лиганда saltrien-типа под особенно-

сти кристаллической упаковки. Вероятно, высокоспиновая конфигурация лиганда способствует увеличению числа межмолекулярных контактов в кристаллической структуре [10]. Магнитный переход Fe(III) в высокоспиновое состояние ( $S = 5/2$ ), несмотря на структурно высокоспиновые параметры координационного октаэдра в **II**, не реализуется вследствие влияния йодид-аниона. Так, например, катионный комплекс с переменным спином и аналогичным йодид-анионом  $[\text{Fe}(4\text{-OH-Sal}_2\text{trien})]\text{I}$  также находится в низкоспиновом состоянии в области температур 300 К [20], но подобных расхождений между структурными параметрами и магнитным моментом железа не наблюдается.

Дальнейшие структурные и магнитные исследования солей катиона  $[\text{Fe}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$  с галогенид-анионами  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , и  $\text{Br}^-$ , меньшими по радиусу, чем  $\text{I}^-$ -анион, помогут более детально объяснить причину наблюдаемой в соединении **II** необычной магнето-структурной корреляции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы соли переменного по спину катиона  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$  с нитрат- и йодид-анионами:  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**I**) и  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})]\text{I}$  (**II**). Однофазность мелкокристаллических образцов **I** и **II** подтверждена методом рентгенофазового анализа. Несмотря на то, что в структуре лиганда катиона присутствует донорный заместитель ( $-\text{OMe}$ ), способствующий сдвигу температуры спинового полуперехода в низкотемпературную область, состояние ионов Fe(III) в соединениях **I** и **II** остается низкоспиновым во всем исследованном температурном диапазоне: 5–305 и 85–296 К соответственно. Это указывает на существенную роль влияния ближайшего кристаллического окружения на энергию расщепления  $d$ -орбиталей Fe(III) по сравнению с влиянием заместителя.

Вероятно, причиной различия (до  $\sim 10\%$ ) в длинах связей Fe(III)–лиганд октаэдра соли **II** по сравнению с **I** является эффект структурной подстройки лиганда  $(3\text{-OMe-Sal}_2\text{trien})^{2-}$  к особенностям кристаллической структуры. Магнитный переход в высокоспиновое состояние, несмотря на структурно высокоспиновые параметры координационного октаэдра Fe(III) в соединении **II**, не реализуется.

При выполнении работы использовалась приборная база ЦПК ИПХФ РАН. Работа выполнена по теме госзадания ИПХФ РАН (регистрационный номер АААА-А19-119092390079-8).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gutlich P., Goodwin H.A. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 233. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1007/b13527>

2. *Кривнов В.Я., Дмитриев Д.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 29; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21020102>
3. *Кирман М.В., Куницына Е.И.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 22; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19060050>
4. *Лобанов А.В., Мельников М.Я.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 11; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070112>
5. *Кокорин А.И., Громов О.И., Kálai T., Hideg K., Путьников А.Е.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 17; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19100054>
6. *Кривнов В.Я., Дмитриев Д.В., Эрихман Н.С.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 12. С. 27; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19120112>
7. *Jureschi C.-M., Linares J., Boulmaali A. et al.* // Sensors. 2016. V. 16. № 2. P. 187; <https://doi.org/10.3390/s16020187>
8. *Pritchard R., Barrett S.A., Kilner C. A. et al.* // Dalton Trans. 2008. P. 3159; <https://doi.org/10.1039/B801892H>
9. *Tweedle M.F., Wilson L.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 16. P. 4824; <https://doi.org/10.1021/ja00432a023>
10. *Shvachko Y.N., Spitsyna N.G., Starichenko D.V. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 21. P. 4922; <https://doi.org/10.3390/molecules25214922>
11. *Blagov M.A., Krapivin V.B., Simonov S.V. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 16040; <https://doi.org/10.1039/C8DT03619E>
12. *Spitsyna N., Ovanesyan N., Blagov M. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 48. P. 4556; <https://doi.org/10.1002/ejic.202000873>
13. Bruker TOPAS 5 User Manual. Germany, Karlsruhe: Bruker AXS GmbH, 2015.
14. *Blume M.* // Phys. Rev. 1968. V. 174. № 2. P. 351; <https://doi.org/10.1103/PhysRev.174.351>
15. *Blume M.* // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 18. №. 9. P. 305; <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.18.305>
16. *Reiff W.M.* // Coord. Chem. Rev. 1973. V. 10. P. 37; [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80231-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80231-3)
17. *Fletcher S.R., Gibb T.C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977. P. 309; <https://doi.org/10.1039/DT9770000309>
18. *Gibb T.C.* // J. Chem. Soc. (A). 1968. P. 1439; <https://doi.org/10.1039/J19680001439>
19. *Floquet S., Rivière E., Boukheddaden K. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 80. P. 60; <https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.01.025>
20. *Nemec I., Herchel R., Šalitraš I. et al.* // CrystEng-Comm. 2012. № 14. P. 7015; <https://doi.org/10.1039/C2CE25862E>

---

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

---

УДК 541.128.2

**ВЛИЯНИЕ КВАРЦА НА ХРАНЕНИЕ ФТОРОВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ**© 2022 г. В. Я. Агроскин<sup>1</sup>, Б. Г. Бравый<sup>1</sup>, Г. К. Васильев<sup>1</sup>, В. И. Гурьев<sup>1</sup>,  
С. А. Каштанов<sup>1</sup>, Е. Ф. Макаров<sup>1</sup>, С. А. Сотниченко<sup>1</sup>, Ю. А. Чернышев<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: agroskin@mail.ru

Поступила в редакцию 21.06.2021;

после доработки 29.09.2021;

принята в печать 20.10.2021

Экспериментально и теоретически исследовано влияние кварца на возможность хранения фтороводородных смесей, используемых в химическом лазере, работающем на смеси фтора с водородом. Показано, что в присутствии кварца происходит автокаталитическая реакция. Предложен механизм, описывающий химические процессы.

*Ключевые слова:* фтороводородная смесь, кварц, автокаталитическая реакция.

**DOI:** 10.31857/S0207401X22070020

**ВВЕДЕНИЕ**

Процесс приготовления и хранения реакционной смеси имеет принципиальное значение для работы лазера на смеси фтора с водородом (дейтерием). Особенно это имеет значение для лазеров с большими объемами реакционной среды – более нескольких литров. Это связано с тем, что даже незначительная наработка фтористого водорода в процессе смешивания реагентов и хранения газовой смеси до ее инициирования может значительно ухудшить как энергетические, так и спектральные характеристики лазера [1]. Известно, что определяющая роль в наработке фтористого водорода в результате медленной реакции связана с иницированием активных частиц на стенках реакционного сосуда [2, 3]. В связи с этим имеют большое значение материалы, используемые для изготовления реактора. Известно, что использование кварца для изготовления реактора, а также для ламп, которые часто используются для инициирования реакционной смеси и помещаются внутрь реакционной среды, существенно ускоряет протекание медленной реакции [4]. Таким образом, описание химических процессов, приводящих к наработке фтористого водорода на стадии приготовления и хранения реакционной смеси, имеет важное значение как для проектирования, так и для практического использования химических лазеров, работающих на смеси фтора с водородом.

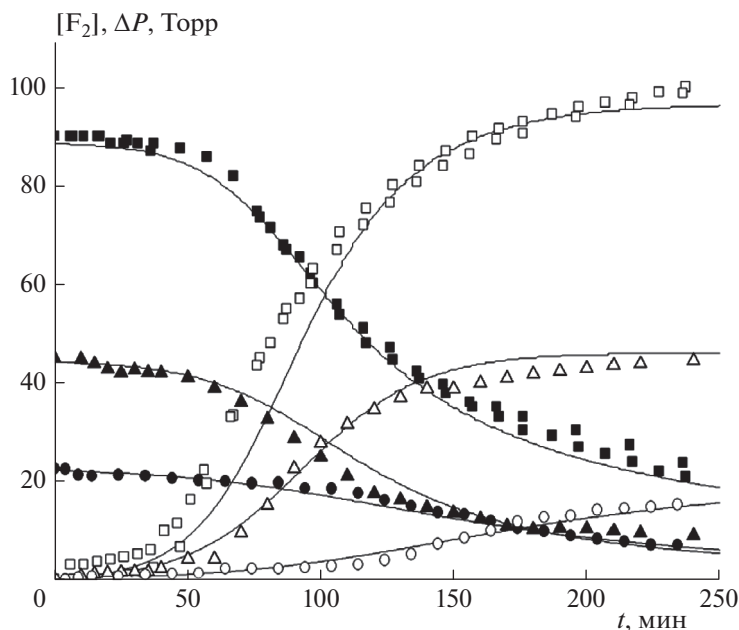
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В настоящей работе мы исследовали протекающие медленной реакции фтора с водородом. Со-

ставы реакционных газовых смесей были близки к используемым в химических фтороводородных лазерах и кроме фтора с водородом содержали небольшие добавки молекулярного кислорода для стабилизации смеси. Кроме того, реакционные смеси разбавляли инертными газами, в качестве которых использовали гелий и аргон. Реакционный сосуд представлял собой трубу из тефлона с внутренним диаметром 80 мм и длиной 500 мм, которая по концам была герметично уплотнена фланцами из нержавеющей стали. В каждом фланце были установлены оптические окна из флюорита (CaF<sub>2</sub>). В ходе опытов контролировали изменение концентрации F<sub>2</sub> по поглощению излучения УФ-света с длиной волны  $\lambda = 254$  нм. Также проводили контроль за изменением полного давления газовой смеси. Полный объем кюветы составлял 2.2 л.

Эксперименты проводили при температуре 298 К. В основной серии экспериментов в реакционную кювету помещали вкладыши из кварцевых пластин. Площадь поверхности кварца составляла 1100 см<sup>2</sup>. Пластины распределяли равномерно по длине и диаметру кюветы. В начале были проведены опыты без кварцевых пластин, в результате которых было показано, что по крайней мере в течение 2 ч концентрация фтора не изменяется (с точностью 3%), т.е. смесь остается стабильной. Также концентрация фтора не изменялась в том случае, когда в кювету, содержащую кварцевые пластины, напускали газовую смесь, содержащую фтор и инертный газ без водорода.

В экспериментах с кварцевыми вкладышами, так же как и в работе [4], происходила реакция, о



**Рис. 1.** Кинетические кривые изменения концентрации  $F_2$  (темные символы) и убыли давления  $\Delta P$  (светлые символы) при трех значениях начального давления смеси состава  $F_2 : H_2 : O_2 : He = 12 : 12 : 1.6 : 74.4$ ;  $P_0 = 750$  Торр (■, □), 375 Торр (▲, △) и 190 Торр (●, ○). Сплошные кривые – расчетные зависимости.

чем можно было судить по изменению как концентрации фтора, так и полного давления в реакционном сосуде. При этом реакция носила автокаталитический характер. В экспериментах изменяли состав смеси и полное исходное давление. На рис. 1 символами представлены экспериментальные зависимости изменения парциального давления фтора и убыли полного давления  $\Delta P$  для трех смесей одинакового состава при разных начальных давлениях. Оценки показывают, что минимальные скорости убыли концентрации фтора в наших экспериментах (начальные стадии реакции) составляли  $(0.5 \div 5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , максимальные скорости (средняя стадия реакции) –  $(2 \div 6) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Сплошными кривыми показаны расчетные зависимости (см. далее). Из рис. 1 видно, что наблюдается тенденция к увеличению характеристического времени реакции (время, при котором уменьшение давления фтора составляет половину от максимального падения его давления) с уменьшением начального давления смеси.

На рис. 2 приведены зависимости изменения парциального давления фтора и убыли полного давления от времени при двух разных давлениях газа-разбавителя (He). Видно, что с уменьшением давления газа-разбавителя характеристическое время реакции уменьшается.

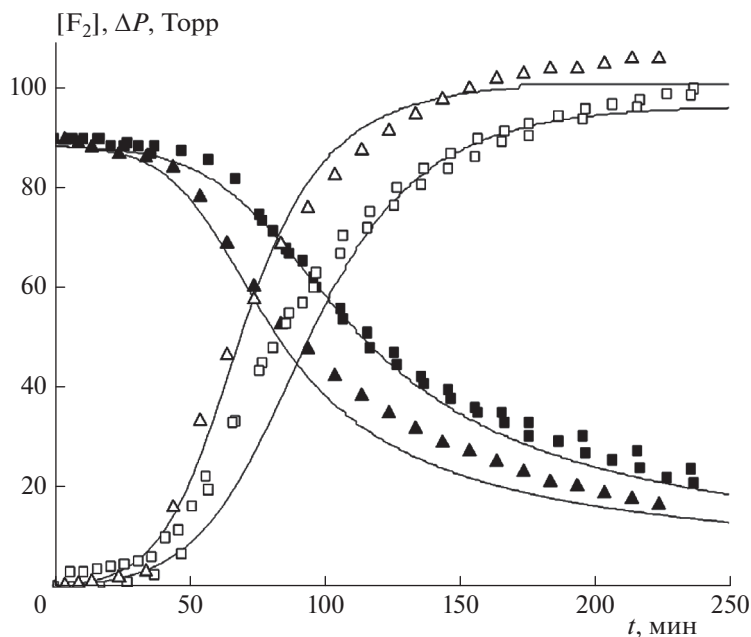
На рис. 3 представлены кинетические кривые, показывающие влияние концентрации кислорода на ход реакции. Видно, что увеличение начальной концентрации кислорода приводит к заметно-

му замедлению реакции. Замена гелия как газа-разбавителя на аргон приводит к замедлению скорости реакции (см. рис. 4).

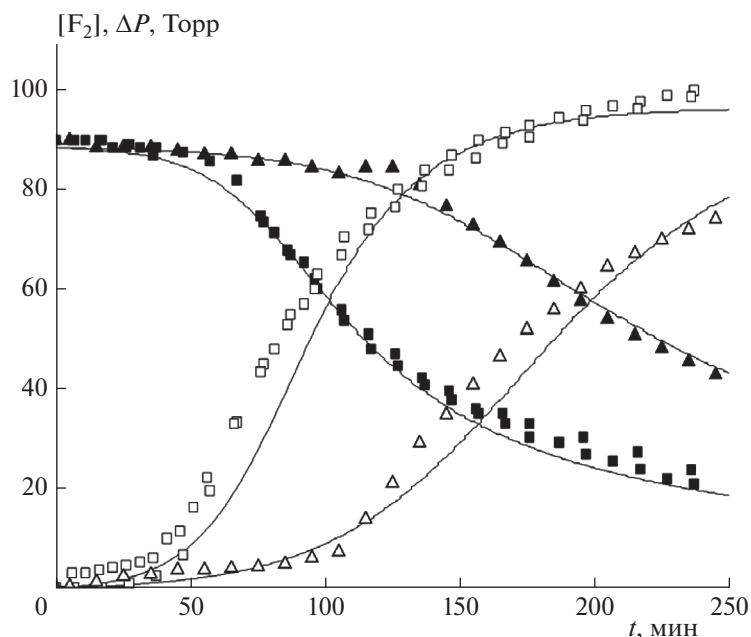
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из литературных данных известно, что образующийся в химической реакции фтористый водород хорошо взаимодействует с поверхностью кварца [5]. При этом стадии реакции предшествует адсорбция фтористого водорода на поверхность кварца, что сопровождается уменьшением давления газовой смеси. В результате реакции адсорбированного HF с кварцем образуются  $SiF_4$ ,  $H_2O$  и  $H_2SiF_6$  [5]. Кремнефтористоводородная кислота существует только в виде раствора, над которым в газовой фазе присутствуют продукты ее разложения  $SiF_4$  и HF. В связи с этим очевидно, что убыль давления не коррелирует с работой фтористого водорода в газовой фазе. Из экспериментальных данных по убыли давления следует, что количество HF, адсорбированного на поверхности кварца, способно многократно ( $\sim 1000$  слоев) закрыть эту поверхность. С другой стороны, образующийся на поверхности кварца раствор продуктов реакции экранирует ее, препятствуя непосредственному взаимодействию HF с  $SiO_2$ ; при этом HF может частично растворяться в этом растворе [6].

Для получения количественной информации об адсорбции HF на поверхности кварца в условиях наших экспериментов были проведены допол-



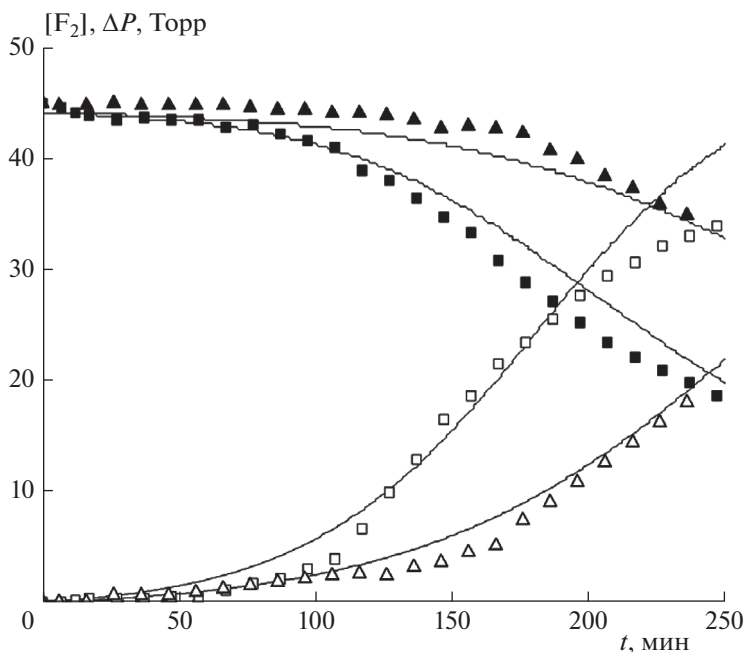
**Рис. 2.** Кинетические кривые изменения концентрации  $F_2$  (темные символы) и убыли давления  $\Delta P$  (светлые символы) для двух разных давлений газа-разбавителя: He = 558 Торр (■, □), 183 Торр (▲, △). Исходное содержание остальных газов:  $F_2$  – 90 Торр,  $H_2$  – 90 Торр,  $O_2$  – 12 Торр. Сплошные кривые – расчетные зависимости.



**Рис. 3.** Кинетические кривые изменения концентрации  $F_2$  (темные символы) и убыли давления  $\Delta P$  (светлые символы) для двух разных начальных парциальных давлений кислорода:  $O_2$  – 12 Торр (■, □), 24 Торр (▲, △). Остальные газы:  $F_2$  – 90 Торр,  $H_2$  – 90 Торр и He – до полного давления в 760 Торр. Сплошные кривые – расчетные зависимости.

нительные опыты по исследованию этого процесса. Для этого в реакционную кювету напускался чистый HF и контролировалось падение давления в кювете. Фтористый водород получали из фтора и водорода с последующей очисткой путем его перемораживания с использованием жидкого азота.

На рис. 5a представлены результаты измерений при трех начальных концентрациях фтористого водорода. Из этого рисунка видно, что в начальный период времени наблюдается быстрое падение давления, что, очевидно, обусловлено адсорбцией HF на поверхности кварца. Далее этот процесс за-



**Рис. 4.** Кинетические кривые изменения концентрации  $F_2$  (темные символы) и убыли давления  $\Delta P$  (светлые символы) смеси состава  $F_2 : H_2 : O_2 : He(Ar) = 45 : 45 : 12 : 273$  Торр. Сплошные кривые – расчетные зависимости. Эффективность использования  $Ag$  в качестве третьей частицы в реакции обрыва цепи для согласования расчетов с экспериментом считали равной 1.45 по отношению к  $He$ .

медляется и давление выходит на постоянный уровень. Для описания всех полученных зависимостей был предложен механизм, учитывающий как адсорбцию молекул  $HF$  на поверхности кварца, так и десорбцию продуктов реакции, в качестве которых рассматривался только тетрафторид кремния (считали, что вклад других продуктов реакции в изменение давления незначителен):

$$\frac{d[HF]}{dt} = -\frac{1}{4}[HF]v_{HF}\frac{S}{V} \times \{E_0 - E_1([HF]_0 - [HF])/[HF]_0\}, \quad (1)$$

$$[SiF_4] \approx \frac{1}{4}\{[HF]_0 - [HF]\},$$

где  $[HF]_0$  и  $[HF]$  – начальная и текущая концентрации молекул фтористого водорода (в парциальных давлениях) в газовой фазе,  $v_{HF}$  – тепловая скорость молекул  $HF$ ,  $E_0$  – вероятность адсорбции молекулы  $HF$  при столкновении с поверхностью кварца,  $E_1$  – параметр, учитывающий замедление адсорбции,  $S$  – площадь поверхности кварца,  $V$  – объем кюветы,  $[SiF_4]$  – концентрация молекул  $SiF_4$  (Торр) в объеме. Влияние диффузии не учитывалось, так как ее характерное время на порядок меньше времени протекания рассматриваемых процессов, поэтому использование упрощенных формул (1) является оправданным.

Из литературных данных известно (см., например, [6]), что на начальной стадии фтористый водо-

род реагирует с кварцем с образованием тетрафторида кремния и воды:  $4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$ . При этом  $SiF_4$  в силу его летучести выделяется в газовую фазу, а молекулы воды остаются адсорбированными на поверхности. В связи с этим считали, что в газовой фазе присутствуют только молекулы  $HF$  и  $SiF_4$ . По мере наработки воды на поверхности начинает накапливаться кремнефтористоводородная кислота по следующей реакции:  $SiF_4 + 2HF + aq = H_2SiF_6 + aq$ , где  $aq$  – вода на поверхности кварца [7].

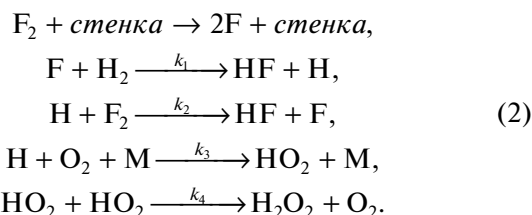
Полное превращение  $HF$  в  $SiF_4$  уменьшило бы давление газовой смеси в 4 раза. В проведенных экспериментах конечный уровень давления превышал эту величину. Последнее свидетельствует о том, что процесс останавливался раньше, чем происходило полное превращение  $HF$ .

На рис. 5б представлена зависимость  $\psi = P_\infty / ([HF]_0/4)$  от  $[HF]_0$  ( $P_\infty$  – конечный уровень давления в газовой фазе), из которой видно, что полное превращение  $HF$  в  $SiF_4$  происходит только при небольших начальных концентрациях  $HF$ . Это подтверждает высказанное предположение, что конденсированные на поверхности продукты реакции останавливают процесс взаимодействия  $HF$  с кварцем.

Расчетные зависимости изменения давления газа в кювете от времени с использованием системы уравнений (1) представлены на рис. 5а сплошными

линиями. Все проведенные в настоящей работе расчеты осуществлялись на персональном компьютере с использованием метода Рунге–Кутты четвертого порядка. Используемые в системе (1) подгоночные безразмерные параметры  $E_0$  и  $E_1$  представлены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что параметры  $E_0$  и  $E_1$  зависят от начальной концентрации фтористого водорода,  $[HF]_0$ . Это может быть объяснено тем, что поверхность кварца обладает неравномерной адсорбционной способностью – есть участки, на которых адсорбция происходит более эффективно, и участки с малой адсорбционной способностью. На начальной стадии реакция происходит на наиболее активных центрах, которые по мере реакции выбывают из химического процесса, и наибольший вклад в процесс начинают вносить менее активные участки. В конечном итоге наступает момент, когда реакция полностью прекращается.

Что касается темновой реакции фтора с водородом, то продукты взаимодействия HF с кварцем (в основном  $H_2O$  и  $H_2SiF_6$ ), модифицируя его поверхность, приводят к увеличению скорости зарождения цепей (образованию атомов F) и тем самым ускоряют эту реакцию. Для описания основных экспериментальных результатов была рассмотрена следующая известная схема (см., например, [3, 4]) химических процессов (учитывались только быстрые процессы в газовой фазе, приводящие к убыли молекул  $F_2$ ):



Значения констант  $k_1$ – $k_4$  были взяты из базы данных [8]:  $k_1 = 1.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_3 = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-2}$ ,  $k_4 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Процесс зарождения цепей описывали следующим выражением:

$$\frac{d[F_2]}{dt} = -\frac{1}{4}[F_2]\epsilon_{F_2} \frac{S}{V} v_{F_2},$$

где  $\epsilon_{F_2}$  – вероятность диссоциации молекулы  $F_2$  при столкновении со стенкой (число диссоции-

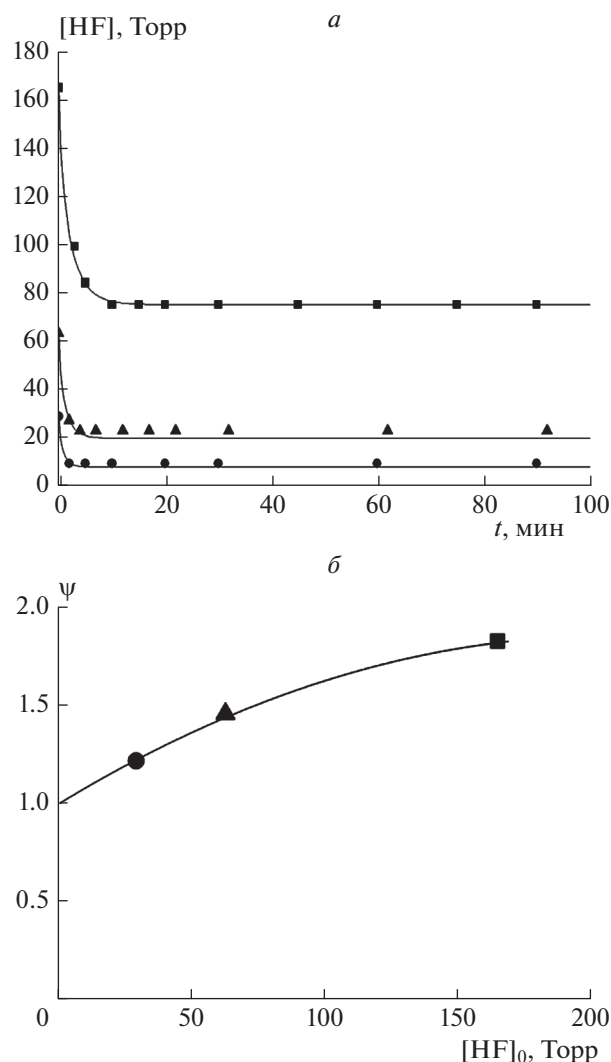


Рис. 5. Кривые адсорбция HF на поверхность кварца при различных значениях его концентрации: ■ – 165 Торр, ▲ – 63 Торр, ● – 28.5 Торр. Сплошные кривые – расчетные зависимости: а – временная, б – зависимость  $\psi = P_\infty / ([HF]_0 / 4)$  от  $[HF]_0$ , где  $P_\infty$  – конечный уровень давления в газовой фазе.

рованных молекул  $F_2$  по отношению к числу молекул, столкнувшихся со стенкой),  $v_{F_2}$  – тепловая скорость молекул  $F_2$ .

При решении системы уравнений (2) вероятность диссоциации молекулы  $F_2$  при столкнове-

Таблица 1. Значения эмпирических коэффициентов  $E_0$  и  $E_1$  для разных начальных концентраций  $HF_0$

$[HF_0]$ , Торр	$E_0$	$E_1$
28.5	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.39 \cdot 10^{-6}$
63	$3.1 \cdot 10^{-6}$	$1.72 \cdot 10^{-7}$
165	$8.0 \cdot 10^{-7}$	$2.00 \cdot 10^{-8}$

Таблица 2. Значения эмпирических констант  $L_0$ – $L_5$  для расчета изменения давления для разных исходных составов смесей

$[F_2] + [H_2] + [O_2] + [He/Ar]$ , Торр	$L_0$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$L_5$
90 + 90 + 12 + 558	$2.00 \cdot 10^{-11}$	$6.30 \cdot 10^{-9}$	$-5.88 \cdot 10^{-9}$	2.00	0.00	-1.00
90 + 90 + 12 + 183	$2.00 \cdot 10^{-11}$	$6.30 \cdot 10^{-9}$	$-5.88 \cdot 10^{-9}$	2.00	0.00	-0.90
90 + 90 + 24 + 546	$2.00 \cdot 10^{-11}$	$6.30 \cdot 10^{-9}$	$-5.88 \cdot 10^{-9}$	2.00	0.00	-1.00
45 + 45 + 6 + 279	$2.00 \cdot 10^{-11}$	$2.50 \cdot 10^{-9}$	0.00	1.80	0.00	-0.80
45 + 45 + 12 + 273	$2.00 \cdot 10^{-11}$	$2.50 \cdot 10^{-9}$	0.00	2.00	0.00	-1.00
45 + 45 + 12 + (273)	$2.00 \cdot 10^{-11}$	$2.50 \cdot 10^{-9}$	0.00	2.00	0.00	-1.00
22.5 + 22.5 + 3 + 139.5	$2.00 \cdot 10^{-11}$	$7.26 \cdot 10^{-10}$	0.00	0.60	0.50	0.00

нии с поверхностью кварца представляли следующей зависимостью:

$$\varepsilon_{F_2} = L_0 + L_1 ([F_2]_0 - [F_2]) / [F_2]_0 + L_2 \{ ([F_2]_0 - [F_2]) / [F_2]_0 \}^2,$$

которая учитывает ее изменение от глубины реакции (второе и третье слагаемые). В данной формуле  $[F_2]_0$  – исходная концентрация молекул  $F_2$  в газовой смеси. Отметим, что убыль фтора в смеси к определенному моменту времени однозначно связана с наработкой фтористого водорода.

Считали, что образующийся в объеме HF полностью адсорбируется на поверхности кварца, а получающийся в ходе реакции  $SiF_4$  переходит в объем, что приводит к изменению давления в кювете. Изменение давления в кювете выражается следующей зависимостью:

$$\Delta P = ([F_2]_0 - [F_2]) \{ L_3 + L_4 ([F_2]_0 - [F_2]) / [F_2]_0 + L_5 \{ ([F_2]_0 - [F_2]) / [F_2]_0 \}^2 \},$$

где безразмерный множитель в фигурных скобках учитывает глубину реакции. Используемые в расчетах константы  $L_0$ – $L_5$  подбирали для удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. Их значения для разных исходных составов газовых смесей представлены в табл. 2. Из этой табл. 2 видно, что значение константы  $L_0$ , ответственной за зарождение цепей на начальной стадии реакции, совпадает для всех исследованных составов смесей и близко к приведенному в работе [4]. Константа  $L_1$  определяет увеличение вероятности зарождения атомов фтора на стенке кварца в процессе реакции. Видно, что она превышает значение  $L_0$  в интервале от десятков до нескольких сотен раз для разных начальных условий эксперимента. Причем для меньших давлений значение  $L_1$  имеет меньшую величину. Коэффициент  $L_2$  выполняет роль корректирующего фактора на поздних стадиях протекания реакции.

На рис. 1–4 сплошными кривыми приведены рассчитанные зависимости. Временные измене-

ния давления в реакционном сосуде в основном коррелируют с зависимостями убыли молекулярного фтора. На ход кривых изменения давления кроме адсорбции молекул фтористого водорода оказывает влияние десорбция продуктов реакции с поверхности кварца. Влияние десорбции на изменение давления учитывалось в расчетах введением коэффициентов  $L_4$  и  $L_5$ .

В ходе расчетов было получено, что концентрация молекул перекиси водорода в газовой смеси в процессе реакции может превысить давление насыщенных паров, что должно приводить к образованию аэрозоля. Чтобы подтвердить это, нами были проведены отдельные эксперименты. Через реакционную кювету пропускался луч He–Ne-лазера с  $\lambda = 632.8$  нм. Для увеличения оптического пути луч лазера пропускался через кювету три раза. Изменение интенсивности излучения контролировали с помощью фотоприемника. Было показано, что в ходе химической реакции происходит ослабление интенсивности излучения прошедшего через оптическую кювету, что, очевидно, подтверждает правильность сделанных расчетов.

В заключение отметим, что наличие кварца в реакционном объеме ухудшает возможность длительного хранения реакционных смесей фтороводородного лазера, что в конечном итоге может приводить к существенным изменениям энергетических и спектральных характеристик данного лазера. В связи с этим желательно исключить использование кварца при изготовлении лазерного реактора. Например, его можно заменить сапфиром или использовать для его защиты специальные покрытия, которые должны быть химически устойчивы и прозрачны в УФ-области спектра.

## ВЫВОДЫ

1. Подтвержден автокаталитический характер и исследована кинетика медленной реакции в смеси фтора с водородом в присутствии кварцевой поверхности.



2. Показано, что этот сложный процесс для типичных лазерных смесей может быть описан простой схемой только с одним гетерогенным процессом — диссоциацией молекул фтора.

3. Ни диффузия, ни другие гетерогенные реакции в данных условиях не лимитируют процесс выгорания фтора.

4. Для увеличения времени работоспособности лазерной смеси в процессе ожидания пуска предлагается исключить использование кварца при изготовлении лазерного реактора. При невозможности заменить кварцевые элементы конструкции время сохранности смеси (зависит от отношения  $S_{\text{кварца}}/V_{\text{кюветы}}$ ) необходимо уточнить экспериментально для соответствующей конструкции лазера.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзаданием (регистрационный номер ААА-А19-119070790003-7).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Батовский О.М., Гурьев В.И.* // Квантовая электроника. 1974. Т. 1. № 3. С. 676.
2. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. С. 33.
3. *Федотов В.Г., Чайкин А.М.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 2. С. 406.
4. *Агроскин В.Я., Васильев Г.К., Кирьянов В.И., Макаров Е.Ф., Чернышев Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 4. С. 830.
5. *Monk D.J., Soane D.S., Howe R.T.* // Thin Solid Films. 1993. 232. P. 1; [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90752-B](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90752-B)
6. *Helms C.R., Deal B.E.* // J. Vac. Sci. Technol. 1992. A. V. 10. № 4. P. 806; <https://doi.org/10.1116/1.577676>
7. *Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.* Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007. С. 304.
8. NIST Chemical Kinetics Database, Standard Reference Database 17, Ver. 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data Version 2015. 09.

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.431.7

### КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ Н/D-ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ TRITON X-100

© 2022 г. И. В. Москаленко<sup>1\*</sup>, И. В. Тихонов<sup>1</sup><sup>1</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

\*E-mail: i.v.m.rostov.yar@gmail.com

Поступила в редакцию 08.07.2021;

после доработки 01.10.2021;

принята в печать 20.11.2021

Исследовано влияние тяжелой воды на скорость окисления метиллинолеата в мицеллах Triton X-100. Установлено, что скорость окисления в тяжелой воде повышается за счет обмена гидропероксидных радикалов ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) на дейтеропероксидные ( $\text{DO}_2^\cdot$ ), что приводит к уменьшению скорости обрыва цепей. Образование  $\text{DO}_2^\cdot$  подтверждено уменьшением коэффициентов ингибирования нитроксильными радикалами, а реакция  $\text{DO}_2^\cdot$  с молекулой метиллинолеата – снижением скорости окисления в присутствии супероксиддисмутазы.

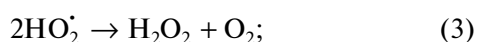
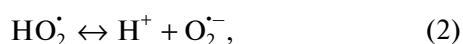
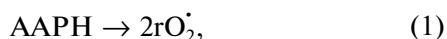
*Ключевые слова:* кинетический изотопный эффект растворителя, полиненасыщенные жирные кислоты, пероксидное окисление липидов, гидропероксидный радикал, тяжелая вода.

DOI: 10.31857/S0207401X22070123

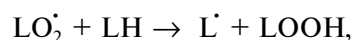
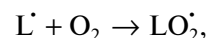
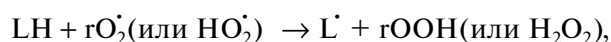
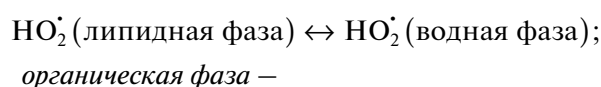
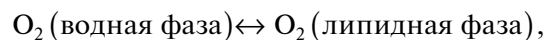
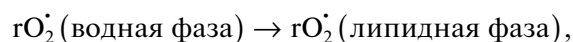
Гидропероксидный радикал ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) играет важную роль в механизме окисления органических соединений, в том числе полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) в биологических системах [1–5]. Его участие проявляется, в частности, в обнаруженном кинетическом изотопном Н/D-эффекте (КИЭ) [6–8]. Предполагается, что замена водорода на дейтерий может сказаться и на процессах инициирования цепного окисления ПНЖК [9]. Ведущие в этом направлении исследования очень важны, поскольку обнаружено, что тяжелая вода ( $\text{D}_2\text{O}$ ) может сдерживать распространение раковых клеток [10]. При этом практически не изучено влияние  $\text{D}_2\text{O}$  на кинетику окисления ПНЖК.

В качестве кинетической модели окисления клеточных мембран удобно использовать иницированное 2,2'-азобис(2-амидинопропан)дигидрохлоридом (AAPH) окисление эфиров ПНЖК, в частности метиллинолеата (LH), в мицеллах Triton X-100 [7]. В данном процессе образуется радикал  $\text{HO}_2^\cdot$  [11]:

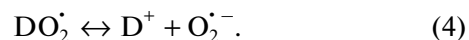
водная фаза –



диффузия –



Учитывая, что в водной фазе гидропероксидный радикал диссоциирует по реакции (2) [12], в тяжелой воде обратный процесс ассоциации  $\text{O}_2^{\cdot-}$  будет происходить с катионом  $\text{D}^+$  по приведенной ниже реакции, в результате которой образуется дейтеропероксидный радикал:



Таким образом, окисление метиллинолеата в мицеллах в среде тяжелой воды является удобной системой для исследования реакционной способности  $\text{DO}_2^\cdot$  в реакциях окисления ПНЖК.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: азоинициатор – AAPH, мицеллообразователь –

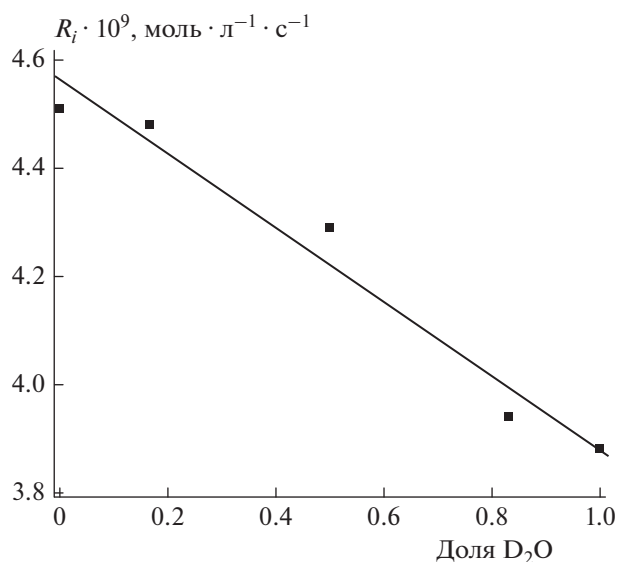
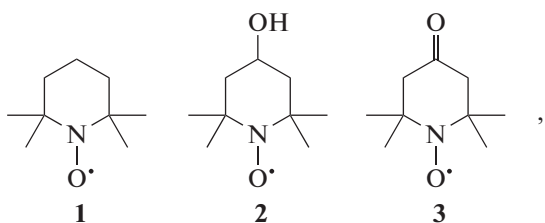


Рис. 1. Зависимость скорости иницирования ЛН в мицеллах от изотопного состава растворителя.

Triton X-100, субстрат окисления — метилинолеат, ингибитор — 2,2,5,7,8-пентаметилхроман-6-ол (С1); все реактивы производства компании Sigma-Aldrich (USA). Супероксиддисмутаза (СОД) из бычьей печени применялась как акцептор супероксидных радикалов. Нитроксильные радикалы  $\text{>NO}^\bullet$ :



были синтезированы В.Д. Сенем (ИПХФ РАН), за что авторы выражают ему благодарность.

Фосфатный буфер с  $\text{pH(pD)} = 7.4$  готовили из растворов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  на основе деионизованной воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) или тяжелой воды ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Значения  $\text{pD}$  измеряли на стеклянном электроде, используя соотношение  $\text{pD} = \text{pH} + 0.41$  [13]. Растворы на основе  $\text{H}_2\text{O}$  очищали от следов металлов переменной валентности с помощью смолы Chel-ex-100 производства компании Bio-Rad Lab., Inc. (USA). В растворы на основе  $\text{D}_2\text{O}$  добавляли Трилон В (Sigma-Aldrich, USA), общая концентрация которого в растворах составляла 5 мМ.

Окисление ЛН ( $0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) исследовали в мицеллах Triton X-100 ( $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в фосфатном буфере ( $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $\text{pH(pD)} = 7.4$ ) под действием инициатора ААРН ( $0.008 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) при 310 К. Кинетику поглощения кислорода при окис-

лении ЛН изучали с использованием кислородного биологического монитора YSI 5300A (USA). Скорость иницирования  $R_i$  определяли методом ингибиторов по времени окончания периода индукции  $\tau_{ind}$  с помощью соотношения

$$R_i = \frac{2[\text{InH}]_0}{\tau_{ind}},$$

где  $[\text{InH}]$  — концентрация С1. Величины  $\tau_{ind}$  определяли интегральным методом [14] по уравнению

$$\tau_{ind} = \int_0^\infty \left( 1 - \left( \frac{R}{R_0} \right)^2 \right) dt,$$

где  $R_0$  и  $R$  — скорость окисления в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно.

Коэффициент ингибирования ( $f$ ) для  $\text{>NO}^\bullet$  определяли по уравнению

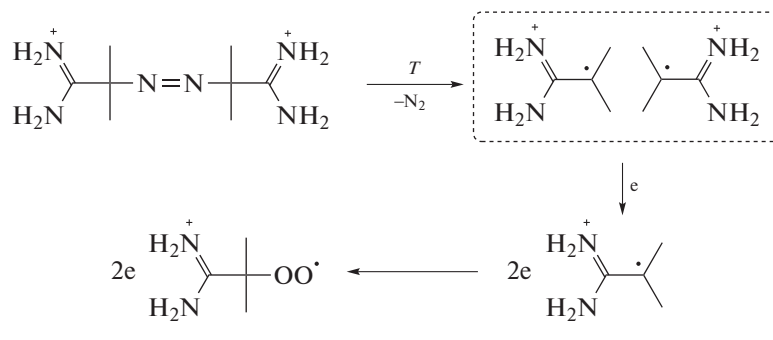
$$f = \tau_{ind} R_i / [\text{>NO}^\bullet]^{-1}.$$

Значения логарифмов коэффициентов распределения ( $\lg P$ ) в системе октанол—вода взяты из работы [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость окисления ( $R$ ) метилинолеата в растворе на основе тяжелой воды несколько выше, чем в растворе легкой воды:  $2.4 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно. Радиально-цепное окисление протекает по сложному механизму (см. выше), поэтому некорректно сравнивать скорости окисления напрямую. Наиболее удобной величиной для определения КИЭ является длина цепи  $\nu = R/R_i$ . Для ее определения необходимо уточнить значение скорости иницирования ААРН в тяжелой воде. На рис. 1 представлена зависимость скорости иницирования от доли тяжелой воды. Эта зависимость является линейной функцией. Из рис. 2 видно, что при одинаковой концентрации ингибитора период индукции выше в случае раствора на основе тяжелой воды. Для стадии иницирования КИЭ  $= R_i(\text{H}_2\text{O})/R_i(\text{D}_2\text{O}) = 1.16 \pm 0.10$ . Низкие значения КИЭ характерны для реакций ионного обмена [16]. Видимо, данный эффект связан с уменьшением доли протонированных амидиновых групп ААРН [17] в тяжелой воде (Схема 1). Это может уменьшать кулоновское отталкивание генерируемых углерод-центрированных радикалов, что приводит к более низкой эффективности выхода радикала из клетки (e) и уменьшению  $R_i$  [17].

## Схема 1. Клеточный эффект при распаде ААРН

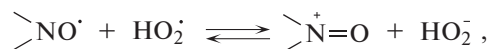


Длина цепи окисления по данным рис. 2 составила  $44 \pm 4$  для легкой воды и  $62 \pm 6$  для тяжелой воды. Таким образом, кинетический изотопный эффект окисления метиллинолеата в мицеллах будет равен КИЭ =  $v(H_2O)/v(D_2O) = 0.71 \pm 0.07$ . Причинами увеличения длины цепи могут быть уменьшение скорости обрыва цепи и/или увеличение скорости передачи цепи между мицеллами.

Константа скорости обрыва цепи по реакции (3) для  $DO_2^{\cdot}$  значительно ниже, чем для  $HO_2^{\cdot}$  [18]. Превращением  $HO_2^{\cdot}$  в  $DO_2^{\cdot}$  в среде тяжелой воды можно объяснять увеличение скорости окисления. Таким образом, нужно доказать сам факт образования радикала  $DO_2^{\cdot}$  и убедиться, что он продолжает цепи окисления. Наличие  $DO_2^{\cdot}$  можно зафиксировать с помощью нитроксильных радикалов: известно, что  $\text{>NO}^{\cdot}$  не реагирует с  $DO_2^{\cdot}$ , что

снижает коэффициент ингибирования [19, 20]. В работах [21, 22] показано, что при окислении ЛН в мицеллах происходит регенерация нитроксильных радикалов, механизм которой представлен ниже:

водная фаза –



органическая фаза –

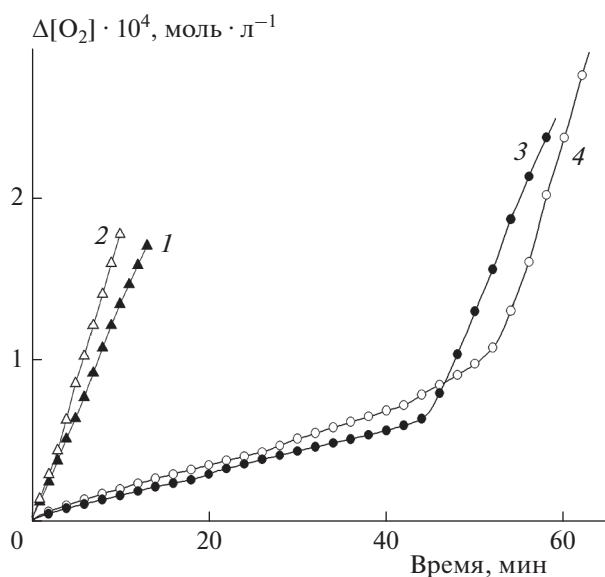
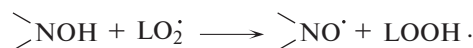


Рис. 2. Кинетические кривые окисления ЛН в мицеллах без ингибитора (1, 2) и в присутствии  $6 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  С1 (3, 4) в среде  $H_2O$  (1, 3) и  $D_2O$  (2, 4).

Регенерация  $\text{>NO}^{\cdot}$  идет при взаимодействии с  $HO_2^{\cdot}$  как в органической фазе через образование гидросиламина [19, 23], так и в водной фазе через образование оксоаммониевого катиона [24, 25].

В табл. 1 приведены значения  $f$  для ряда нитроксильных радикалов, имеющих различные значения  $\lg P$ . Из этой таблицы видно, что падение  $f$  тем сильнее, чем выше липофильность  $\text{>NO}^{\cdot}$ . Таким образом, при замене  $H_2O$  на  $D_2O$  снижение степени регенерации происходит преимущественно в органической фазе, поскольку отрыв нитроксильным радикалом атома дейтерия от радикала  $DO_2^{\cdot}$  гораздо менее вероятен, чем отрыв атома водорода от радикала  $HO_2^{\cdot}$ . В водной же среде аналогичная реакция протекает по механизму переноса электрона, который менее подвержен влиянию изотопных эффектов.

Для  $\text{>NO}^{\cdot}$  1 определены значения  $f$  в смесях  $D_2O$  и  $H_2O$  (табл. 2). Как видно, коэффициент ингибирования падает при увеличении доли тяжелой воды. Можно полагать, что в результате реак-

Таблица 1. Значения коэффициентов ингибирования для ряда нитроксильных радикалов в среде H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O

$\text{>NO}^\bullet$	$f(\text{H}_2\text{O})$	$f(\text{D}_2\text{O})$	$f(\text{H}_2\text{O})/f(\text{D}_2\text{O})$	$\lg P$
1	3.23	1.36	2.38	1.40
2	5.2	2.9	1.79	0.90
3	1.15	0.7	1.64	0.50

Таблица 2. Зависимость коэффициентов ингибирования для  $\text{>NO}^\bullet$  1 от изотопного состава растворителя

Доля тяжелой воды	$f$
0	3.25
0.2	3.08
0.5	2.95
0.84	1.59
1	1.36

ций (2) и (4) происходит частичная замена  $\text{HO}_2^\bullet$  на  $\text{DO}_2^\bullet$ , что приводит к уменьшению значений  $f$ .

При окислении ЛН в среде D<sub>2</sub>O происходит передача цепи между мицеллами при участии радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$  ( $\text{DO}_2^\bullet$ ), как и в среде H<sub>2</sub>O [11, 21]. Это подтверждается влиянием СОД на кинетику процесса. При концентрации СОД 100 Ед/мл скорость окисления ЛН в среде D<sub>2</sub>O снизилась на 24.3%. Супероксидддисмутаза селективно реагирует с  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , снижая тем самым концентрацию  $\text{HO}_2^\bullet$  [11, 22], а следовательно, и концентрацию  $\text{DO}_2^\bullet$ . В результате уменьшается эффективность передачи цепи между мицеллами, что приводит к снижению скорости окисления ЛН в среде D<sub>2</sub>O.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образующийся при окислении метиллинолеата гидропероксидный радикал в результате обратимого депротонирования/протонирования обменивается в тяжелой воде на радикал  $\text{DO}_2^\bullet$ , который также ведет цепи окисления, но значительно медленнее участвует в их обрыве. Подтверждением образования  $\text{DO}_2^\bullet$  является снижение коэффициента ингибирования нитроксильными радикалами, которое связано с невозможностью реакции  $\text{DO}_2^\bullet$  с  $\text{>NO}^\bullet$ . Кинетический изотопный эффект растворителя при окислении метиллинолеата в мицеллах составил 0.71. При этом в тяжелой воде незначительно снижается скорость иницирования.

Авторы благодарят профессора Е.М. Плисса за полезную дискуссию.

Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом (грант 20-13-00148).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогинский В.А.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 521.
2. *Yin H., Xu L., Porter N.A.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 10. P. 5944.
3. *Panov A.* // Mol. Biol. 2018. V. 52. № 3. P. 295.
4. *Poon J., Zilka O., Pratt D.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 33. P. 14331.
5. *Пучков С.В., Непомнящих Ю.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 42.
6. *Тихонов И.В., Москаленко И.В., Плисс Е.М. и др.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 14.
7. *Москаленко И.В., Тихонов И.В., Плисс Е.М. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 25.
8. *Soloviev M., Moskalenko I., Pliss E.* // Reac. Kin. Mech. Cat. 2019. V. 127. № 2. P. 561.
9. *Pinchuk I., Lichtenberg D.* // Chem. Phys. Lipids. 2017. V. 205. P. 42.
10. *Fulczyk A., Lata E., Talik E., Kowalska T., Sajewicz M.* // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 541.
11. *Roginsky V., Barsukova T.* // Chem. Phys. Lipids. 2001. V. 111. № 1. P. 87.
12. *Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 4. P. 1041.
13. *Covington A.K., Paabo M., Robinson R.A., Bates R.G.* // Anal. Chem. 1968. V. 40. № 4. P. 700.
14. *Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2002. V. 34. № 3. P. 162.

15. Wang Y., Xiao J., Suzek T.O. et al. // *Nucleic Acids Res.* 2011. V. 40. № D1. P. D400.
16. Amorati R., Baschieri A., Morroni G., Gambino R., Valgimigli L. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 23. P. 7924.
17. Musialik M., Kita M., Litwinienko G. // *Org. Biomol. Chem.* 2008. V. 6. № 4. P. 677.
18. Assali M., Rakovsky J., Votava O., Fittschen C. // *Intern. J. Chem. Kinet.* 2020. V. 52. № 3. P. 197.
19. Baschieri A., Valgimigli L., Gabbanini S. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 32. P. 10354.
20. Harrison K.A., Haidasz E.A., Griesser M., Pratt D.A. // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. № 28. P. 6068.
21. Тихонов И.В., Плисс Е.М., Бородин Л.И., Кузнецова Т.А., Сень В.Д. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. №. 10. С. 2438.
22. Тихонов И.В., Плисс Е.М., Бородин Л.И., Сень В.Д. // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 6. С. 20.
23. Pliss E., Soloviev M., Sen' V. et al. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2021. V. 132. № 2. P. 617.
24. Sen V.D., Tikhonov I.V., Borodin L.I. et al // *J. Phys. Org. Chem.* 2015. V. 28. № 1. P. 17.
25. Тихонов И.В., Бородин Л.И., Плисс Е.М. // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 11. С. 3.

---

---

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

---

---

УДК 535.71

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ЭТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИД–ПРОТОНОДОНОР  
ИЗ ФРАКЦИИ C<sub>4</sub> ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ РЕАКЦИИ  
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА**© 2022 г. Г. Е. Заиков<sup>1\*</sup>, М. И. Арсис<sup>1</sup>, Д. С. Андреев<sup>2</sup>, А. В. Игнатов<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup>Себряковский филиал Волгоградского государственного  
технического университета, Михайловка, Волгоградской обл., Россия

\*E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 08.12.2021;

после доработки 26.01.2022;

принята в печать 21.02.2022

Методом *ab initio* HF/3-21G изучен механизм инициирования изобутилена в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид–протонодонор (вода, фенол, соляная кислота). Оценена энергетика этих реакций, получены значения их энергии активации и тепловых эффектов. Установлено, что в ряду изучаемых катализаторов увеличение энергии активации реакции инициирования олигомеризации изобутилена из фракции C<sub>4</sub> симбатно с селективностью этого процесса.

**Ключевые слова:** селективность, фракция C<sub>4</sub>, изобутилен, метод *ab initio* HF/3-21G, олигомеризация, реакция инициирования, аквакомплекс этилалюминийдихлорида, фенол, соляная кислота, энергия активации, тепловой эффект.

DOI: 10.31857/S0207401X22070160

**ВВЕДЕНИЕ**

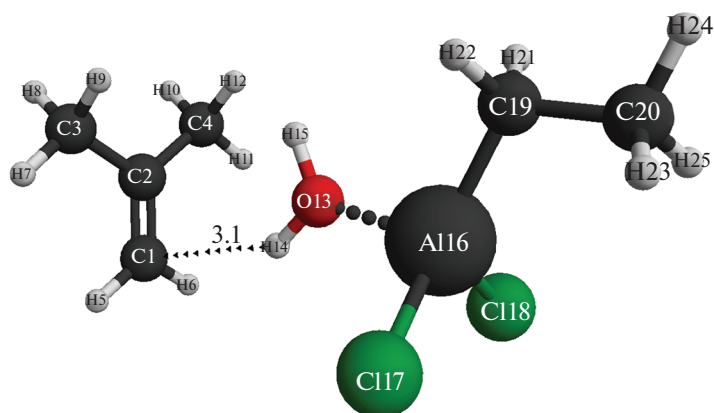
Селективность химических реакций является важнейшей характеристикой многих технологических процессов, в частности процессов олигомеризации (теломеризации, полимеризации, изомеризации и т.д.) изобутилена из фракции C<sub>4</sub> в присутствии комплексных катализаторов типа этилалюминийдихлорид–протонодонор (вода, фенол, соляная кислота) [1–4]. Эта реакция относится к очень быстрым процессам, изучению которых уделяется достаточно большое внимание последнее время. Это касается как особенностей кинетики, так и квантовохимического моделирования в растворе и газовой фазе [5–8]. В работе [1] показано, что дальнейшему пониманию вопроса о селективности вышеперечисленных инициаторов может способствовать квантовохимическое изучение механизмов инициирования изобутилена в присутствии этих катализаторов. Однако представленные расчеты в этой работе выполнены полуэмпирическим методом CNDO/2, ошибка которого по энергетическим параметрам составляет 40 кДж/моль и как минимум на сегодняшний день эти расчеты требуют уточнения.

В связи с этим целями настоящей работы были изучение механизма инициирования реакции оли-

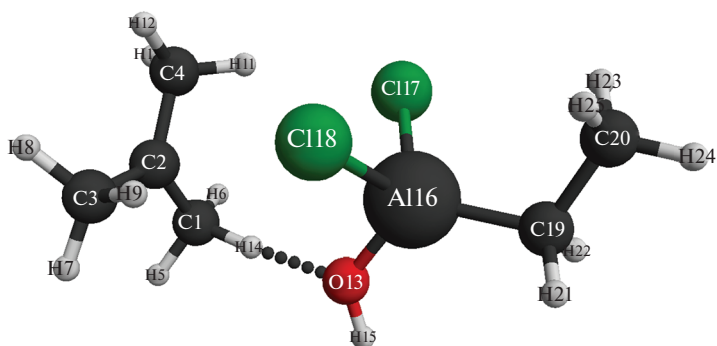
гомеризации изобутилена из фракции C<sub>4</sub> в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>) – протонодонор (H<sub>2</sub>O, HOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, HCl) квантовохимическим методом *ab initio* HF/3-21G, точность которого равна 5 кДж/моль, и в связи с новыми полученными данными – более глубокая интерпретация вопроса о селективности этого процесса.

**МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

Квантовохимический расчет изучаемых механизмов реакций выполнялся методом *ab initio* HF/3-21G [9] по методике, примененной, например, в работах [10–13], с использованием программного обеспечения, представленного в работах [14–16]. Расчет выполнен для изолированной молекулы в газовой фазе и, для сравнения, в гептане. Общий заряд изучаемых систем равен нулю, а мультиплетность равна единице. Оптимизация положения изучаемых изоолефинов относительно катализатора на каждом этапе взаимодействия выполнялась по всем параметрам. В качестве координат реакции для изобутилена были выбраны два направления: H<sup>+</sup>–C<sub>α</sub> (атака протоном на α-уг-



**Рис. 1.** Структура исходной модели комплексного катализатора  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода ( $\text{C}_\alpha$ ) с изобутиленом. Расстояние между атомами C1 и H14 равно 3.1 Å.

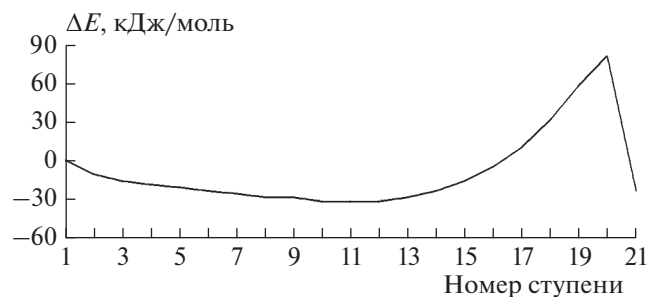


**Рис. 2.** Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода ( $\text{C}_\alpha$ ) с изобутиленом.

леродный атом) и  $\text{H}^+ - \text{C}_\beta$  (атака протоном на  $\beta$ -углеродный атом).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры исходных и конечных моделей взаимодействия активных центров (АЦ) комплекс-



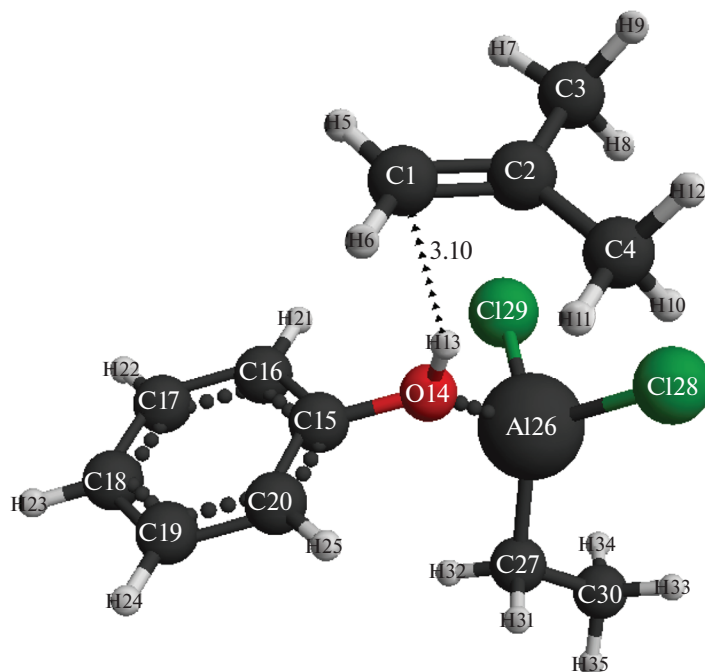
**Рис. 3.** Изменение общей энергии ( $\Delta E$ ) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода ( $\text{C}_\alpha$ ) с изобутиленом.

ных катализаторов с изобутиленом показаны ниже на рис. 1–9, изменение зарядов на атомах – в табл. 1–3.

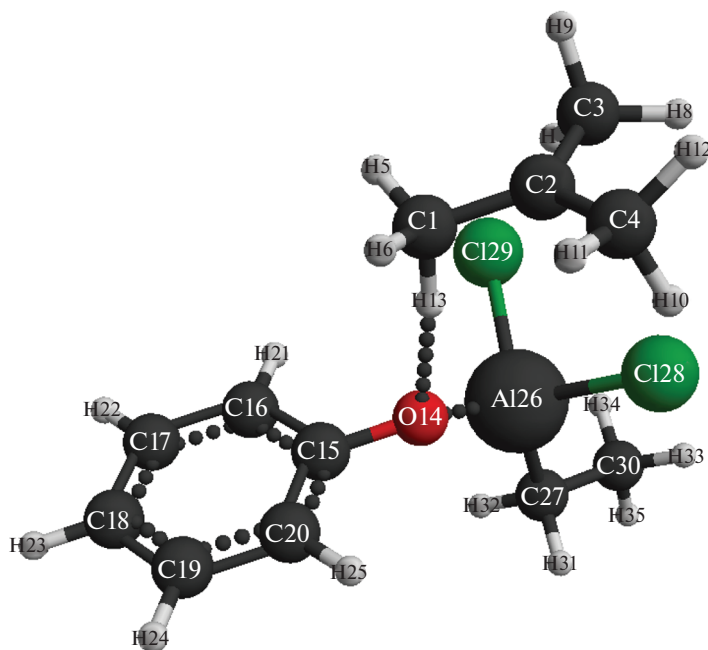
Рассмотрим процесс инициирования изобутилена в присутствии комплексного катализатора этилалюминийдихлорид–вода (рис. 1, 2). В процессе реакции происходят одновременный разрыв связей  $\text{O}(13) - \text{H}(14)$  и превращение двойной связи  $\text{C}(1) = \text{C}(2)$  в одинарную и формирование новой связи –  $\text{C}(2) - \text{H}(14)$  и противоиона ( $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ )<sup>-</sup>. При этом формируется иницирующая частица  $\text{H}^{+\delta}(14)$ , которая присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому изобутилена  $\text{C}(1)$ . Заряд на иницирующей частице  $\text{H}^{+\delta}(14)$  возрастает в процессе реакции от +0.5 до +0.6 (см. табл. 1), что соответствует весьма существенному увеличению кислотной силы АЦ катализатора в реакционной среде. Энергетический барьер реакции равен 113 кДж/моль, а энтальпия равна –24 кДж/моль (см. рис. 3). Реакция экзотермична и идет по схеме согласованных взаимодействий.

Моделирование реакции инициирования изобутилена в присутствии комплексного катализатора





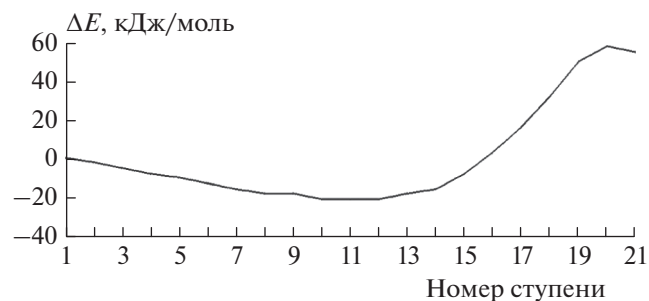
**Рис. 4.** Структура исходной модели комплексного катализатора  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –фенол ( $\text{C}_\alpha$ ) с изобутиленом. Расстояние между атомами C1 и H13 здесь и ниже на рис. 7 равно 3.1 Å.



**Рис. 5.** Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –фенол ( $\text{C}_\alpha$ ) с изобутиленом.

этилалюминийдихлорид–фенол представлено на рис. 4, 5. В процессе взаимодействия компонентов реакции происходят одновременный разрыв связей  $\text{O}(14)\text{--H}(13)$  и превращение двойной  $\text{C}(1)=\text{C}(2)$

связи в одинарную и формирование новой связи  $\text{--C}(1)\text{--H}(13)$  и противоиона  $(\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{--OC}_6\text{H}_5)^-$ . При этом формируется инициирующая частица  $\text{H}^{+\delta}(13)$ , которая присоединяется к наиболее гид-

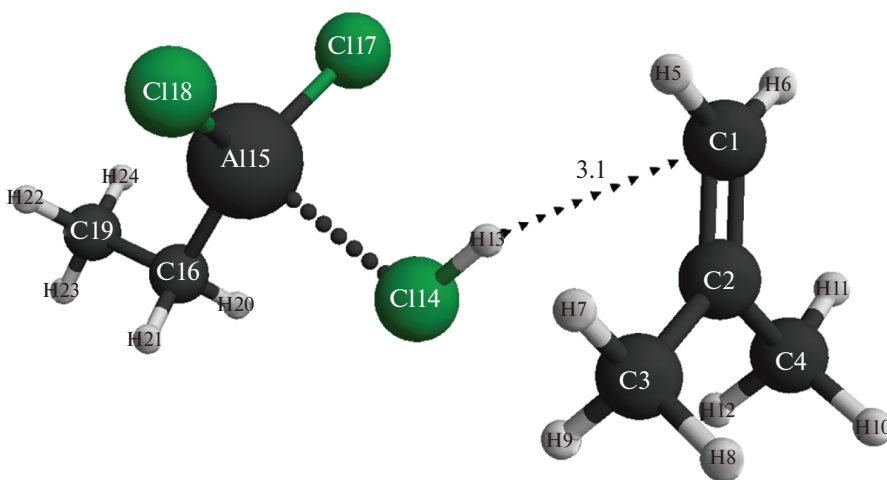


**Рис. 6.** Изменение общей энергии ( $\Delta E$ ) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –фенол ( $\text{C}_\alpha$ ) с изобутиленом.

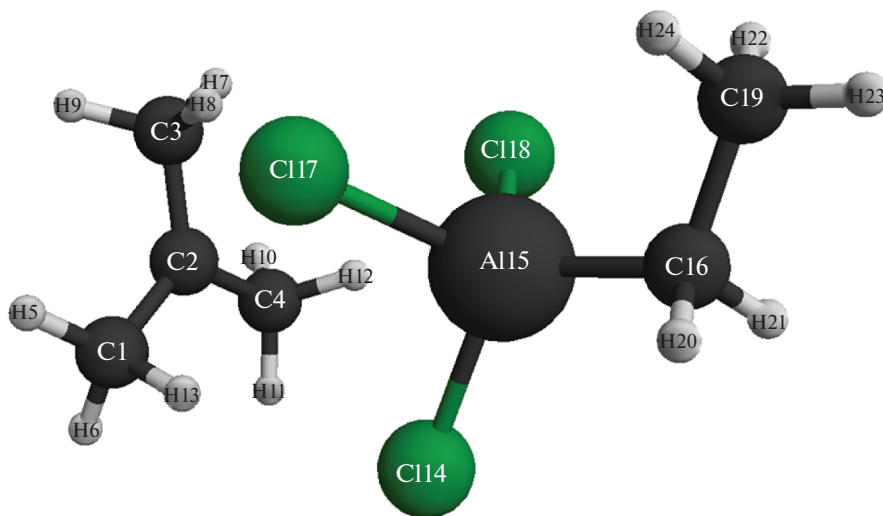
рогенизированному атому изобутилена C(1). Заряд на иницирующей частице  $\text{H}^{+\delta}(13)$  возрастает в процессе реакции от +0.5 до +0.6 (см. табл. 2), что (как и в случае с аквакомплексом этилалюминий-

дихлорида) соответствует увеличению кислотной силы АЦ катализатора в реакционной среде. Энергетический барьер реакции составляет 79 кДж/моль, а тепловой эффект равен  $-76$  кДж/моль (см. рис. 6). Реакция носит эндотермический характер и проходит по схеме согласованных взаимодействий.

На рис. 7, 8 представлены исходная и конечная атомно-молекулярные структуры взаимодействия комплексного катализатора этилалюминийдихлорид – соляная кислота изобутиленом. Анализ изменения длин связей показал, что в процессе реакции происходят обычное акцептирование протона  $\text{H}^{+\delta}(13)$  из каталитического комплекса (разрыв связи  $\text{H}(13)–\text{Cl}(14)$ ) и присоединение его к  $\alpha$ -углеродному атому изобутилена по правилу Марковникова ( $\text{C}(1)–\text{H}(13)$ ). Двойная связь  $\text{C}(1)=\text{C}(2)$  при этом превращается в одинарную, и формируется про-



**Рис. 7.** Структура исходной модели комплексного катализатора  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$  – соляная кислота ( $\text{C}_\alpha$ ) с изобутиленом.



**Рис. 8.** Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$  – соляная кислота ( $\text{C}_\alpha$ ) с изобутиленом.

Таблица 1. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора  $AlCl_3 \cdot C_2H_5$ -вода ( $C_{ij}$ ) с изобутиленом

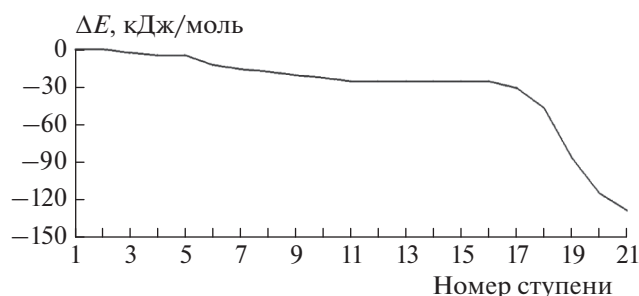
Атом	Номер ступени взаимодействия																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21				
C(1)	-0.436	-0.424	-0.432	-0.434	-0.438	-0.443	-0.453	-0.461	-0.475	-0.495	-0.517	-0.545	-0.579	-0.621	-0.659	-0.713	-0.761	-0.812	-0.854	-0.855	-0.633				
C(2)	-0.095	-0.115	-0.114	-0.118	-0.119	-0.119	-0.114	-0.113	-0.106	-0.093	-0.080	-0.063	-0.044	-0.021	-0.006	0.021	0.043	0.069	0.104	0.157	-0.047				
C(3)	-0.599	-0.606	-0.608	-0.608	-0.609	-0.609	-0.608	-0.608	-0.608	-0.608	-0.608	-0.609	-0.610	-0.611	-0.613	-0.615	-0.618	-0.622	-0.630	-0.651	-0.549				
C(4)	-0.599	-0.607	-0.617	-0.618	-0.618	-0.617	-0.617	-0.617	-0.617	-0.617	-0.618	-0.619	-0.621	-0.624	-0.626	-0.634	-0.636	-0.642	-0.654	-0.684	-0.628				
H(5)	0.220	0.216	0.214	0.215	0.216	0.217	0.218	0.219	0.221	0.222	0.224	0.226	0.229	0.232	0.237	0.242	0.249	0.256	0.263	0.265	0.235				
H(6)	0.223	0.227	0.227	0.228	0.230	0.232	0.234	0.236	0.239	0.242	0.246	0.250	0.256	0.264	0.272	0.286	0.295	0.305	0.312	0.308	0.235				
H(7)	0.225	0.218	0.217	0.217	0.217	0.218	0.218	0.219	0.219	0.220	0.221	0.222	0.223	0.224	0.226	0.227	0.230	0.235	0.243	0.258	0.235				
H(8)	0.233	0.236	0.235	0.235	0.236	0.237	0.237	0.237	0.238	0.238	0.239	0.239	0.240	0.241	0.242	0.244	0.247	0.250	0.257	0.267	0.217				
H(9)	0.190	0.200	0.211	0.214	0.216	0.219	0.221	0.223	0.225	0.227	0.229	0.230	0.232	0.234	0.237	0.238	0.243	0.249	0.261	0.291	0.522				
H(10)	0.233	0.234	0.231	0.232	0.233	0.233	0.233	0.234	0.235	0.235	0.236	0.236	0.237	0.238	0.239	0.241	0.243	0.247	0.255	0.275	0.233				
H(11)	0.229	0.232	0.238	0.239	0.240	0.241	0.242	0.244	0.246	0.248	0.251	0.254	0.258	0.264	0.265	0.273	0.277	0.286	0.303	0.343	0.274				
H(12)	0.189	0.206	0.226	0.228	0.230	0.231	0.233	0.234	0.235	0.235	0.235	0.236	0.236	0.235	0.238	0.239	0.242	0.246	0.253	0.257	0.209				
O(13)	-0.802	-0.807	-0.811	-0.813	-0.816	-0.819	-0.822	-0.825	-0.829	-0.833	-0.837	-0.842	-0.847	-0.853	-0.859	-0.864	-0.870	-0.874	-0.876	-0.878	-0.840				
H(14)	0.498	0.500	0.494	0.495	0.495	0.496	0.496	0.499	0.503	0.507	0.514	0.523	0.535	0.549	0.564	0.580	0.595	0.604	0.594	0.541	0.274				
H(15)	0.488	0.493	0.495	0.494	0.494	0.493	0.492	0.491	0.490	0.489	0.487	0.485	0.483	0.480	0.476	0.473	0.467	0.460	0.448	0.426	0.477				
Al(16)	1.457	1.462	1.478	1.480	1.481	1.481	1.480	1.481	1.481	1.480	1.479	1.479	1.478	1.478	1.480	1.483	1.486	1.490	1.496	1.499	1.475				
Cl(17)	-0.605	-0.624	-0.631	-0.632	-0.631	-0.632	-0.633	-0.634	-0.634	-0.635	-0.635	-0.635	-0.636	-0.637	-0.637	-0.636	-0.638	-0.639	-0.643	-0.649	-0.620				
Cl(18)	-0.606	-0.617	-0.615	-0.616	-0.616	-0.616	-0.616	-0.617	-0.618	-0.619	-0.620	-0.622	-0.624	-0.627	-0.630	-0.636	-0.640	-0.648	-0.661	-0.685	-0.625				
C(19)	-0.918	-0.902	-0.912	-0.913	-0.913	-0.913	-0.912	-0.912	-0.911	-0.909	-0.908	-0.906	-0.905	-0.903	-0.903	-0.903	-0.901	-0.899	-0.895	-0.888	-0.917				
C(20)	-0.586	-0.590	-0.591	-0.592	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.589	-0.589	-0.587	-0.586				
H(21)	0.217	0.221	0.213	0.213	0.212	0.211	0.210	0.209	0.209	0.208	0.207	0.206	0.206	0.205	0.203	0.202	0.199	0.194	0.187	0.177	0.215				
H(22)	0.214	0.220	0.222	0.222	0.222	0.221	0.221	0.221	0.220	0.220	0.220	0.219	0.218	0.218	0.217	0.218	0.216	0.214	0.212	0.206	0.213				
H(23)	0.213	0.213	0.212	0.212	0.212	0.212	0.212	0.212	0.212	0.213	0.213	0.213	0.213	0.214	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.212				
H(24)	0.207	0.207	0.207	0.207	0.206	0.206	0.206	0.205	0.205	0.205	0.204	0.204	0.203	0.203	0.202	0.201	0.200	0.198	0.195	0.189	0.205				
H(25)	0.212	0.210	0.212	0.212	0.212	0.212	0.212	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.209	0.209	0.210	0.209	0.208	0.207	0.206	0.211				

Таблица 2. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора  $AlCl_3 \cdot C_2H_5$ -фенол ( $C_{10}$ ) с изобутиленом

Атом	Номер ступени взаимодействия																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0.449	-0.452	-0.454	-0.460	-0.450	-0.457	-0.466	-0.477	-0.491	-0.508	-0.530	-0.556	-0.594	-0.630	-0.672	-0.719	-0.769	-0.822	-0.848	-0.824	-0.779
C(2)	-0.073	-0.075	-0.077	-0.074	-0.099	-0.095	-0.091	-0.085	-0.078	-0.068	-0.056	-0.041	-0.017	0.000	0.020	0.043	0.068	0.100	0.137	0.202	0.226
C(3)	-0.619	-0.619	-0.620	-0.620	-0.619	-0.620	-0.619	-0.619	-0.619	-0.619	-0.619	-0.620	-0.625	-0.624	-0.626	-0.629	-0.634	-0.643	-0.656	-0.684	-0.692
C(4)	-0.618	-0.619	-0.621	-0.619	-0.620	-0.619	-0.620	-0.620	-0.620	-0.620	-0.620	-0.621	-0.622	-0.624	-0.625	-0.628	-0.631	-0.637	-0.652	-0.683	-0.697
H(5)	0.206	0.207	0.208	0.209	0.213	0.214	0.216	0.218	0.220	0.223	0.226	0.231	0.237	0.242	0.250	0.258	0.267	0.277	0.284	0.286	0.287
H(6)	0.204	0.205	0.207	0.208	0.212	0.213	0.215	0.216	0.218	0.220	0.222	0.225	0.228	0.233	0.239	0.247	0.255	0.264	0.270	0.268	0.266
H(7)	0.210	0.211	0.211	0.212	0.216	0.216	0.217	0.219	0.220	0.222	0.224	0.226	0.233	0.235	0.239	0.243	0.250	0.262	0.279	0.337	0.364
H(8)	0.249	0.249	0.252	0.253	0.253	0.256	0.257	0.259	0.261	0.262	0.263	0.264	0.269	0.270	0.272	0.274	0.278	0.286	0.297	0.289	0.286
H(9)	0.223	0.224	0.225	0.225	0.229	0.229	0.229	0.229	0.229	0.229	0.229	0.229	0.228	0.229	0.230	0.232	0.234	0.238	0.249	0.268	0.274
H(10)	0.254	0.259	0.263	0.263	0.262	0.264	0.266	0.269	0.271	0.273	0.274	0.276	0.275	0.279	0.282	0.286	0.290	0.296	0.319	0.357	0.375
H(11)	0.205	0.205	0.205	0.206	0.209	0.209	0.210	0.210	0.211	0.212	0.213	0.214	0.213	0.215	0.217	0.219	0.223	0.228	0.238	0.255	0.265
H(12)	0.221	0.221	0.221	0.221	0.224	0.224	0.224	0.224	0.224	0.224	0.225	0.225	0.228	0.228	0.230	0.232	0.235	0.240	0.249	0.265	0.272
H(13)	0.494	0.493	0.492	0.492	0.495	0.496	0.497	0.500	0.504	0.509	0.516	0.525	0.537	0.550	0.564	0.578	0.588	0.591	0.562	0.493	0.448
O(14)	-0.860	-0.860	-0.861	-0.863	-0.866	-0.868	-0.870	-0.873	-0.876	-0.879	-0.883	-0.888	-0.893	-0.897	-0.902	-0.907	-0.912	-0.917	-0.921	-0.934	-0.962
C(15)	0.323	0.319	0.318	0.321	0.323	0.323	0.323	0.323	0.324	0.324	0.324	0.325	0.327	0.328	0.329	0.332	0.336	0.348	0.366	0.408	0.450
C(16)	-0.256	-0.253	-0.254	-0.255	-0.255	-0.255	-0.256	-0.257	-0.258	-0.259	-0.260	-0.261	-0.262	-0.262	-0.264	-0.265	-0.267	-0.269	-0.274	-0.290	-0.300
C(17)	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.230	-0.230	-0.229
C(18)	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.231	-0.231	-0.231	-0.231	-0.232	-0.232	-0.233	-0.233	-0.234	-0.236	-0.238	-0.243	-0.253	-0.261
C(19)	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.233	-0.232	-0.233	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.231	-0.231	-0.230	-0.230	-0.229
C(20)	-0.247	-0.245	-0.245	-0.245	-0.246	-0.246	-0.246	-0.246	-0.247	-0.247	-0.248	-0.249	-0.250	-0.251	-0.252	-0.254	-0.256	-0.260	-0.266	-0.277	-0.288
H(21)	0.321	0.317	0.317	0.316	0.313	0.313	0.312	0.312	0.312	0.311	0.311	0.310	0.306	0.304	0.302	0.300	0.298	0.290	0.282	0.273	0.269
H(22)	0.272	0.272	0.271	0.271	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270	0.269	0.269	0.269	0.268	0.268	0.267	0.266	0.264	0.262	0.257	0.248	0.242
H(23)	0.265	0.265	0.264	0.264	0.264	0.264	0.264	0.263	0.263	0.263	0.263	0.262	0.262	0.261	0.261	0.260	0.258	0.256	0.251	0.241	0.234
H(24)	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	0.266	0.266	0.266	0.266	0.265	0.265	0.264	0.264	0.263	0.261	0.259	0.254	0.244	0.238
H(25)	0.282	0.283	0.282	0.283	0.283	0.283	0.283	0.282	0.282	0.282	0.281	0.281	0.281	0.280	0.279	0.278	0.276	0.273	0.267	0.253	0.247
Al(26)	1.505	1.506	1.508	1.509	1.514	1.516	1.517	1.518	1.519	1.520	1.521	1.521	1.522	1.523	1.525	1.529	1.533	1.543	1.554	1.569	1.589
C(27)	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.907	-0.907	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.905	-0.905	-0.905	-0.904	-0.903	-0.902	-0.901	-0.901
Cl(28)	-0.635	-0.634	-0.634	-0.634	-0.635	-0.635	-0.636	-0.636	-0.637	-0.638	-0.638	-0.639	-0.641	-0.643	-0.645	-0.649	-0.655	-0.662	-0.678	-0.709	-0.732
Cl(29)	-0.618	-0.619	-0.620	-0.621	-0.628	-0.628	-0.630	-0.631	-0.632	-0.633	-0.635	-0.636	-0.637	-0.639	-0.641	-0.644	-0.648	-0.655	-0.664	-0.689	-0.705
C(30)	-0.591	-0.590	-0.590	-0.591	-0.591	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.591	-0.591	-0.590	-0.589	-0.589
H(31)	0.217	0.216	0.215	0.215	0.215	0.215	0.215	0.215	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214	0.213	0.213	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214
H(32)	0.225	0.224	0.223	0.224	0.224	0.223	0.223	0.222	0.222	0.222	0.222	0.221	0.221	0.221	0.220	0.220	0.219	0.218	0.217	0.216	0.214
H(33)	0.211	0.210	0.210	0.211	0.210	0.210	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.211	0.210	0.210	0.209	0.210	0.209	0.208	0.206	0.204
H(34)	0.210	0.210	0.210	0.209	0.210	0.210	0.210	0.210	0.209	0.209	0.209	0.209	0.207	0.207	0.207	0.207	0.207	0.207	0.206	0.206	0.206
H(35)	0.205	0.205	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.203	0.203	0.203	0.203	0.202	0.202	0.202	0.201	0.201	0.200	0.199	0.197	0.194	0.193

Таблица 3. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора  $AlCl_3 \cdot C_2H_5$  – соляная кислота ( $C_{10}$ ) с изобутиленом

АТОМ	Номер ступени взаимодействия																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0.427	-0.428	-0.430	-0.432	-0.435	-0.443	-0.445	-0.449	-0.455	-0.464	-0.479	-0.496	-0.522	-0.543	-0.567	-0.592	-0.613	-0.660	-0.698	-0.701	-0.704
C(2)	-0.088	-0.090	-0.091	-0.093	-0.094	-0.099	-0.102	-0.103	-0.103	-0.101	-0.090	-0.078	-0.058	-0.043	-0.022	0.003	0.036	0.104	0.193	0.203	0.206
C(3)	-0.604	-0.605	-0.605	-0.605	-0.605	-0.614	-0.615	-0.615	-0.615	-0.615	-0.614	-0.615	-0.617	-0.619	-0.623	-0.629	-0.643	-0.672	-0.698	-0.704	-0.705
C(4)	-0.603	-0.603	-0.604	-0.604	-0.605	-0.601	-0.601	-0.601	-0.601	-0.601	-0.602	-0.604	-0.606	-0.608	-0.611	-0.616	-0.625	-0.644	-0.694	-0.702	-0.706
H(5)	0.218	0.219	0.220	0.222	0.224	0.243	0.246	0.250	0.253	0.258	0.262	0.268	0.275	0.283	0.294	0.306	0.321	0.333	0.291	0.283	0.279
H(6)	0.215	0.216	0.217	0.219	0.220	0.220	0.223	0.225	0.228	0.232	0.236	0.241	0.246	0.254	0.262	0.273	0.286	0.294	0.288	0.286	0.282
H(7)	0.222	0.223	0.223	0.224	0.225	0.253	0.255	0.256	0.258	0.259	0.258	0.261	0.262	0.268	0.274	0.285	0.308	0.345	0.285	0.281	0.280
H(8)	0.224	0.225	0.225	0.226	0.227	0.225	0.227	0.228	0.229	0.230	0.231	0.233	0.235	0.238	0.242	0.248	0.259	0.276	0.372	0.388	0.390
H(9)	0.209	0.211	0.213	0.214	0.216	0.208	0.210	0.212	0.214	0.217	0.220	0.224	0.227	0.232	0.238	0.247	0.255	0.259	0.278	0.279	0.281
H(10)	0.224	0.225	0.225	0.226	0.227	0.228	0.229	0.230	0.231	0.232	0.234	0.236	0.238	0.241	0.245	0.250	0.259	0.270	0.279	0.281	0.282
H(11)	0.219	0.219	0.220	0.220	0.221	0.218	0.219	0.220	0.221	0.223	0.224	0.226	0.228	0.232	0.236	0.243	0.252	0.264	0.267	0.277	0.282
H(12)	0.210	0.212	0.213	0.215	0.217	0.210	0.212	0.214	0.216	0.219	0.222	0.226	0.229	0.234	0.241	0.251	0.270	0.292	0.375	0.386	0.390
H(13)	0.285	0.285	0.285	0.286	0.286	0.283	0.283	0.281	0.279	0.277	0.274	0.270	0.268	0.265	0.265	0.273	0.297	0.335	0.377	0.385	0.395
Cl(14)	-0.258	-0.262	-0.266	-0.270	-0.275	-0.274	-0.279	-0.284	-0.289	-0.295	-0.302	-0.311	-0.322	-0.340	-0.369	-0.421	-0.510	-0.602	-0.654	-0.668	-0.670
Al(15)	1.426	1.427	1.428	1.429	1.429	1.435	1.436	1.437	1.439	1.441	1.443	1.446	1.448	1.453	1.458	1.466	1.477	1.485	1.479	1.476	1.476
C(16)	-0.902	-0.902	-0.902	-0.902	-0.902	-0.901	-0.901	-0.901	-0.900	-0.900	-0.900	-0.899	-0.898	-0.898	-0.896	-0.894	-0.891	-0.888	-0.887	-0.887	-0.887
Cl(17)	-0.552	-0.553	-0.553	-0.554	-0.554	-0.561	-0.561	-0.563	-0.564	-0.566	-0.569	-0.571	-0.575	-0.579	-0.584	-0.593	-0.607	-0.625	-0.659	-0.669	-0.674
Cl(18)	-0.557	-0.557	-0.558	-0.558	-0.559	-0.569	-0.571	-0.574	-0.576	-0.579	-0.580	-0.584	-0.587	-0.592	-0.600	-0.610	-0.628	-0.651	-0.671	-0.670	-0.670
C(19)	-0.595	-0.594	-0.594	-0.594	-0.593	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.594	-0.593	-0.593	-0.593	-0.593	-0.593	-0.593
H(20)	0.244	0.244	0.243	0.243	0.243	0.244	0.244	0.243	0.243	0.242	0.242	0.242	0.241	0.240	0.238	0.236	0.233	0.229	0.227	0.226	0.226
H(21)	0.245	0.244	0.244	0.244	0.243	0.243	0.243	0.243	0.242	0.242	0.241	0.241	0.240	0.239	0.238	0.235	0.232	0.228	0.227	0.226	0.226
H(22)	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.213	0.213	0.213	0.212	0.212	0.212	0.212	0.211	0.211	0.210	0.209	0.207	0.207	0.207	0.206	0.207
H(23)	0.223	0.222	0.222	0.221	0.221	0.222	0.221	0.221	0.220	0.220	0.219	0.219	0.218	0.217	0.215	0.212	0.208	0.204	0.201	0.201	0.200
H(24)	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.209	0.207	0.207	0.207



**Рис. 9.** Изменение общей энергии ( $\Delta E$ ) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$  – соляная кислота ( $\text{C}_\alpha$ ) с изобутиленом.

тивоион ( $\text{AlCl}_3\text{C}_2\text{H}_5$ )<sup>-</sup>. При этом формируется иницирующая частица  $\text{H}^{+\delta}(13)$ , которая присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому изобутилена  $\text{C}(1)$ . Заряд на иницирующей частице  $\text{H}^{+\delta}(13)$  возрастает в процессе реакции от +0.3 до +0.4 (см. табл. 3), что соответствует резкому возрастанию кислотной силы АЦ катализатора в реакционной среде, как и в случае с катализаторами  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{HOC}_6\text{H}_5$  (см. табл. 1–3, из которых также видно, что закон сохранения заряда четко работает на каждой стадии взаимодействия катализатора и изобутилена). Тепловой эффект реакции равен +129 кДж/моль (см. рис. 9). Реакция экзотермична, носит безбарьерный характер и проходит по схеме акцептирования протона из каталитического комплекса.

Изменение зарядов на атомах, поведение фрагментов реакции, разрывы и формирования новых связей свидетельствуют о том, что реакция иницирования изоолефинов с катализаторами этилалюминийдихлорид–вода и этилалюминийдихлорид–фенол идет по схеме согласованных взаимодействий, а с катализатором этилалюминийдихлорид – соляная кислота – по схеме акцептирования протона из каталитического комплекса. Из табл. 4 видно, что энергия активации иницирования изобутилена при атаке на  $\alpha$ -углеродный атом на 50 кДж/моль больше, чем при атаке на  $\beta$ -угле-

родный (катализатор–вода), в реакции фенолом – на 76 кДж/моль, а с соляной кислотой – на 113 кДж/моль, что находится в полном соответствии с правилом Марковникова. Механизмы иницирования при атаке иницирующей частицы на  $\beta$ -углеродный атом аналогичны, но менее энергетически выгодны. Также необходимо отметить (см. табл. 4), что рост энергии активации в ряду изучаемых катализаторов, как в растворителе (гептан), так и в газовой фазе, способствует увеличению селективности этих инициаторов из фракции  $\text{C}_4$ , а это, в свою очередь, находится в полном соответствии с классическим правилом катионной полимеризации олефинов: увеличение кислотной силы АЦ катализаторов электрофильных реакций олигомеризации (полимеризации, теломеризации, изомеризации и т.д.) способствует усилению их активности, но уменьшает селективность их процесса [1]. В данном случае это очевидно еще и потому, что  $rK_a$  комплекса  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  гораздо меньше, чем у  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{HCl}$  [1, 17]. Кроме того, важным моментом является то, что полученные нами значения  $E_a$ , равны 76 кДж/моль (без растворителя) и 76–102 кДж/моль (в гептане) в присутствии аквакомплекса алюмоксана как продукта превращения  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  [18] меньше, чем значения  $E_a$ , равны 113 кДж/моль (без растворителя) и 92–110 кДж/моль (в гептане) в присутствии исходного аквакомплекса этилалюминийдихлорида. Причем значение  $E_a$  аквакомплекса алюмоксана близко к аналогичному значению катализатора  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2-\text{HOC}_6\text{H}_5$ , по селективности занимающего промежуточное положение в ряду изучаемых катализаторов, и равно 76%. Следовательно, можно утверждать, что активным центром, максимально ответственным за иницирование процесса олигомеризации (полимеризации, теломеризации, изомеризации и т.д.), является исходный аквакомплекс этилалюминийдихлорида, селективность которого стремится к 100%, а не аквакомплекс алюмоксана.

**Таблица 4.** Энергии активации ( $E_a$ ), тепловые эффекты ( $Q$ ) и селективность ( $S$ ) реакции иницирования изобутилена из фракции  $\text{C}_4$  (катализатор этилалюминийдихлорид – вода/фенол/соляная кислота)

Субстрат	Катализатор	Координата реакции Н– $\text{C}_\alpha$		Координата реакции Н– $\text{C}_\beta$	$S$ , %
		$E_a^*$ , кДж/моль	$E_a^{**}$ , кДж/моль	$E_a^*$ , кДж/моль	
Изобутилен	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}_2\text{O}$	113	92–110	161	100
	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5-\text{HOC}_6\text{H}_5$	79	76–79	155	79
	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5-\text{HCl}$	0	0	113	53

\* Без растворителя.

\*\* В гептане.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, был изучен механизм инициирования изобутилена в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид–вода, этилалюминийдихлорид–фенол, этилалюминийдихлорид – соляная кислота. Оценена энергетика этих реакций, получены значения ее энергетического барьера и энтальпии. Показано, что энергия активации инициирования изобутилена при атаке на  $\alpha$ -углеродный атом больше, чем на  $\beta$ -углеродный. Установлено, что изученные реакции имеют барьерный характер и в присутствии катализатора с водой (реакция экзотермична) и фенолом (реакция эндотермична) идут по схеме согласованных взаимодействий. В присутствии же соляной кислотой реакция безбарьерна, экзотермична и представляет собой обычное акцептирование протона из каталитического комплекса. Очевидно, что полученные данные квантовохимических расчетов механизма инициирования изобутилена в присутствии катализаторов этилалюминийдихлорид–вода (фенол, соляная кислота) могут способствовать более глубокому пониманию селективности действия этих инициаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С.* Квантовохимический аспект катионной полимеризации олефинов. Уфа: Гилем, 1996.
2. *Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 602.
3. *Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 6. С. 1373.
4. *Разуваев Г.А., Сангалов Ю.А., Ясман Ю.Б., Минскер К.С.* // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1978. Т. 239. № 2. С. 338.
5. *Кольцов Н.И.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2009006X>
6. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080129>
7. *Тарасов Д.Н., Тигер Р.П.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19050133>
8. *Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
9. *Цирельсон В.Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бинном, 2010.
10. *Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al.* // Oxid. Commun. 2019. V. 42. № 1. P. 56.
11. *Babkin V.A., Kozhuhova A.V., Vashuta Yu.A. et al.* // Oxid. Commun. 2019. V. 42. № 1. P. 275.
12. *Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al.* // Oxid. Commun. 2020. V. 43. № 1. P. 24.
13. *Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V.* // Oxid. Commun. 2020. V. 43. № 2. P. 171.
14. *Granovsky A.A.* Firefly version 8 // 2013; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
15. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
16. *Bode V.M., Gordon M.S.* // J. Molec. Graphics. 1998. № 16. P. 133.
17. *Olah G.A.* Friedel-Crafts Chemistry. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1973.
18. *Pasynkiewicz S., Boleslawski M., Sadownik A.* // J. Organomet. Chem. 1976. V. 113. № 4. P. 303.

---

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

---

УДК 541.124:547.235.5:547.772.1

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 1-[2,2-БИС(МЕТОКСИ-NNO-АЗОКСИ)ЭТИЛ]-3,4-ДИНИТРО-1Н-ПИРАЗОЛА**© 2022 г. Б. Л. Корсунский<sup>1, 2</sup>, В. В. Захаров<sup>1\*</sup>, Т. С. Ларикова<sup>1</sup>,  
И. Н. Зюзин<sup>1</sup>, Н. В. Чуканов<sup>1\*\*</sup>, В. В. Неделько<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия<sup>2</sup>ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: vzakh@icp.ac.ru

\*\*E-mail: chukanov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020;

после доработки 15.02.2021;

принята в печать 22.02.2021

С использованием изотермических и неизотермических методов изучена кинетика термического разложения соединения 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1Н-пиразола в широком диапазоне температур. Определены состав газообразных продуктов, теплота плавления и теплота термического разложения. Ниже температуры плавления реакция протекает с ярко выраженным самоускорением и не может быть описана простыми кинетическими законами. Расчетным путем установлены эффективные энергии активации процесса, которые уменьшаются по мере увеличения степени превращения. Полученные результаты объяснены с точки зрения общих представлений о механизме термического разложения твердых органических веществ. В жидкой фазе реакция протекает со слабым самоускорением. Для нее также определены эффективные энергии активации. Выдвинуто предположение, что реакция протекает по последовательному механизму с промежуточным образованием циклического продукта. Сделан вывод о высокой термической устойчивости исследуемого 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1Н-пиразола и о сильной зависимости термостабильности соединений этого класса от числа нитрогрупп в пиразольном цикле.

*Ключевые слова:* энергоемкие соединения, термическое разложение, алкокси-NNO-азоксисоединения, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, масс-спектрометрия, кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X22070081

**ВВЕДЕНИЕ**

Алкокси-NNO-азоксисоединения (N-алкил-N'-алкоксидазен-N-оксиды) образуют относительно новый класс энергоемких соединений [1–3]. Интересной особенностью этих веществ является то, что они имеют одинаковый с широко применяемыми нитраминами (а именно к числу нитраминов принадлежат наиболее мощные из всех известных взрывчатых веществ) элементный состав, но превосходят их по энтальпии образования [4], а также по термической [5] и химической стабильности [6–10].

Число выполненных кинетических исследований алкокси-NNO-азоксисоединений невелико, но при этом были получены весьма интересные результаты. В работе [5] изучена кинетика термического разложения N-алкил-N'-метоксидазен-N-оксидов в газовой фазе. Реакция с высокой точностью описывается уравнением первого порядка. Однако выяснилось, что кинетика процесса

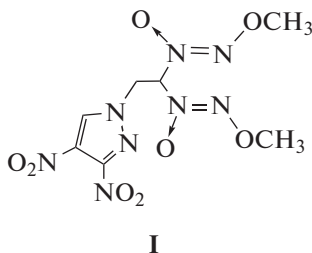
сильно зависит от природы алкильного заместителя. При участии алкильных заместителей  $\text{CH}_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$  энергии активации лежат в диапазоне 48.8–49.2 ккал/моль, а предэкспоненциальные факторы –  $10^{14.5}$ – $10^{14.6} \text{ с}^{-1}$ . На основании этих результатов, информации по составу образующихся продуктов, а также сравнения с литературными данными для родственных нитросоединений был сделан вывод о том, что лимитирующей стадией распада двух вышеупомянутых веществ является мономолекулярный гомолитический распад связи N–O. Однако при участии алкила  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  ситуация резко изменилась: значение энергии активации упало до 35.4 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель составил  $10^{13.3} \text{ с}^{-1}$ . Такой резкий скачок в реакционной способности авторы объяснили тем, что замена алкильного заместителя привела к изменению механизма: теперь уже процесс лимитировался не разрывом связи N–O, а осу-



ществлялся через пятичленное циклическое переходное состояние.

Еще один представитель алкокси-NNO-азоксисоединений, N-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразол, исследован в работе [11] методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ), масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Из данных по тепловыделению и потере массы авторы, применив формулы Киссинджера и Озавы, определили, что значения энергии активации изученной реакции находятся в диапазоне 40,3–41,4 ккал/моль, а предэкспоненциальный фактор – в интервале  $10^{13.1}–10^{13.6}$  с<sup>-1</sup>. Полученные величины оказались близки к тем, что были найдены в работе [5] для N-алкил-N'-метоксидазен-N-оксидов в газовой фазе. Поэтому, по мнению авторов [11], близки и механизмы.

Следует отметить, что при оценке кинетических параметров методами Киссинджера и Озавы первый кинетический порядок реакции постулируется изначально. Поэтому в настоящее время мы ничего не можем сказать о кинетическом поведении алкокси-NNO-азоксисоединений в конденсированном состоянии. В связи с этим в развитие работы [11] мы изучили термическое разложение как в изотермических, так и в неизотермических условиях близкого аналога исследованного в упомянутой работе вещества – 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразола (I) [12]. Соединение I было предложено в качестве компонента смесевых твердых ракетных топлив [13]:



Это вещество принадлежит к числу полифункциональных соединений, так как содержит две различные энергоемкие группы – диазеноксидную и 3,4-динитро-1H-пиразольную. Каждая из этих групп может оказывать влияние на кинетику термического разложения. Подобные эффекты наблюдались ранее при исследовании бифункциональных энергоемких веществ, содержащих тринитрометильную и 1,3,5-триазиновую группы [14, 15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразол (I) синтезировано по известной методике [12]. Его температура плавления (186 °С), ИК-спектры и ЯМР(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C

и <sup>15</sup>N)-спектры соответствовали литературным данным [12]. Перед началом работ вещество перекристаллизовывали из этанола. Чистота продукта подтверждена данными элементного анализа. Найдено, %: С – 25,28, Н – 2,97, N – 33,66. С<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: С – 25,16, Н – 3,02, N – 33,53.

Термическое разложение соединения I в неизотермическом режиме изучено методами ДСК и ТГ с использованием синхронного термического анализатора STA 409C Luxx (Netzsch, Германия), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (Netzsch, Германия), в диапазоне температур 30–350 °С, при продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин, скорости нагрева – 5 °С/мин и массе навески – 1,4 мг. Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов термического разложения соединения I проводился при энергии ионизирующих электронов, равной 70 эВ.

Кинетику термического разложения в изотермических условиях изучали по потере массы с использованием автоматических термовесов АТВ-5 (Россия). Навеска исходного образца в среднем составляла 8,0 мг.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые ДСК, ТГ-анализа и масс-спектрометрии, полученные при скорости нагрева образца исследуемого вещества, равной 5 °С/мин. Теплота плавления составила 9,1 ккал/моль.

Разложение соединения I проявляется на кривой ДСК в виде асимметричного экзотермического пика в температурном диапазоне 210–290 °С; теплота разложения найдена равной 83,7 ккал/моль. Конечная потеря массы конденсированного вещества в изученных условиях достигает почти 80%.

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов разложения, проведенный синхронно с исследованием тепловых эффектов и потери массы образца соединения I, показал, что при скорости нагрева 5,0 град/мин основными газообразными продуктами являются N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO, CH<sub>3</sub>OH и N<sub>2</sub>. Зарегистрирован также пик при *m/e* = 31, относящийся к катион-радикалу CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

На рис. 2 приведены кинетические кривые термического разложения I в изотермическом режиме. Как видно из рисунка, в результате реакции масса образца уменьшается в среднем на 72%, и остается твердый остаток. Поэтому именно эту потерю массы (72%) принимали за 100% превращения. Кинетические кривые I–5 на рисунке соответствуют разложению ниже температуры плавления, а кривые 6–10 – выше нее. Масштаб рисунка таков, что кривые 6–10, соответствующие разложению в

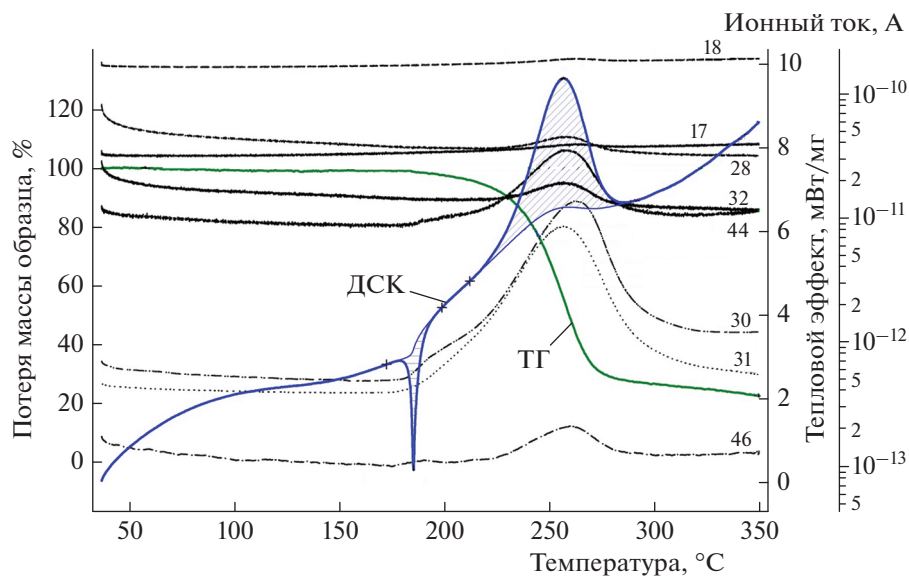


Рис. 1. Кривые ДСК, ТГ-анализа и масс-спектрометрии, иллюстрирующие термическое разложение соединения I при скорости нагрева образца 5°C/мин; цифры при кривых обозначают массы (точнее,  $m/e$ ), регистрируемые в масс-спектре.

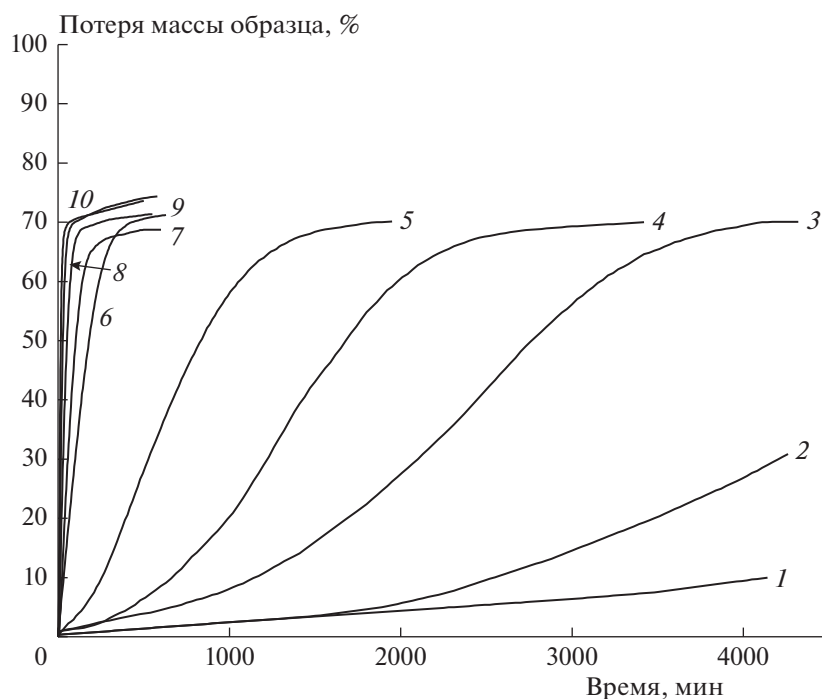
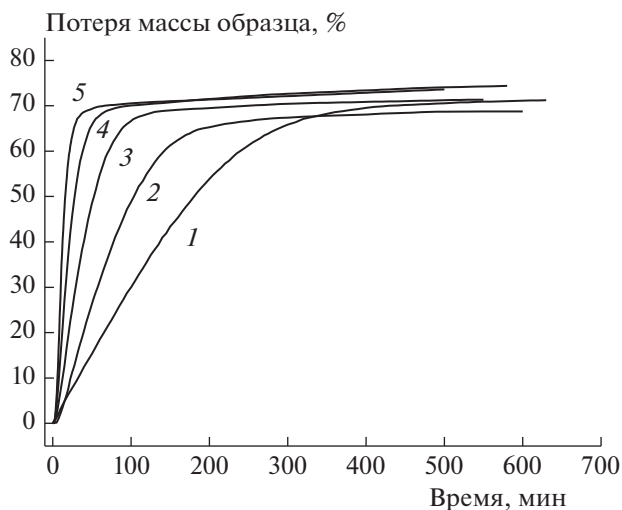


Рис. 2. Кинетические кривые потери массы при термическом разложении соединения I для различных температур (°C): 1 – 160, 2 – 165, 3 – 170, 4 – 175, 5 – 180, 6 – 200, 7 – 210.5, 8 – 220, 9 – 230, 10 – 240.

жидкой фазе, почти сливаются между собой. Поэтому эти кривые выделены в отдельный рис. 3.

Как видно из приведенных рисунков, ниже температуры плавления кинетические кривые имеют ярко выраженный S-образный (самоускоряющийся) характер. В то же время для жидкофазного раз-

ложения такое самоускорение не просматривается. Следовательно, S-образный характер кинетических кривых имеет не химическую, а физическую природу, обусловленную спецификой твердофазного процесса. Известно, что многие твердофазные реакции являются топохимическими. Их протека-



**Рис. 3.** Кинетические кривые потери массы при термическом разложении соединения **I** в жидкой фазе для различных температур (°C): 1 – 200, 2 – 210.5, 3 – 220, 4 – 230, 5 – 240.

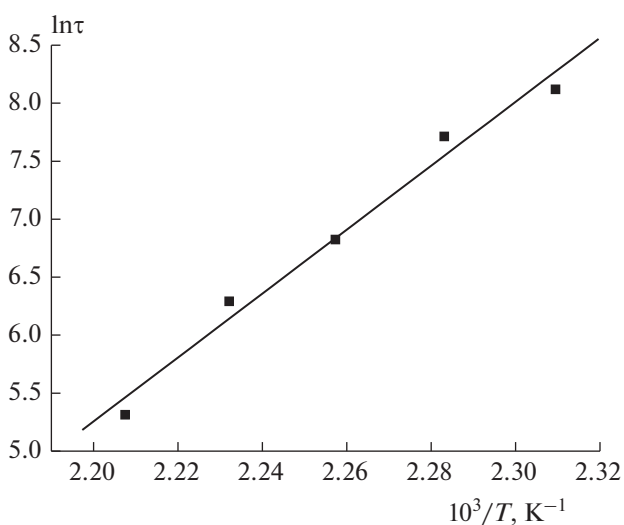
ние связано с появлением и ростом зародышей. Для таких реакций как раз и характерна S-образная кинетика.

Попытки описания твердофазного разложения единой кинетической зависимостью (применялись уравнения автокатализа с разными кинетическими порядками, Праута–Томпкинса, Ерофеева) не увенчались успехом. Впрочем, это не удивительно, учитывая как сложность химического механизма, так и особенности топохимического процесса. Есть еще одна причина столь сложного кинетического поведения. В термовесовом методе, который фак-

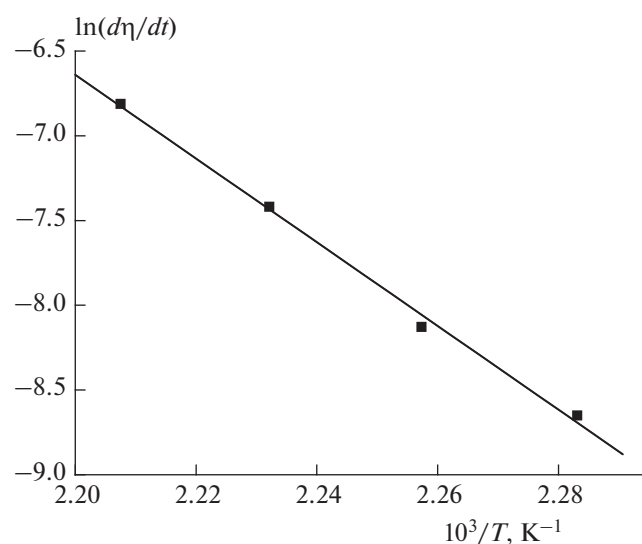
тически фиксирует кинетику образования конечных продуктов, априорно предполагается, что в ходе процесса состав образующихся продуктов не меняется. Между тем из рис. 1 видно, что в нашем случае это далеко не так: состав газообразных (а следовательно, и конденсированных) продуктов заметно меняется. В литературе описано множество подобных случаев, когда кинетику термического разложения твердого вещества не удастся описать единым уравнением [13]. Напомним, что применение часто используемого в твердофазной кинетике уравнения Аврами предполагает использование разных его вариантов при различных степенях превращения [16].

С учетом вышесказанного для получения количественной информации мы построили в аррениусовских координатах температурные зависимости скоростей и времен при заданной степени превращения (метод изоконверсионной кинетики). Примеры таких зависимостей показаны на рис. 4 и 5. Как видно, экспериментальные данные хорошо спрямляются в координатах уравнения Аррениуса.

Величины эффективных энергий активации, определенные упомянутыми способами, приведены в табл. 1 и 2. В целом данные обеих таблиц не вполне совпадают. Это связано с тем, что приведенные в них значения энергий активации являются не истинными, а эффективными величинами, а суммарная скорость реакции не подчиняется закону действующих масс. Тем не менее прослеживается общая тенденция: с увеличением степени превращения эффективная энергия активации (с учетом экспериментальных погрешностей) уменьшается. Такой результат можно объяснить как особенно-



**Рис. 4.** Температурная зависимость времени превращения  $\tau$  соединения **I** при  $\eta = 10\%$  ( $\eta$  – степень превращения).



**Рис. 5.** Температурная зависимость скорости термического разложения соединения **I** при  $\eta = 30\%$ .

Таблица 1. Кинетические параметры термического разложения соединения I, определенные по температурной зависимости времен при заданной степени превращения

Степень превращения, %	Эффективная энергия активации, ккал/моль	
	твердая фаза	расплав
10	55.1 ± 4.4	19.4 ± 2.1
20	59.2 ± 7.2	24.2 ± 1.4
30	57.4 ± 7.1	27.0 ± 1.3
40	55.6 ± 6.4	28.6 ± 1.1
50	51.3 ± 11.5	29.7 ± 0.8
60	48.9 ± 10.6	30.2 ± 0.7
70	46.1 ± 10.1	30.5 ± 0.6
80	43.8 ± 8.8	31.2 ± 0.6

Таблица 2. Кинетические параметры термического разложения соединения I, определенные по температурной зависимости скорости реакции при заданной степени превращения

Степень превращения, %	Эффективная энергия активации, ккал/моль	
	твердая фаза	расплав
7	56.4 ± 2.0	27.2 ± 1.4
30	49.1 ± 2.1	33.6 ± 0.8

стями химического механизма реакции (а именно сменой доминирующей реакции на промежуточной стадии разложения — например, вследствие вовлечения в реакцию промежуточного продукта разложения), так и физическими факторами, которые являются специфическими особенностями кинетики термического разложения многих твердых органических веществ [17]. Дело в том, что по мере разложения твердого органического вещества нередко образуются жидкие продукты, в которых твердый субстрат частично растворяется. Таким образом, уже при малых степенях превращения реакция приобретает двухфазный характер: она протекает как в твердой, так и в жидкой фазе, причем с увеличением степени превращения вклад жидкофазного превращения возрастает. Соответственно происходит постепенное уменьшение эффективной энергии активации. Аналогичное влияние на кинетику разложения могут оказывать и другие физические факторы, например, увеличение степени дефектности кристаллов вплоть до их аморфизации или возрастание механических напряжений в кристалле вследствие образования зародышей новой фазы.

Перейдем к рассмотрению термического разложения в жидкой фазе. Выше говорилось, что, в отличие от твердофазного процесса, в расплаве реакция протекает практически без самоускорения (см. рис. 2). Точнее, самоускорение есть, но оно чаще проявляется лишь как замедление снижения скорости разложения с течением времени по сравнению с реакцией первого порядка.

В качестве примера на рис. 6 приведена кинетическая кривая разложения при 230°C в укрупненном масштабе. Подобного рода зависимости характерны для последовательных реакций. В частности, они наблюдались и для термического разложения нитросоединений [18]. То обстоятельство, что с увеличением степени превращения энергия активации возрастает (см. табл. 1 и 2), может свидетельствовать о том, что вторая стадия реакции протекает медленнее первой. Таким образом, плавление не объясняет самоускорения (иначе энергия активации уменьшалась бы вследствие снятия тормозящего эффекта).

Представляется, что при применении метода изоконверсионной кинетики к двух- или многостадийным реакциям использование скорости при данной степени превращения (как температурно-зависимого параметра) более корректно, чем использование времени достижения данной степени превращения,  $\tau$ . Действительно, величина  $\tau$  зависит как от констант скорости процессов, протекающих на начальных стадиях разложения, так и от кинетических параметров последующих стадий. В то же время скорость реакции отражает главным образом вклад реакции, доминирующей при данной степени превращения. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными: эффективная энергия активации, определенная по температурной зависимости величины  $\tau$  для степени превращения, равной 10%, в расплаве имеет нерационально низкое значение — 19.4 ккал/моль (табл. 1), тогда как использование величины скорости ре-

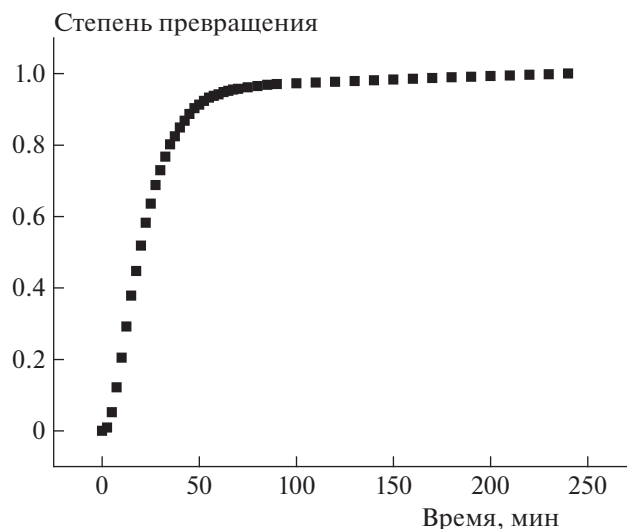
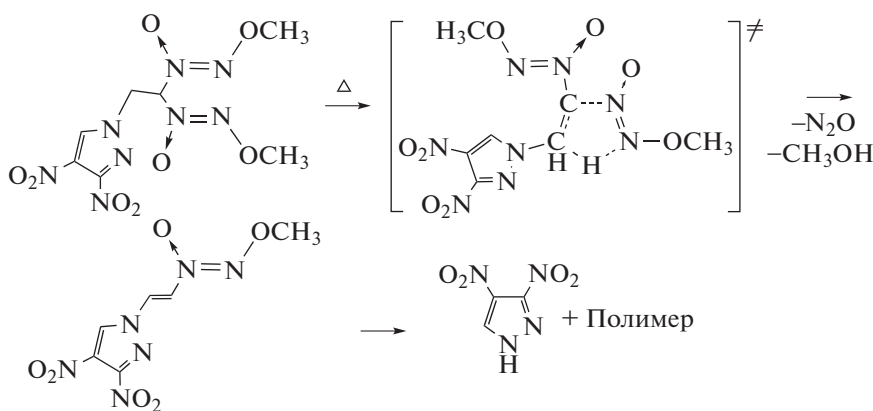


Рис. 6. Кинетика термического разложения соединения 1-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-3,4-динитро-1H-пиразола при 230°C.

акции на глубине реакции 7% (как температурно-зависимого параметра) приводит к более реалистичному значению эффективной энергии активации, равному 27.2 ккал/моль (см. табл. 2).

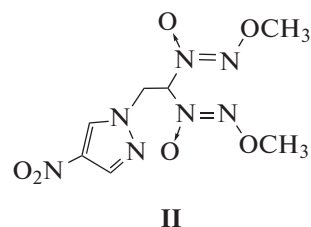
В работе [5] обсуждаются два возможных механизма термического разложения алкокси-NNO-азоксисоединений: через гомолитический разрыв связи N—O и через циклическое переходное со-

стояние. В нашем случае гомолитический разрыв связи N—O исключен, ибо энергия диссоциации связи N—O близка к 50 ккал/моль, что значительно больше величин, представленных в табл. 1 и 2. Поэтому наиболее вероятным представляется протекание реакции по последовательному механизму с образованием промежуточного продукта, возможно, того же типа, что и предложенный в работе [5]:



Подтверждением такого механизма термического разложения соединения I могут служить также обнаруженные в масс-спектрах газообразных продуктов разложения пики, соответствующие CH<sub>3</sub>OH и N<sub>2</sub>O (см. рис. 1).

Кстати, именно такой механизм (без подробного кинетического анализа) предлагается для описания процесса распада родственного исследованному в настоящей работе вещества — N-[2,2-бис(метокси-NNO-азокси)этил]-4-нитропиразолу (II) [11]:



Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что соединение I обладает высокой термической устойчивостью. В то же время сопостав-

ление результатов, представленных на рис. 1 с соответствующими данными работы [11] показывает, что это вещество – менее стабильно, чем соединение II. Таким образом, введение второй нитрогруппы в пиразольный цикл приводит к заметно-му снижению термостабильности. Это согласуется с выводами авторов работы [5] о сильной зависимости термической стабильности алкокси-NNO-азоксисоединений от природы заместителей.

Работа выполнена по теме государственного задания ИПХФ РАН, регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9 и по теме государственного задания ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова, регистрационный номер АААА-А17-117040610346-5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 831.
2. Зюзин И.Н., Нечипоренко Г.Н., Головина Н.И. и др. // Там же. 1997. № 8. С. 1486.
3. Зюзин И.Н., Головина Н.И., Федоров Б.С. и др. // Там же. 2003. № 3. С. 726.
4. Кирпичев Е.П., Зюзин И.Н., Авдонин В.В. и др. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1543.
5. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1506.
6. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 9. С. 1473.
7. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 1. С. 19.
8. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 6. С. 947.
9. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Там же. № 11. С. 1928.
10. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Там же. 2014. Т. 84. № 5. С. 738.
11. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Зюзин И.Н., Неделько В.В., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020146>
12. Зюзин И.Н., Супоницкий К.Ю., Далингер И.Л. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6/7. С. 702.
13. Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 92; <https://doi.org/10.15372/FGV20190310>
14. Захаров В.В., Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Малков Г.В., Шастин А.В., Корсунский Б.Л. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040137>
15. Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С., Захаров В.В., Неделько В.В., Чуканов Н.В., Шастин А.В., // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 64; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080065>
16. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. Пер. с фр. М.: Мир, 1976.
17. Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. № 4. С. 813.
18. Корсунский Б.Л., Дубовицкий Ф.И. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. № 2. С. 402.

---

---

**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ  
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

---

---

УДК 536.46

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАГНИЯ И МЕХАНИЧЕСКОЙ  
АКТИВАЦИИ НА ГОРЕНИЕ В СИСТЕМЕ Ni + Al + Mg**

© 2022 г. Н. А. Кочетов\*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия*

\*E-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021;  
после доработки 16.11.2021;  
принята в печать 20.11.2021

Изучено влияние содержания магния и механической активации исследуемой системы Ni + Al + Mg на удлинение образцов в процессе горения, максимальную температуру и скорость горения, размеры композитных частиц и выход смеси после активации, фазовый состав и морфологию продуктов реакции. Определены параметры синтеза, при которых в полученных продуктах присутствует тройная фаза Ni<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Al. Экспериментально показано, что активация приводит к увеличению скорости реакции и снижает максимальную температуру горения смеси. С увеличением содержания магния в смеси Ni + Al + Mg скорость горения сначала возрастает (при 10%-ном содержании Mg), затем уменьшается, а максимальная температура реакции убывает во всем исследованном диапазоне значений. Наблюдаемые зависимости среднего размера композитных частиц, выхода смеси после механической активации и удлинения образцов в процессе горения от содержания Mg в смеси Ni + Al + Mg не монотонны. Механическая активация приводит к образованию высокопористых продуктов синтеза.

*Ключевые слова:* горение, механическая активация, интерметаллиды, Ni + Al + Mg, фазовый состав продуктов, примесное газовыделение.

**DOI:** 10.31857/S0207401X2207007X**ВВЕДЕНИЕ**

Интерметаллиды на основе алюминида никеля являются перспективными конструкционными материалами и находят широкое применение благодаря сочетанию прочности при высоких температурах, высокой теплопроводности и хорошей коррозионной стойкости [1, 2]. Данные материалы получают методами порошковой металлургии, механосинтезом и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом [1–4].

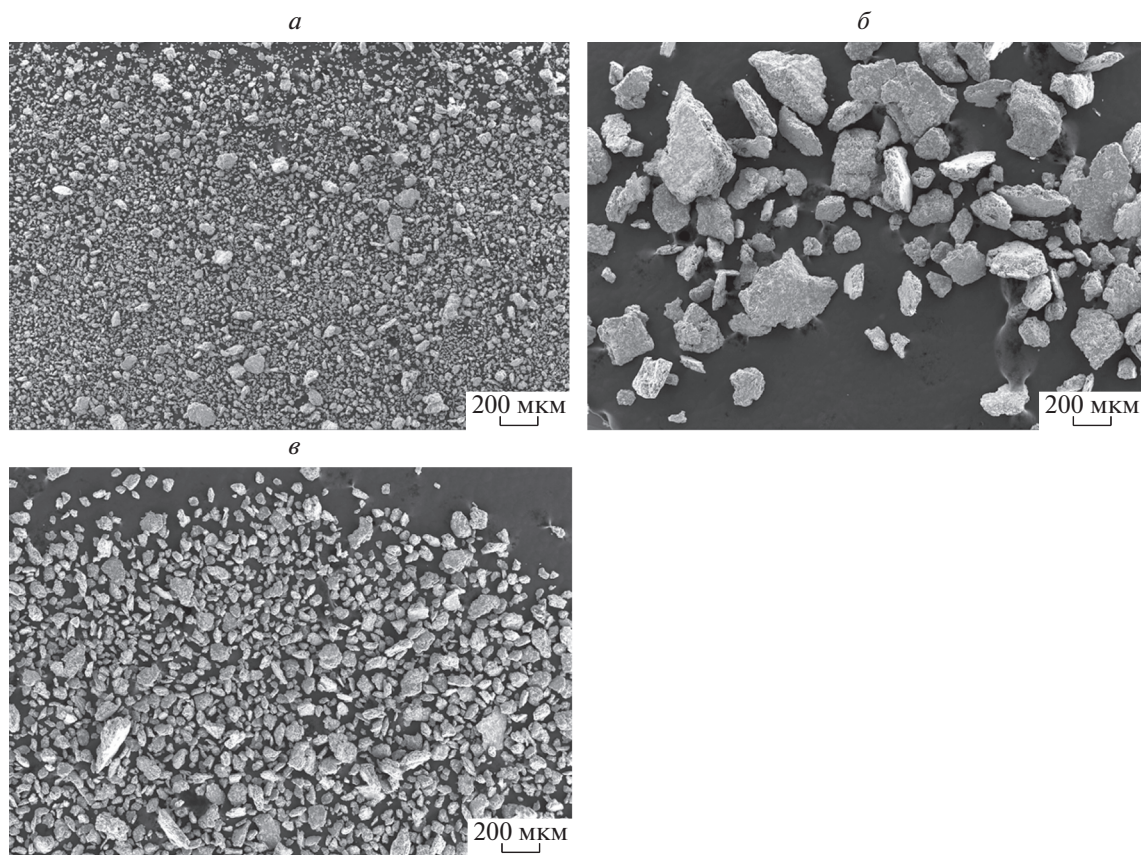
Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик интерметаллидов на основе смеси Ni–Al является введение в состав материала дополнительных элементов [5, 6]. Магниево-алюминидные сплавы являются одними из самых легких, обладают большим значением модуля упругости, высокой механической прочностью и низкой плотностью [7, 8]. Снижение веса сплава на 10% может привести к уменьшению расхода топлива транспортного средства на 3–7% [9–11].

В системе Ni–Al–Mg, кроме двойных интерметаллидов, возможно также образование тройных фаз, в том числе фазы Гейслера – Mg<sub>2</sub>NiAl [12]. Материалы на основе фаз Гейслера привлекают интерес благодаря высокой жаропрочности и жаростой-

кости, трещиностойкости, низкой плотности, низкой ползучести при повышенных температурах [12–14].

Одним из распространенных способов управления реакционной способностью порошковых смесей является метод механической активации (МА) [5, 6, 15–20]. В процессе МА порошковая смесь обрабатывается в шаровой мельнице, формируются композитные частицы, состоящие из слоев исходных компонентов [18–20]. Кроме того, происходит интенсивная пластическая деформация материала, создающая высокую концентрацию дефектов кристаллической структуры и внутренние напряжения. Также после МА обычно наблюдается увеличение площади контакта компонентов смеси и удаление оксидных и адсорбционных слоев с поверхности частиц. Благодаря этим факторам после МА возникает возможность реализовать процесс горения в смесях, не горящих в обычных условиях [19, 20].

В литературе практически отсутствует информация о влиянии содержания магния и МА на горение системы Ni + Al + Mg. Поэтому была поставлена цель – экспериментально выявить влия-



**Рис. 1.** Фотографии композитных частиц, образовавшихся в процессе МА образцов смесей Ni + Al + Mg с различным содержанием магния (мас.%): *a* – 0, *б* – 10, *в* – 20.

ние содержания магния и механической активации на горение системы Ni + Al + Mg.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы порошков алюминия АСД-4 (чистота 99.2 мас.%, средний размер частиц – 10 мкм), карбонильного никеля марки ПНК (чистота 99.9 мас.%, средний размер частиц – 10 мкм), и порошка магния марки МПФ-3 (чистота – 99%, средний размер частиц – 170 мкм). Для получения смеси Ni + Al + xMg исходные порошки перемешивали в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей. Коэффициент  $x$  меняли от 0 до 50 мас.%.

Механическую активацию смесей порошков проводили в механоактиваторе АГО-2 [18–23] с водяным охлаждением в атмосфере воздуха при ускорении 90g в течение 5 мин. Соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1.

В процессе МА часть порошковой смеси налипает (“наклепывается”) на поверхность шаров и стенки барабанов активатора [18]. За выход смеси после МА принималось отношение массы не налипшей активированной смеси, которую можно

легко извлечь после МА из барабана, к массе исходной порошковой смеси, закладываемой в барабан перед МА [5].

Из исходной и активированной смесей методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы высотой 10–20 мм и диаметром 10 мм. Давление прессования и масса образцов исходных смесей составляли 80–100 Кг/см<sup>2</sup> и 1.5–3.9 г, для активированных смесей – 110–140 кг/см<sup>2</sup> и 2.5–3 г. Разности давлений прессования и масс образцов обусловлены изменениями прессуемости смесей после МА, а также расчетной плотности при варьировании содержания магния в смесях.

Процесс горения спрессованных образцов протекал в инертной среде аргона при давлении 760 Торр в камере постоянного давления [5, 6, 18–23]. Видеозапись процесса фиксировали на видеокамеру через смотровое стекло. Горение образцов инициировали с верхнего торца нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава Ti + 2V, что обеспечивало стабильные условия зажигания. Измерения максимальных температур горения проводили с использованием вольфрам-рениевой термопары ВР5/ВР20 с толщиной



спая 0.2 мм. Термопара вводилась с нижнего торца образца по его оси на 4 мм. При покадровой обработке видеозаписей определяли скорость горения образцов.

За относительное удлинение образцов принималось отношение высоты сгоревших к высоте исходных образцов. Значения максимальной температуры, скорости горения, относительного удлинения образцов и выхода смеси после МА рассчитывали, как среднее результатов нескольких экспериментов. Погрешность измерений не превышала 10%.

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размерам определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц "Микросайзер-201С" (Россия). Погрешность измерений не превышала 1.2%.

Рентгенофазовый анализ активированных смесей, а также продуктов синтеза исходных и активированных смесей проводили на дифрактометре "Дрон-3М" (Россия),  $\text{Cu}(K\alpha)$ -излучение, диапазон углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $90^\circ$ . Полученные данные анализировали с использованием базы порошковых дифракционных данных PDF-2.

Морфологию частиц активированных смесей, а также микроструктуру продуктов горения, изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе "Ultra Plus" фирмы Carl Zeiss (Германия). Для исследования микроструктуры из продуктов синтеза изготавливали шлифы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа активированных смесей (Ni + Al + Mg) не выявили образования новых фаз в процессе МА. Сравнительный анализ рентгенограмм активированных и исходных смесей показал уменьшение отношения интенсивности рефлексов к интенсивности фона и уширение рефлексов никеля, алюминия и магния после активации. Эти факты свидетельствуют об увеличении дефектности кристаллической структуры компонентов смесей [19, 20].

Исходные частицы никеля и алюминия имеют характерный размер порядка 10 мкм, магния – 170 мкм. В процессе МА частицы исходных металлов разрушаются, деформируются и агломерируются, формируя композитные частицы [15–21]. Фотографии композитных частиц, образовавшихся в процессе МА смеси Ni + Al + Mg с различным содержанием магния, представлены на рис. 1а–в. На фотографиях видно, что добавление в смесь Ni + Al 10 мас.% магния приводит к значительному увеличению размера композитных частиц, образующихся в процессе МА (рис. 1а, б). Увеличение содержания Mg в смеси до 20 мас.% приводит к уменьшению размеров композитных частиц, однако они по-прежнему превышают размеры частиц,

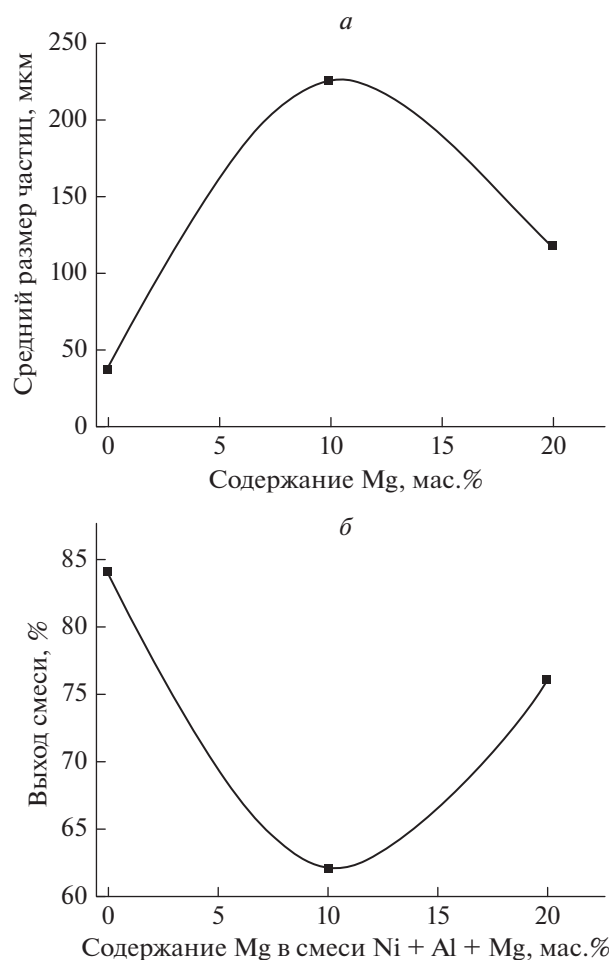
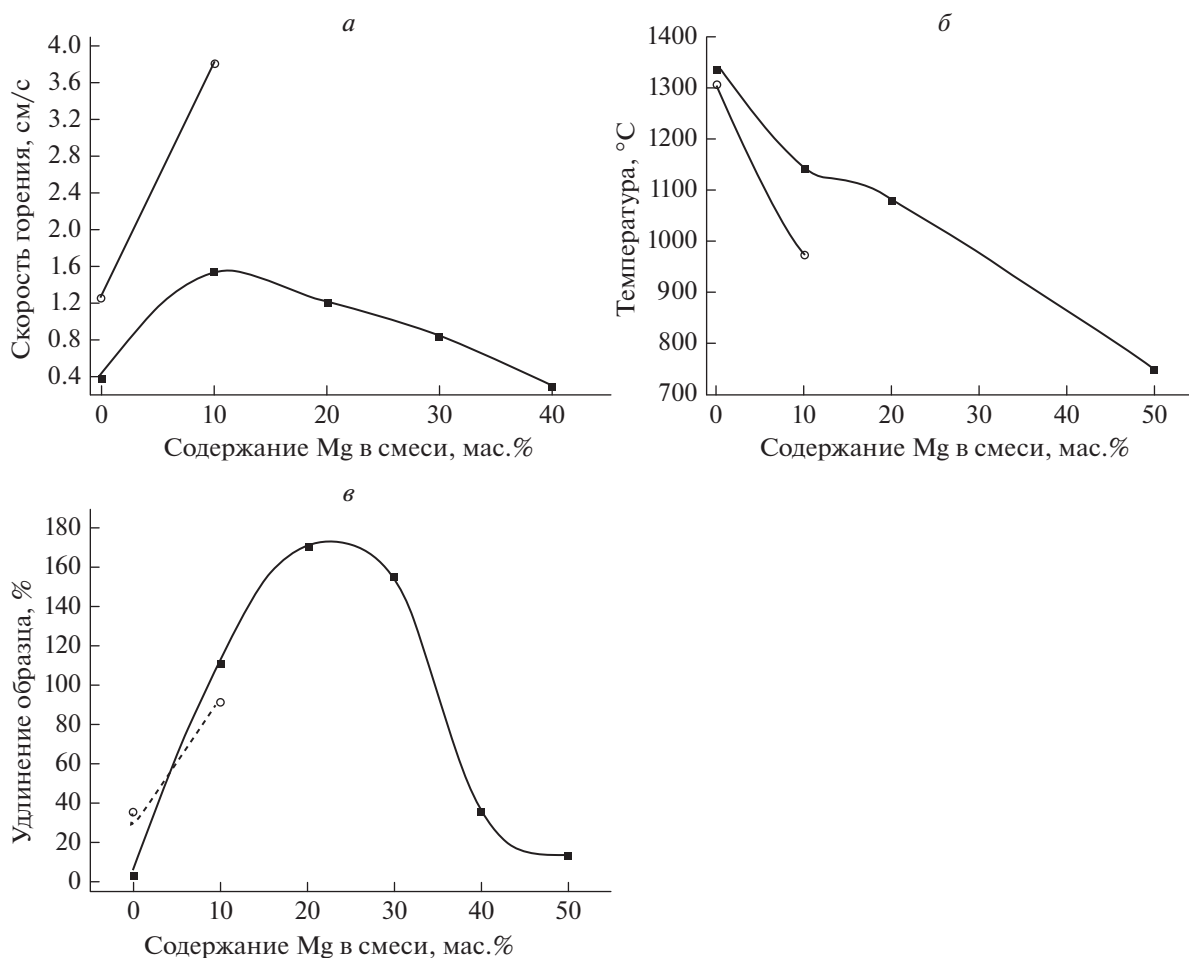


Рис. 2. а – Зависимость среднего размера частиц образцов активированной смеси; б – зависимость выхода смеси после МА от содержания магния в смеси Ni + Al + Mg.

образовавшихся после МА смеси Ni + Al без магния (рис. 1в). На основании этих данных построена кривая зависимости среднего размера композитных частиц от содержания магния в активированной смеси Ni + Al + Mg (рис. 2а).

Выход смеси после МА уменьшается при добавлении в активируемую смесь 10 мас.% Mg, т.е. смесь в процессе МА налипает на стенки барабана и шары сильнее. При увеличении содержания Mg в смеси Ni + Al до 20 мас.% выход активированной смеси увеличивается (рис. 2б), т.е. на шары и стенки барабана налипает меньшее количество смеси.

Экспериментально измеренные зависимости скорости и максимальной температуры горения от процентного содержания Mg в исходной и активированной смесях Ni + Al + Mg представлены на рис. 3а, б. Благодаря увеличению площади контакта и удалению диффузионных затруднений между компонентами реакционной смеси после МА значительно (в разы) увеличивается скорость горения смеси.

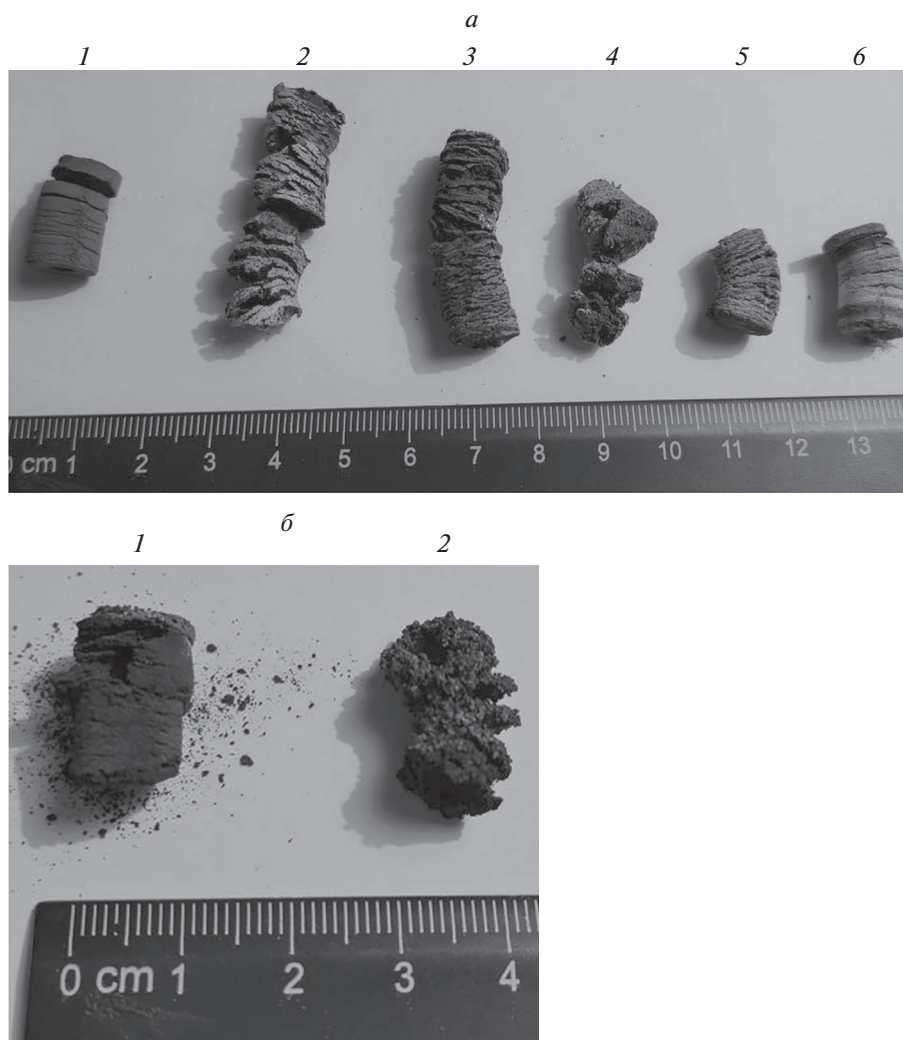


**Рис. 3.** Зависимости скорости горения (а), максимальной температуры горения (б), относительного удлинения образца в процессе горения (в) от различного содержания магния в образцах: ■ – исходной смеси Ni + Al + Mg, ○ – активированной смеси Ni + Al + Mg.

При этом максимальная температура горения смесей после их активации уменьшается, что наблюдалось и в предыдущих работах [21]. Наиболее вероятным объяснением снижения максимальных температур горения активированных смесей является предположение об образовании в процессе МА нестабильных твердых растворов [24, 25]. Было показано, что МА может приводить к образованию неравновесных перенасыщенных растворов с малым размером кристаллитов, которые, вследствие изменений структуры, могут обладать уникальными реакционными свойствами [21, 24]. Если предположить, что уменьшение максимальной температуры горения активированных смесей связано с образованием продукта из нестабильных твердых растворов в процессе МА, этот факт находит свое объяснение в рамках классической теории горения [26].

При добавлении в смесь Ni + Al 10% магния скорость горения образцов возрастала, при дальнейшем увеличении содержания магния скорость

горения монотонно уменьшалась (рис. 3а). При этом максимальная температура горения уменьшалась с увеличением содержания Mg во всем исследованном диапазоне значений (рис. 3б). Магний, с одной стороны, в большинстве случаев не вступает в реакцию и, являясь инертным разбавителем, уменьшает максимальную температуру и скорость горения. С другой стороны, магний обладает достаточно низкой температурой кипения (1090 °C) и, как следствие, частично выделяется при горении в виде газа. Вероятно, из-за значительных размеров частиц (170 мкм) и высоких скоростей горения (1.5 см/с при содержании в смеси 10 мас.% Mg), магний не успевает полностью прогреться и закипать перед фронтом горения. Соответственно, основное газовыделение Mg (кипение) происходит за фронтом горения. Дополнительное газовыделение за фронтом горения, согласно конвективно-кондуктивной модели, может привести к увеличению скорости горения [27–30], что, по-видимому, и наблюдается при добав-



**Рис. 4.** Фотографии продуктов горения исходной (*а*) и активированной (*б*) смесей Ni + Al + Mg. Содержание Mg в образцах (мас.%): 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50 мас.%.

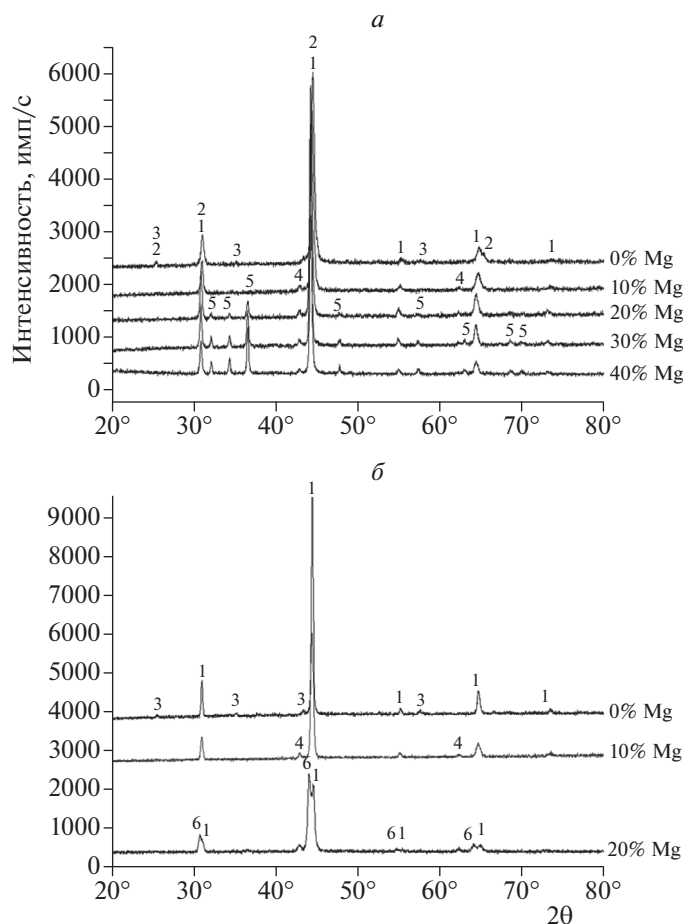
лении в смесь Ni + Al 10% магния. При дальнейшем увеличении содержания магния в смеси начинает преобладать фактор влияния его, как инертного разбавителя, уменьшающий скорость и максимальную температуру горения.

Известно, что после МА количество примесных газов в смеси увеличивается [22, 31, 32]. Дополнительное увеличение выделения газов в процессе горения за счет магния приводит к тому, что если содержание Mg в активированной смеси достигает 20 мас.%, то сгорает небольшой фрагмент образца, который “отлетает” в процессе горения и горение прекращается. Таким образом, максимальное содержание магния в активированных смесях, при котором образец сгорал до конца, составило 10 мас.%.

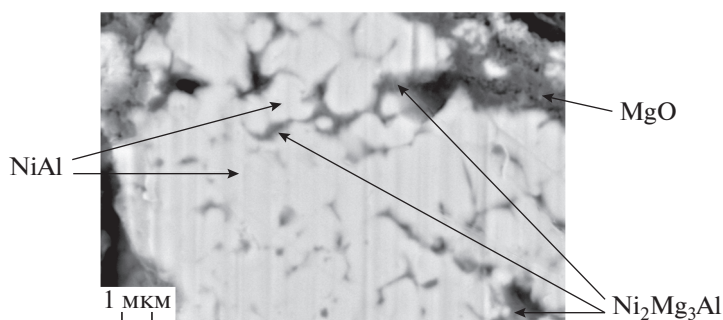
В ранее опубликованных работах отмечается, что в процессе горения образцов, как правило, происходит изменение их геометрических разме-

ров – усадка или удлинение [18, 31–33]. Удлинение образца происходит из-за выделения примесных газов за фронтом горения [18, 22, 27, 34, 35]. На рис. 3*в* представлена кривая зависимости относительного удлинения образцов от содержания магния в смеси. Из рисунка следует, что увеличение содержания магния до 20 мас.% приводит к увеличению удлинения образцов в процессе горения. Это происходит из-за увеличения газовыделения за фронтом горения, обусловленного кипением магния, как отмечалось выше. При дальнейшем возрастании количества магния в смеси (>20%) максимальная температура реакции становится ниже температуры кипения магния (рис. 3*б*). Это приводит к уменьшению газовыделения и, соответственно, роста образцов в процессе горения (рис. 3*в*).

Также следует отметить, что МА смеси Ni + Al + Mg практически не повлияла на удлинение ак-



**Рис. 5.** Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза исходной (а) и активированной (б) смесей Ni + Al + Mg с различным содержанием магния. Цифрами обозначены рефлексы фаз: 1 – NiAl, 2 – Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – MgO, 5 – Mg, 6 – NiMgAl.



**Рис. 6.** Фотография микроструктуры продуктов горения активированной смеси Ni + Al + 20 мас.% Mg.

тивированных образцов в процессе горения, несмотря на то что после МА, как правило, увеличивается количество примесных газов в смеси. Вероятно, это происходит из-за того, что примесные газы, вносимые в смесь Ni + Al + Mg в процессе МА, выделяются перед фронтом горения и не приводят к дополнительному удлинению образца, од-

нако приводят к отрыву горячей части и прекращению горения образца, если содержание магния в смеси достигает 20 мас.%.

Фотографии продуктов горения исходных и активированных смесей Ni + Al + Mg с различным содержанием магния показаны на рис. 4а, б. Следует отметить, что образец из неактивированной

смеси Ni + Al + 50% магния не догорел до конца (рис. 4а). На фотографиях можно видеть, что при добавлении в смесь 10 и 20% Mg возрастает удлинение образцов продуктов реакции исходных смесей. При дальнейшем увеличении количества магния в смеси рост образцов продуктов уменьшается, как отмечалось выше (рис. 4а).

В процессе МА в обрабатываемую реакционную смесь вносятся дополнительные примесные газы [31, 32]. Выделение этих газов при горении образцов приводит к образованию высокопористых и непрочных продуктов синтеза (рис. 4б).

Рентгенограммы продуктов горения исходных и активированных смесей представлены на рис. 5. Основными фазами в продуктах синтеза исходных смесей являются интерметаллид NiAl и непрореагировавший Mg (в случаях, когда магний содержится в составе исходной смеси). Также в случае реакции смеси Ni + Al без магния в продуктах наблюдаются следы оксида  $Al_2O_3$  и интерметаллида  $Ni_2Al_3$  (рис. 5а). В случае реакции смесей Ni + Al + Mg в продуктах синтеза присутствуют следы оксида магния MgO (рис. 5а). Небольшое количество кислорода могло содержаться в аргоне, в атмосфере которого протекал процесс горения.

На рентгенограммах продуктов реакции активированных смесей наблюдаются рефлексы интерметаллида NiAl и следы оксидов –  $Al_2O_3$  (в случае горения смеси Ni + Al без магния) и MgO (в случае горения смесей Ni + Al + Mg). Наиболее интенсивными рефлексами на рентгенограмме продуктов синтеза активированной смеси Ni + Al + 20% Mg являются рефлексы тройной фазы NiMgAl (рис. 5б).

Из продуктов горения активированных смесей были изготовлены шлифы. Фотография микроструктуры продуктов синтеза активированной смеси Ni + Al + 20% Mg представлена на рис. 6. Согласно фазовой диаграмме из работы [36], многокомпонентная система Ni–Al–Mg характеризуется наличием нескольких твердых растворов со сложным составом, поэтому точная идентификация фаз затруднена. По результатам элементного энергодисперсионного анализа на фотографиях микроструктуры продуктов удалось идентифицировать фазы: NiAl (более светлые зерна) и  $Ni_2Mg_3Al$  (более темная область), а также MgO.

Результаты данной работы могут быть использованы при получении интерметаллидов в системе Ni + Al + Mg.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние механической активации и содержания магния в системе Ni + Al + Mg на скорость и максимальную температуру горения, удлинение образцов в процессе синтеза, размеры

композитных частиц и выход смеси после МА, фазовый состав и морфологию продуктов реакции.

2. Показано, что зависимости скорости горения, среднего размера композитных частиц, выхода смеси после МА и удлинения образцов в процессе горения от содержания Mg в смеси Ni + Al + Mg не монотонны.

3. С увеличением содержания магния в смеси Ni + Al + Mg уменьшается максимальная температура горения.

4. После механической активации порошковой смеси возрастает скорость реакции и снижается максимальная температура горения образцов; кроме того, увеличивается пористость продуктов синтеза.

5. В результате синтеза системы Ni + Al + Mg получен продукт, содержащий тройную фазу  $Ni_2Mg_3Al$ .

6. Предложено объяснение большинству определенных зависимостей.

Автор работы признателен И.Д. Ковалеву, О.Д. Боярченко, Р.А. Кочеткову, С.Г. Вадченко, М.Л. Бусуриной, Н.И. Мухиной за помощь в экспериментах, Б.С. Сеплярскому и А.С. Шукину – за проявленный интерес и обсуждение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Ikornikov D.M. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 3. P. 186; <https://doi.org/10.3103/S1061386216030092>
2. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E. et al. // Ibid. 2014. V. 23. № 4. P. 232; <https://doi.org/10.3103/S1061386214040098>
3. Suryanarayana C. // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1.
4. Wang J. // J. Alloys Compd. 2008. V. 456. P. 139.
5. Кочетов Н.А., Сычев А.Е. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 6. С. 58; <https://doi.org/10.15372/FGV20190608>
6. Кочетов Н.А., Сычев А.Е. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 5. С. 32; <https://doi.org/10.15372/FGV20200502>
7. Manladan S., Yusof F., Ramesh S. et al. // Intern. J. Adv. Manuf. Technol. 2016. V. 86. № 5. P. 1805; <https://doi.org/10.1007/s00170-015-8258-9>
8. Лазарев П.А., Сычев А.Е., Кочетов Н.А. и др. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 343; <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030076>
9. Kim H.C., Wallington T.J. // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. № 12. P. 6089; <https://doi.org/10.1021/es3042115>
10. Humpenöder F., Popp A., Stevanovic M. et al. // Ibid. 2015. V. 49. № 11. P. 6731; <https://doi.org/10.1021/es506201>
11. Modaresi R., Pauliuk S., Løvik A.N. et al. // Ibid. 2014. V. 48. № 18. P. 10776; <https://doi.org/10.1021/es502930>

12. Graf T., Felser C., Parkin S.S.P. // Prog. Solid State Chem. 2011. V. 39. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
13. Sreenivasa Reddy P.V., Kanchana V. // J. Alloys Compd. 2014. V. 616. P. 527; <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.07.020>
14. Lin W., Freeman A.J. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 1. P. 61; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.61>
15. Корчагин М.А., Филимонов В.Ю., Смирнов В.Е. и др. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 1. С. 48.
16. Корчагин М.А. // Там же. 2015. Т. 51. № 5. С. 77; <https://doi.org/10.15372/FGV20150509>
17. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. Там же. 2003. Т. 39. № 1. С. 51.
18. Кочетов Н.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 7. С. 49; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16070049>
19. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 3. С. 69; <https://doi.org/10.15372/FGV20200307>
20. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С., Шукин А.С. // Там же. 2019. Т. 55. № 3. С. 63; <https://doi.org/10.15372/FGV20190308>
21. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
22. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 44; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18100059>
23. Кочетов Н.А., Студеникин И.А. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 43; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18010089>
24. Wen C.E., Kobayashi K., Sugiama A. et al. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 2099.
25. Рогачёв А.С., Мукасян А.С. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 3. С. 3.
26. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б. и др. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980.
27. Сеплярский Б.С. // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
28. Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
29. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 31; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010136>
30. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 24; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030063>
31. Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 4. P. 210; <https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
32. Vadchenko. S.G. // Ibid. 2015. V. 24. № 2. P. 90; <https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
33. Kochetov N.A., Sytshev A.E. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. P. 123727; <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>
34. Камынина О.К., Rogachev A.S., Sytshev A.E. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2004. V. 13. № 3. P.193.
35. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
36. Landolt–Börnstein – Group IV: Physical Chemistry. V. 11 (Ternary Alloy Systems). Subvolume A (Light Metal Systems). Berlin Heidelberg: Springer, 2005. Part 3. P. 154; [https://doi.org/10.1007/10915998\\_16](https://doi.org/10.1007/10915998_16)

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ПРОФИЛИ  
КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ  
ПРИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ГРУНТА© 2022 г. И. В. Кумпаненко<sup>1\*</sup>, Н. А. Иванова<sup>1</sup>, Н. Ю. Ковалева<sup>1</sup>,  
Н. А. Сахарова<sup>1</sup>, О. В. Шаповалова<sup>1</sup>, А. В. Рошин<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 15.10.2020;

после доработки 10.11.2020;

принята в печать 20.10.2021

Разработан эмпирический математический метод исследования пространственно-временных профилей (ПВП) концентраций загрязняющих веществ в почвах (грунтах) в процессе их электрокинетической ремедиации (ЭКР). Для математического описания ПВП концентраций предложено использовать базовую монотонную экспоненциальную (либо логистическую) функцию, обладающую асимптотическими свойствами одновременно по пространственной,  $x$ , и временной,  $t$ , координатам, с добавлением отдельных корректирующих функций, учитывающих наблюдаемые в эксперименте отклонения от монотонности (экстремумы, точки перегиба и пр.). В рамках пробного приближения в качестве таких корректирующих функций использовалась сумма двумерных гауссовых функций. Выведена общая математическая формула, описывающая ПВП. Для демонстрации возможностей разработанного метода с помощью этой формулы были обработаны опубликованные экспериментальные данные по электрокинетической очистке почв от некоторых тяжелых металлов. Установлено, что качество описания экспериментальных данных с помощью предложенной формулы при переходе от начальной стадии процесса ЭКР к промежуточным и завершающей стадиям возрастает, что указывает на высокий уровень предсказуемости результатов анализа ЭКР на основе разработанного подхода.

*Ключевые слова:* загрязняющие вещества, пространственно-временные профили концентраций, электрокинетическая ремедиация почв, двумерная гауссова функция, очистка грунта, тяжелые металлы.

DOI: 10.31857/S0207401X22070093

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Электрокинетическая ремедиация (ЭКР) на протяжении многих лет продолжает оставаться одной из наиболее востребованных эколого-восстановительных технологий, предназначенных для удаления тяжелых металлов, радионуклидов, органических соединений и прочих загрязнителей из водонасыщенных и ненасыщенных грунтов и почв [1–7]. Главными причинами повышенного интереса к данной технологии являются ее техническая простота, малозатратность и высокая эффективность.

Электрокинетическая ремедиация связана с перемещением находящихся в грунтах загрязняющих веществ (ЗВ) в результате приложения постоянного электрического напряжения между парой электродов, имплантированных в грунт по обеим сторонам загрязненного участка. Известно несколько механизмов направленного движения заряженных и нейтральных частиц в грунтах и почвах: электроос-

мос [8, 9], электромиграция [10], электрофорез [11] и диффузия [12]. Процесс может быть интенсифицирован посредством удаления ЗВ, накапливающихся в ходе их дрейфа вблизи электродов, с использованием следующих методов: электролитического осаждения [13]; гидродинамической откачки или сифонирования электролита, содержащего ЗВ, скапливающегося вблизи электродов [14–16]; адсорбции [17]; комплексообразования с ионообменными смолами [18]; введения в электродные отсеки нетоксичных “очищающих” растворов с химическими реагентами, нейтрализующими ЗВ [19] и др. Важнейшей характеристикой процесса ЭКР является концентрация ЗВ в грунте,  $C(x, t)$ , мг/кг, зависящая от координаты  $x$  (см) точки ее измерения, например относительно анода, и времени  $t$  (сут) – пространственно-временной профиль (ПВП) концентраций ЗВ.

Теоретически, согласно модели Пуассона–Нернста–Планка (Poisson–Nernst–Planck) [6, 20],

ПВП  $C_i(x,t)$  для  $i$ -го компонента ЗВ при выполнении определенных граничных условий описыва-

ется системой связанных дифференциальных и алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x}, \\ J_i = \underbrace{-k_e C_i(x,t) \frac{\partial E}{\partial x}}_{\text{Электроосмос}} + \underbrace{-u_i^{ef} C_i(x,t) \frac{\partial E}{\partial x}}_{\text{Электромиграция}} - \underbrace{D_i^{ef} \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x}}_{\text{Диффузия}} - \underbrace{k_h C_i(x,t) \frac{\partial h}{\partial x}}_{\text{Гидравлика}}, \end{cases} \quad (1)$$

где  $i = 1, 2, \dots, N_k$ ,  $N_k$  – число типов химических частиц;  $J_i$ , моль/м<sup>2</sup> · с – в одномерном приближении массовый поток химических частиц  $i$ -го типа через единицу площади сечения пористой среды под действием электрического, химического и гидравлического градиентов;  $k_e$ , м<sup>2</sup>/В · с – коэффициент электроосмотической проницаемости;  $E$  [В] – электрический потенциал;  $C_i(x,t)$ , моль/м<sup>3</sup> – молярная концентрация  $i$ -го компонента;  $x$ , м – пространственная координата;  $u_i^{ef}$ , м<sup>2</sup>/В · с – эффективный коэффициент подвижности ионов  $i$ -го типа;  $D_i^{ef}$ , м<sup>2</sup>/с – эффективный коэффициент диффузии ионов  $i$ -го типа;  $k_h$ , м/с – гидравлическая проводимость;  $h$ , м – гидравлический напор. В правой части выражения (1) для  $J_i$  отмечены слагаемые, ответственные за различные механизмы переноса частиц и потоков жидкости в процессе ЭКР.

Как нами уже отмечалось ранее [6], система уравнений (1), учитывающая все вышеперечисленные механизмы процесса ЭКР, чрезвычайно сложна, и ее решение, даже в численном виде, затруднено из-за трудоемкости вычислений и неопределенности исходных данных, необходимых для корректной формулировки граничных условий. Вместе с тем, как правило, для практического применения нет необходимости в таком чисто теоретическом рассмотрении процесса ремедиации. Чаще всего исследователю достаточно на основе результатов небольшого числа предварительных экспериментальных измерений определить зависимость тех или иных параметров процесса от исходных независимых переменных, например зависимость концентрации ЗВ от координат точек ее измерения в зоне очистки и текущего времени (т.е. ПВП), экстраполировав ее на достаточно широкий диапазон их изменения.

Для этого следует предложить аппроксимирующую функцию, которая эмпирически достаточно хорошо описывает экспериментальный ПВП. В работе [6] в качестве такой функции нами был предложен степенной ряд. В частности, ПВП концентраций грунты в процессе ЭКР загрязненной ею почвы удалось удовлетворительно описать с помощью полинома 7-й степени. Однако аппроксимация степенным рядом имеет свои недостатки,

главный из которых – невозможность экстраполяции ее результатов на более широкий диапазон площади очищаемой поверхности и более длительный временной интервал из-за слабой предсказуемости асимптотического поведения степенного ряда. Кроме того, число подгоняемых параметров при аппроксимации степенным рядом слишком велико (для полинома 7-й степени оно равно 36). Это обстоятельство заставило нас искать для описания ПВП концентраций загрязняющих веществ в ходе ЭКР грунтов другие типы функций.

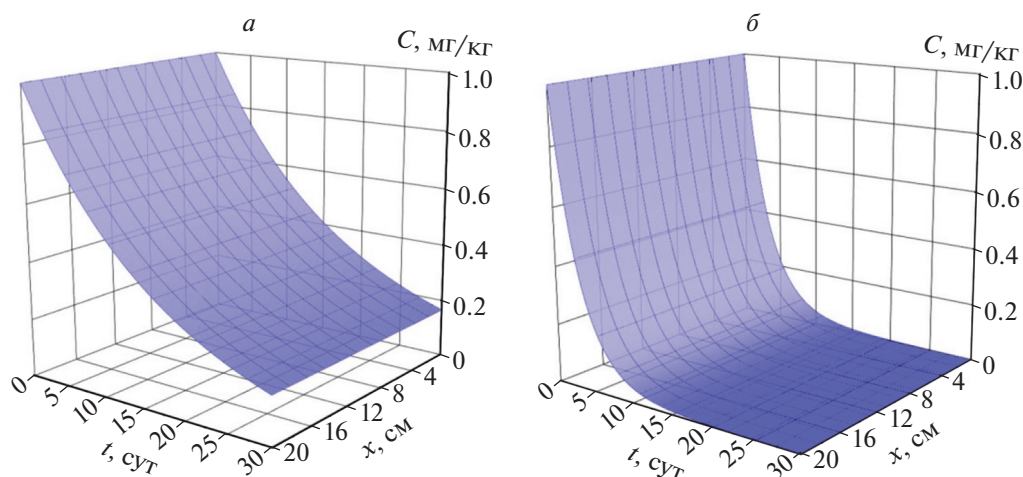
Настоящая статья посвящена описанию эмпирического метода определения функции ПВП концентраций загрязняющих веществ в процессе ЭКР почв и грунтов с предсказуемым асимптотическим поведением. Применение метода продемонстрировано на примере ЭКР грунта, загрязненного тяжелыми металлами.

## 2. ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ ПВП КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЭКР

При выборе вида функции для описания ПВП  $C(x,t)$  основным критерием было ее соответствие особенностям поведения ПВП, наблюдаемым в эксперименте. Во-первых, для определенности, не ограничивая общности дальнейших рассуждений, можно предположить, что в самом начале процесса ЭКР (при  $t \approx 0$ ) концентрация загрязняющих веществ  $C_0$  (мг/кг) практически одинакова на всей площади загрязненной поверхности ( $C(x,t) \approx C_0$ ). Во-вторых, поведение функции, описывающей ПВП, асимптотическое по обоим аргументам, т.е.  $C(x,t) \rightarrow 0$  как при  $t \rightarrow \infty$ , так и при  $x \rightarrow L$  (для отрицательных ионов) или  $x \rightarrow 0$  (для положительных ионов), где  $L$  (см) – расстояние между анодом и катодом. В-третьих, функция  $C(x,t)$  на всем интервале ее определения является убывающей (или возрастающей) и, возможно, содержащей точки перегиба и/или экстремумы.

Таким критериям поведения удовлетворяет базовая экспоненциальная (либо логистическая) функция с отдельными корректирующими добавками. Проиллюстрируем сказанное, приведя в качестве примера несколько шагов построения функции экспоненциального типа, предназначенной





**Рис. 1.** Базовые функции ПВП  $C(x,t)$  с асимптотическим поведением по временной координате  $t$ , рассчитанные по формуле (2) при условных значениях параметров:  $a - C_0 = 1 \text{ мг/кг}$ ,  $k_t = 0.06 \text{ сут}^{-1}$ ,  $t_0 = 0 \text{ сут}$ ;  $b - C_0 = 1 \text{ мг/кг}$ ,  $k_t = 0.3 \text{ сут}^{-1}$ ,  $t_0 = 0 \text{ сут}$ .

для описания ПВП, наблюдаемого в процессе электрокинетической очистки грунта от ЗВ.

**Шаг 1.** Создание базовой функции с асимптотическим поведением только по временной координате  $t$

Функция имеет вид

$$C(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0)\}, \quad (2)$$

где  $k_t$  ( $\text{сут}^{-1}$ ) – эффективная константа скорости удаления ЗВ из грунта,  $t_0$  (сут) – коэффициент, характеризующий расположение функции вдоль оси  $t$ .

Поверхности, рассчитанные с помощью формулы (2) с использованием произвольных коэффициентов, показаны на рис. 1. Поверхностно-временной профиль, показанный на рис. 1б, соответствует гипотетической ЭКР грунта со значительно более высокой скоростью удаления ЗВ по сравнению с показанным на рис. 1а. На рис. 1б концентрация ЗВ падает практически до нуля за ~20 сут ЭКР, тогда как на рис. 1а наблюдается падение концентрации за 30 сут только до ~20% от ее исходного значения. Вместе с тем очевидно, что функция (2), не зависящая от пространственной координаты, не описывает реального процесса, и требуется ее дальнейшая модификация.

**Шаг 2.** Модификация базовой функции с приданием ей асимптотических свойств одновременно по пространственной,  $x$ , и временной,  $t$  координатам

Модифицированная функция, в зависимости от начального расположения точки отсчета пространственной координаты относительно электродов и связанного с этим удобства расчета концентрации отрицательных или положительных ионов, может принимать различный вид:

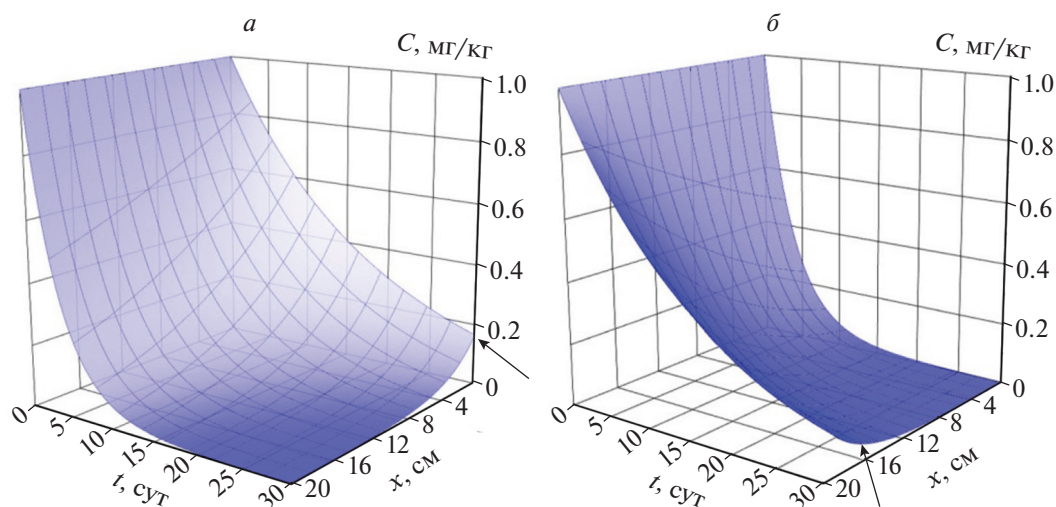
$$C(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0) - k_{xt}(t - t_0)(x - x_0)\}, \quad (3)$$

или

$$C(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0) - k_{xt}(t - t_0)(L - x + x_0)\}, \quad (4)$$

где поправки  $k_{xt}(t - t_0)(x - x_0)$  или  $k_{xt}(t - t_0)(L - x + x_0)$  к показателю экспоненты обеспечивают асимптотическое поведение функции  $C(x,t)$  по пространственной координате  $x$ ;  $k_{xt}$  ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$ ) – коэффициент (постоянная величина), описывающий “крутизну” изменения концентрации ЗВ в зависимости от пространственной координаты  $x$  в текущий момент времени  $t$ ;  $x_0$  – коэффициент, характеризующий расположение функции  $C(x,t)$  вдоль оси  $x$ . Формально в выражениях (3) или (4) “пространственный” аргумент  $(x - x_0)$  умножается на “коэффициент”  $k_{xt}(t - t_0)$ , линейно зависящий от текущего времени, причем в начале эксперимента он очевидно, равен нулю.

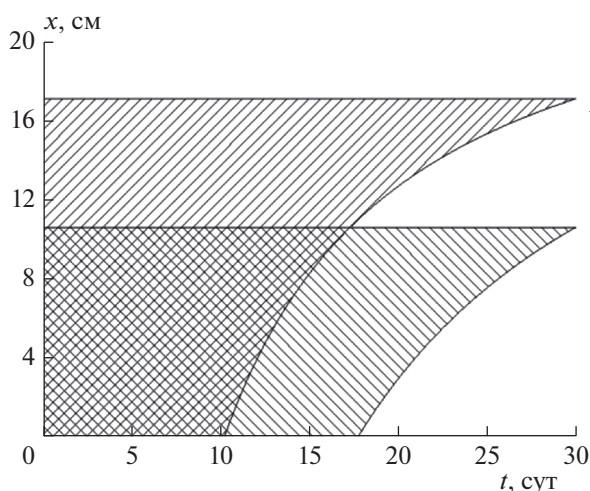
Поверхности, рассчитанные с помощью формул (3) и (4) с использованием произвольных параметров, показаны на рис. 2а и б. Сравнивая поверхности, показанные на этих рисунках, и предположив, что в точках  $x = 0$  и 20 см находятся соответственно анод и катод, можно сделать вывод о том, что для исследования ремедиации грунтов, загрязненных металлами (положительными ионами), удобнее пользоваться соотношением (4) – (ионы накапливаются на катоде (на рис. 2б показано стрелкой), а в случае очистки от отрицательных ионов более подходящим является соотношение (3) – увеличивается концентрация ионов на аноде (на рис. 2а показано стрелкой). В настоящей статье основной акцент сделан на исследовании очистки грунтов от положительных ионов и, следовательно, в дальнейшем в ходе расчетов используется соотношение (4).



**Рис. 2.** Модифицированные базовые функции ПВП: *а* – функция  $C(x,t)$ , рассчитанная по формуле (3) со следующими значениями параметров:  $C_0 = 1$  мг/кг,  $k_t = 0.06$  сут $^{-1}$ ,  $k_{xt} = 0.01$  см $^{-1} \cdot$  сут $^{-1}$ ,  $t_0 = 0$  сут,  $x_0 = 0$  см; *б* – функция  $C(x,t)$ , рассчитанная по формуле (4) при:  $C_0 = 1$  мг/кг,  $k_t = 0.06$  сут $^{-1}$ ,  $k_{xt} = 0.01$  см $^{-1} \cdot$  сут $^{-1}$ ,  $t_0 = 0$  сут,  $x_0 = 0$  см,  $L = 20$  см.

На рис. 3 приведены диаграммы, показывающие “грязные” (заштрихованные) участки на пространственно-временной плоскости  $(x,t)$ , на которых концентрации загрязняющих веществ  $C(x,t)$  превышают условные величины их ПДК в почве,  $C_{m.p1}$  (мг/кг): 1 – 0.01 и 2 – 0.07. Диаграммы рассчитывались с помощью формулы для неявной функции:

$$F(x,t) = C_0 \exp\{-k_t(t-t_0) - k_{xt}(t-t_0)(L-x+x_0)\} - C_{m.p1} = 0. \quad (5)$$



**Рис. 3.** Диаграммы участков координатной плоскости  $(x,t)$ , рассчитанные с помощью формулы (5), на которых функция  $C(x,t)$ , изображенная на рис. 2б в виде поверхности (концентрация ЗВ), превышает значения  $C_{m.p1}$  (мг/кг): 1 – 0.01, 2 – 0.07;  $C_0 = 1$  мг/кг,  $k_t = 0.06$  сут $^{-1}$ ,  $k_{xt} = 0.01$  см $^{-1} \cdot$  сут $^{-1}$ ,  $t_0 = 0$  сут,  $x_0 = 0$  см,  $L = 20$  см.

Поверхность диаграммы на рис. 3, расположенная справа от кривых линий, соответствует “чистым” участкам почвы, причем критерием “чистоты” является уровень ПДК, задаваемый величиной  $C_{m.p1}$ . Из этого рисунка видно, что большим величинам ПДК соответствует большая площадь поверхности.

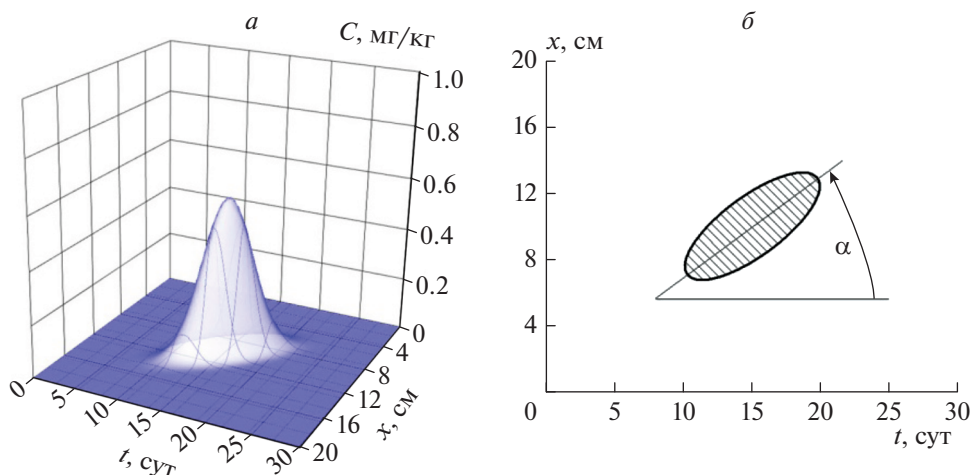
Если сравнить базовую функцию ПВП на рис. 1а с функциями, представленными на рис. 2а и б, то можно отметить, что соответствующие зависимости  $C(0,t)$  и  $C(L,t)$ , показанные на этих рисунках, совпадают и модификация базовой функции сводится к асимптотическому стремлению  $C(x,t)$  к нулю одновременно по двум независимым координатам –  $x$  и  $t$ . Именно такое монотонное поведение базовых функций  $C(x,t)$  наблюдается как в теории [21, 22], так и в эксперименте [23]. Отклонение от монотонности зависимостей проявляется прежде всего в виде появления отдельных пиков или точек перегиба. Опишем в качестве примера такого отклонения вид функции  $C(x,t)$ , содержащей гауссов пик.

### Шаг 3. Создание двумерной гауссовой функции

Гауссова функция, описывающая двумерный гауссов пик с произвольным поворотом вокруг “вертикальной оси”, проходящей через его максимум, имеет вид

$$C(x,t) = C_g \times \exp\left\{-k_{gx} [(L-x-x_g) \cos\alpha - (t-t_g) \sin\alpha]^2 - k_{gt} [(L-x-x_g) \sin\alpha + (t-t_g) \cos\alpha]^2\right\}, \quad (6)$$

где  $C_g$  (мг/кг) – концентрация ЗВ в максимуме двумерной гауссовой функции;  $k_{gx}$  (см $^{-1}$ ) и  $k_{gt}$  (сут $^{-1}$ ) –



**Рис. 4.** Двумерная гауссова функция: *a* – трехмерное изображение пика, рассчитанного по формуле (6) при  $C_g = 0.6$  мг/кг,  $k_{gx} = 0.7$  см<sup>-1</sup>,  $k_{gt} = 0.08$  сут<sup>-1</sup>,  $x_g = 10$  см,  $t_g = 15$  сут,  $\alpha = \pi/6$  рад; *b* – диаграмма участка координатной плоскости  $(x, t)$ , рассчитанная с помощью формулы (7), на котором функция  $C(x, t)$ , изображенная слева (концентрация ЗВ), превышает условное значение  $C_{m.p.2} = 0.01$  мг/кг.

константы, характеризующие “крутизну” гауссова пика в направлении координат  $x$  и  $t$ , соответственно;  $x_g$  (см) и  $t_g$  (сут) – параметры, описывающие положение точки проекции максимума гауссового пика на координатную плоскость  $(x, t)$ ;  $\alpha$  – угол между “осью” проекции на плоскость  $(x, t)$  гауссового пика в направлении координаты  $x$  и осью системы координат  $t$  (см. рис. 4б).

Для расчета диаграммы участка координатной плоскости  $(x, t)$ , на котором функция  $C(x, t)$ , определяемая формулой (6), превышает условное значение  $C_{m.p.2} = 0.01$  мг/кг, использовалась формула для неявной функции:

$$F(x, t) = C_g \exp\{-k_{gx}[(L - x - x_g) \cos \alpha - (t - t_g) \sin \alpha]^2 - k_{gt}[(L - x - x_g) \sin \alpha + (t - t_g) \cos \alpha]^2\} - C_{m.p.2} = 0, \quad (7)$$

где  $C_{m.p.2}$  (мг/кг) – ПДК загрязняющих веществ в грунте. Трехмерное изображение пика, рассчитанное с помощью формулы (6) с использованием произвольных параметров, и полученная с использованием формулы (7) диаграмма участка координатной плоскости  $(x, t)$ , на котором функция  $C(x, t)$  превышает условное значение  $C_{m.p.2} = 0.01$  мг/кг, показаны на рис. 4.

**Шаг 4.** Создание двумерной асимптотической функции с добавочным максимумом гауссова типа

Данная функция, с помощью которой можно описать ПВП для широкого круга экспериментов, является простой суммой функций, описываемых уравнениями (4) и (6):

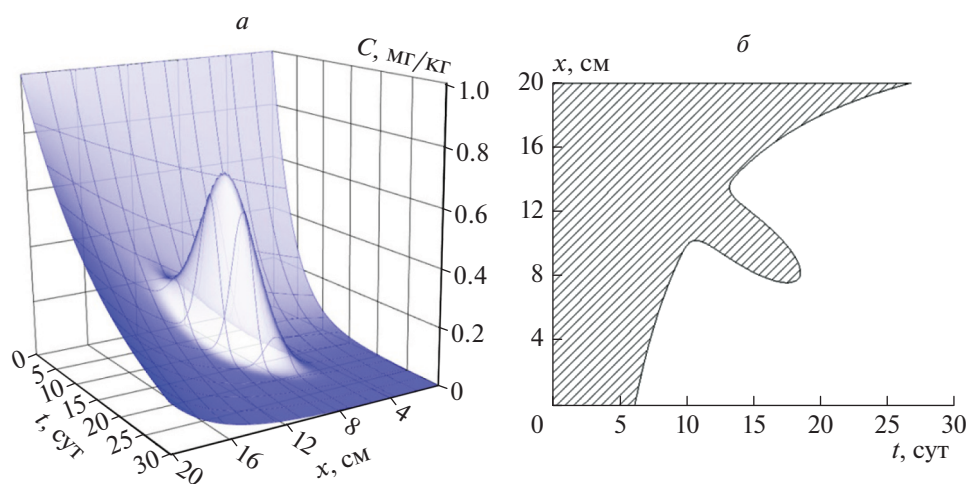
$$C(x, t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0) - k_{xt}(t - t_0)(L - x + x_0)\} + C_g \exp\{-k_{gx}[(L - x - x_g) \cos \alpha - (t - t_g) \sin \alpha]^2 - k_{gt}[(L - x - x_g) \sin \alpha + (t - t_g) \cos \alpha]^2\}. \quad (8)$$

Диаграмма участка на координатной плоскости  $(x, t)$ , на котором концентрации загрязняющих веществ  $C(x, t)$  превышают условную величину ПДК в грунте,  $C_{m.p.2}$  (мг/кг), рассчитывалась с помощью формулы для неявной функции:

$$F(x, t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0) - k_{xt}(t - t_0)(L - x + x_0)\} + C_g \exp\{-k_{gx}[(L - x - x_g) \cos \alpha - (t - t_g) \sin \alpha]^2 - k_{gt}[(L - x - x_g) \sin \alpha + (t - t_g) \cos \alpha]^2\} - C_{m.p.2} = 0. \quad (9)$$

На рис. 5 показаны поверхность, рассчитанная с помощью функции (8), и диаграмма участка координатной плоскости  $(x, t)$ , определенная с использованием соотношения (9), на котором концентрация загрязняющих веществ  $C(x, t)$  превышает условное значение  $C_{m.p.2} = 0.2$  мг/кг.

Описанный в данном разделе статьи эмпирический метод был использован в качестве примера построения и исследования ПВП концентраций загрязняющих веществ при ЭКР грунтов (почв), загрязненных свинцом и кадмием, по данным [24].



**Рис. 5.** Двумерная асимптотическая функция с добавочным максимумом гауссова типа: *a* – трехмерное изображение поверхности, рассчитанной по формуле (8) при условных значениях параметров;  $C_0 = 1$  мг/кг,  $k_t = 0.06$  сут $^{-1}$ ,  $k_{xt} = 0.01$  см $^{-1}$  · сут $^{-1}$ ,  $t_0 = 0$  сут,  $x_0 = 0$  см,  $C_g = 0.6$  мг/кг,  $k_{gx} = 0.7$  см $^{-1}$ ,  $k_{gt} = 0.08$  сут $^{-1}$ ,  $x_g = 10$  см,  $t_g = 15$  сут,  $L = 20$  см,  $\alpha = \pi/6$  рад; *b* – диаграмма участка координатной плоскости ( $x, t$ ), рассчитанная с помощью (9), на котором функция  $C(x, t)$ , изображенная слева (концентрация ЗВ), превышает условное значение  $C_{m.p.2} = 0.2$  мг/кг.

### 3. РАСЧЕТ ПВП КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ ЭКР ГРУНТОВ

Для демонстрации возможностей разработанного метода мы выбрали опубликованные экспериментальные данные [24] по электрокинетической очистке почв от некоторых тяжелых металлов. Такой выбор не ограничивает общности полученных результатов, так как за различные механизмы переноса частиц и потоков жидкости в процессе ЭКР ответственны электромиграция, диффузия, электроосмос, гидравлика, электролиз воды и другие процессы, и поэтому в ходе ЭКР возможно удаление как неполярных органических, так и ионных загрязнителей.

На рис. 6 точками представлены экспериментальные данные [24] (пересчитанные в единицы измерения, используемые в настоящей статье), описывающие зависимости концентраций примесей Pb и Cd в почвах от расстояния точки измерения до анода и от времени, полученные в лабораторных условиях в испытательной ячейке, подключенной к источнику постоянного напряжения. Конкретно в работе [24] исследовались каолиновые почвы, искусственно загрязненные растворами  $Pb(NO_3)_2$  и  $Cd(NO_3)_2$  до уровня начальной концентрации  $C_0$ , равной 391 и 367 мг/кг соответственно. Для обоих загрязнителей в анодном и катодном отсеках лабораторной установки в качестве анолита и католита использовались растворы в воде 0.005 н и 0.5 н  $H_2SO_4$  соответственно.

С помощью экспериментальных данных, показанных на рис. 6, нами были построены ПВП кон-

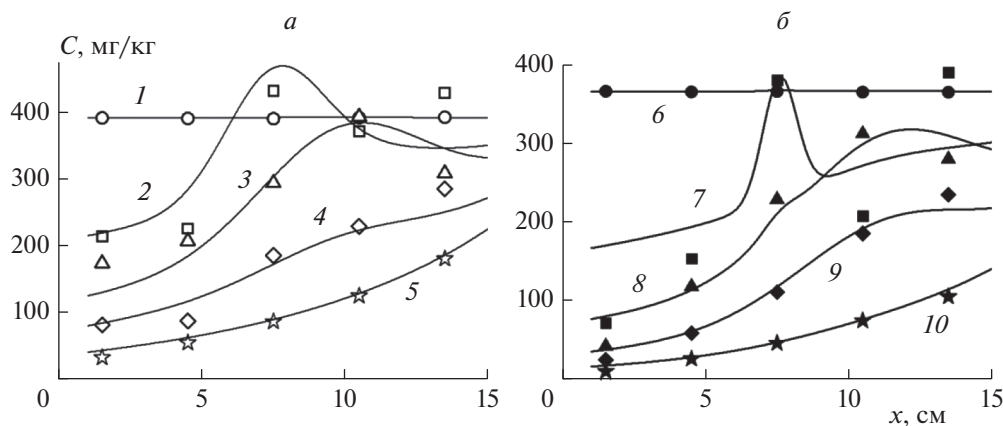
центраций ЗВ, изображенные в виде трехмерных поверхностей на рис. 7. Для теоретического описания ПВП с учетом сказанного в предыдущем разделе статьи была предложена функция, представляющая собой сумму модифицированной базовой асимптотической функции (4) и функций, описывающих добавочные особенности поведения ПВП (экстремумы, точки перегиба и пр.), не подпадающие под описание функцией (4).

В настоящей статье в качестве такой “добавочной функции” мы предложили как пробное приближение сумму двумерных гауссовых пиков, таких, как и представленный выше в виде функции (6). Конкретно для математического описания ПВП концентраций ЗВ мы предложили следующую функцию:

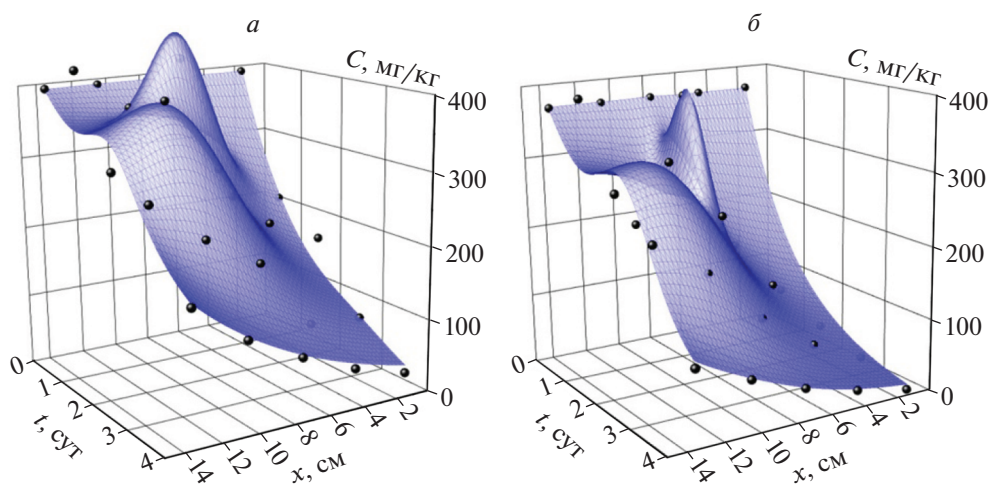
$$C(x, t) = C_0 \exp\{-k_t(t - t_0) - k_{xt}(t - t_0) \times (L - x + x_0)\} + \sum_{i=1}^N C_{gi} \exp\{-k_{gxi}[(L - x - x_{gi}) \cos \alpha_i - (t - t_{gi}) \sin \alpha_i]^2 - k_{gti}[(L - x - x_{gi}) \sin \alpha_i + (t - t_{gi}) \cos \alpha_i]^2\}, \quad (10)$$

где  $N$  – общее количество “добавочных” двумерных гауссовых пиков,  $i$  – индекс нумерации,  $C_{gi}$ ,  $k_{gxi}$ ,  $k_{gti}$ ,  $x_{gi}$ ,  $t_{gi}$ ,  $\alpha_i$  – аналоги определенных выше параметров функций ПВП с добавлением индекса нумерации “ $i$ ”.

Первое слагаемое в (10) описывает модифицированную базовую асимптотическую функцию, а второе слагаемое под знаком оператора суммы – “добавочные” функции. Ниже мы рассмотрим



**Рис. 6.** Экспериментальная зависимость концентрации примесей тяжелых металлов  $C(x,t)$  в почве от расстояния  $x$  между точкой измерения и анодом и от времени измерения  $t$  в испытательной ячейке [24]: *a* – примеси свинца; время  $t$  (сут): 1 (○) – 0, 2 (□) – 1, 3 (△) – 2, 4 (◇) – 3, 5 (☆) – 4; *б* – примеси кадмия, время  $t$  (сут): 6 (●) – 0, 7 (■) – 1, 8 (▲) – 2, 9 (◆) – 3, 10 (★) – 4.



**Рис. 7.** Пространственно-временные профили концентраций свинца (*a*) и кадмия (*б*). Аппроксимация экспериментальных данных [24], показанных на рис. 6, проводилась с помощью формулы (10).

вклад каждого из этих слагаемых в общую картину математического описания ПВП концентраций ЗВ. Параметры функций определялись путем их подгонки к оптимальным значениям в ходе аппроксимации по нелинейному методу наименьших квадратов Левенберга–Марквардта (Levenberg–Marquardt).

Построение ПВП, показанное на рис. 7, осуществлялось следующим образом. Сначала на основе формулы (4) была построена модифицированная базовая асимптотическая функция. Для этого наборы из экспериментальных точек, соответствующие экспериментам при  $t_0 = 0$  и 4 сут (точки 1 и 5 для свинца и 6 и 10 для кадмия, представленные на рис. 6), были аппроксимированы теоретической зависимостью (4) с помощью под-

гонки ее параметров вышеупомянутым методом. Определенные в ходе подгонки параметры из формулы (4) приведены в табл. 1, а рассчитанные с ее помощью базовые поверхности показаны на рис. 8. Качество аппроксимации оказалось довольно высоким: коэффициенты детерминации  $R^2$  равны 0.99977 и 0.99937 для ПВП свинца и кадмия соответственно.

После построения базовой функции, задающей общий ход профиля, к уже определенному первому слагаемому функции (10) поочередно добавляются слагаемые, находящиеся под знаком оператора суммы и одновременно соответствующие им экспериментальные точки для аппроксимации: 2–4 для свинца и 7–9 для кадмия (см. рис. 6). Полученные окончательно в ходе такой процедуры пара-

Таблица 1. Значения параметров, входящих в формулы, описывающие ПВП концентраций ЗВ, определенные в процессе аппроксимации экспериментальных данных теоретическими зависимостями

Коэффициенты	Свинец		Кадмий	
	формула (4)	формула (10)	формула (4)	формула (10)
$C_0$	391.27	391.27	366.81	366.8
$k_t$	0.10028	0.10028	0.14757	0.1476
$k_{xt}$	0.03273	0.03273	0.03859	0.03859
$x_0$	1.22237	1.22237	2.5707	2.5707
$t_0$	0	0	0	0
$L$	15	15	15	15
$C_{g1}$	—	164.88	—	170
$C_{g2}$	—	163.22	—	155.507
$C_{g3}$	—	17.536	—	—
$k_{gx1}$	—	0.175	—	1.44135
$k_{gx2}$	—	0.059	—	0.05158
$k_{gx3}$	—	0.01	—	—
$k_{gt1}$	—	10	—	3.5234
$k_{gt2}$	—	1.2105	—	0.9866
$k_{gt3}$	—	0.9127	—	—
$x_{g1}$	—	7.5	—	7.40305
$x_{g2}$	—	5.1258	—	3.78
$x_{g3}$	—	11.07	—	—
$t_{g1}$	—	1	—	1.1677
$t_{g2}$	—	2	—	2.2593
$t_{g3}$	—	3	—	—
$\alpha_1$	—	0	—	0
$\alpha_2$	—	0	—	0
$\alpha_3$	—	0	—	—
$R^2$	0.99977	0.95224	0.99937	0.92444

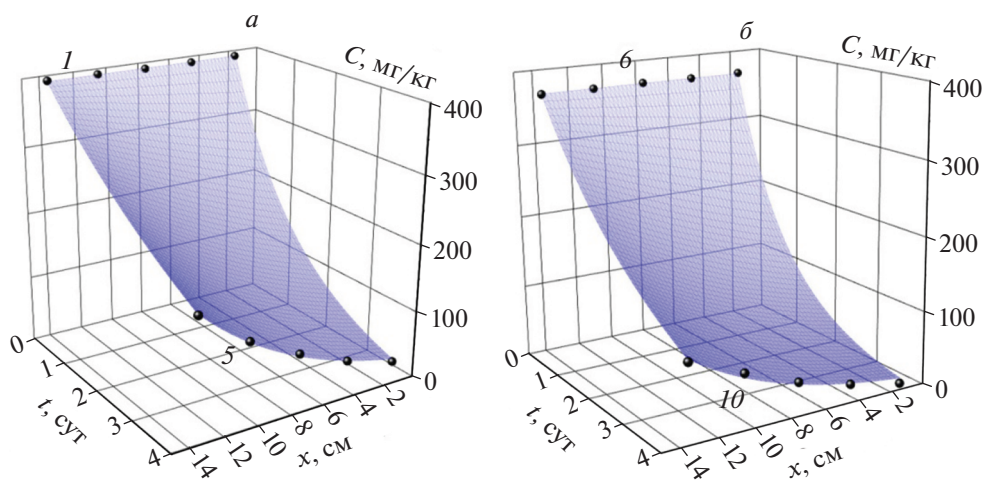
метры из формулы (10) приведены в табл. 1. Там же даны значения коэффициентов детерминации  $R^2$  для всех процедур подгонки.

Отметим некоторые особенности представленных в табл. 1 данных. Во-первых, набор из пяти входящих сверху таблицы параметров, характеризующих поведение базовой функции, для формул (4) и (10) совпадает. Это указывает на то, что “добавочные функции” практически не влияют на поведение базовой основы ПВП. Во-вторых, для описания ПВП свинца требуется учет трех корректирующих добавок ( $N = 3$ ), тогда как ПВП кадмия достаточно хорошо описывается базовой функцией с двумя добавками ( $N = 2$ ): коэффициенты детерминации в обоих случаях  $R^2 > 0.9$ .

Качество аппроксимации ПВП концентраций свинца и кадмия с помощью формулы (10) на раз-

личных стадиях ЭКР может быть оценено из анализа описания этой формулой хода двумерных кривых зависимостей  $C(x)$  при различных  $t$ . На рис. 6 показаны кривые, рассчитанные с использованием выражения (10); параметры, входящие в это выражение, взяты из табл. 1. Кривые 1 (6), 2 (7), 3 (8), 4 (9) и 5 (10) рассчитывались для времени ремедиации  $t = 0, 1, 2, 3$  и 4 сут соответственно.

Как видно из рис. 6, кривые 1 (6) и 5 (10) описаны идеально, а кривые 3 (8) и 4 (9) — удовлетворительно. Что же касается кривых, описывающих экспериментальные точки, измеренные через 1 сут после начала эксперимента ( $t = 1$ ), то зависимость концентрации свинца от  $x$  описана условно удовлетворительно, а такая же зависимость для кадмия — неудовлетворительно.



**Рис. 8.** Пространственно-временные профили концентраций модифицированной базовой асимптотической функции для свинца (а) и кадмия (б). Рассчитано путем аппроксимации экспериментальных точек 1 и 5 для свинца и 6 и 10 для кадмия (см. рис. 6). Аппроксимация экспериментальных данных [24] с помощью формулы (4).

Во всяком случае, можно констатировать, что качество описания экспериментальных данных с помощью предложенной формулы при переходе от начальной стадии процесса ЭКР к промежуточным и завершающей стадиям возрастает, что указывает на высокий уровень предсказуемости результатов ЭКР на основе разработанного подхода.

Наблюдаемое ухудшение качества аппроксимации экспериментальных данных предложенной математической формулой в начальной стадии процесса ремедиации может быть объяснено неполной адекватностью используемых двумерных гауссовых функций в качестве корректирующих добавок. Как отмечалось выше, процесс ЭКР чрезвычайно сложный, поскольку несет в себе массу слагаемых, ответственных за различные механизмы переноса частиц и потоков жидкости. Поиск функций, адекватно описывающих эти механизмы, требует дальнейших исследований.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан эмпирический математический метод исследования зависимости концентраций загрязняющих веществ в почвах (грунтах) в процессе их ЭКР от пространственной координаты и времени.

2. Для математического описания ПВП концентраций предложено использовать базовую монотонную экспоненциальную (либо логистическую) функцию, обладающую асимптотическими свойствами одновременно по пространственной,  $x$ , и временной,  $t$ , координатам, с добавлением отдельных корректирующих функций, учитывающих наблюдаемые в эксперименте отклонения от монотонности (экстремумы, точки перегиба и пр.).

3. В рамках пробного приближения в качестве таких корректирующих функций использовалась сумма двумерных гауссовых функций.

4. Выведена общая математическая формула, описывающая ПВП.

5. Для демонстрации возможностей разработанного метода с помощью этой формулы были обработаны опубликованные экспериментальные данные [24] по электрокинетической очистке почв от некоторых тяжелых металлов.

6. Установлено, что качество описания экспериментальных данных с помощью предложенной формулы при переходе от начальной стадии процесса ЭКР к промежуточным и завершающей стадиям возрастает, что указывает на высокий уровень предсказуемости результатов анализа ЭКР на основе разработанного подхода.

7. Наблюдаемое ухудшение качества аппроксимации экспериментальных данных предложенной математической формулой на начальной стадии процесса ремедиации может быть объяснено неполной адекватностью используемых двумерных гауссовых функций в качестве корректирующих функциональных добавок. Данное обстоятельство объясняется тем, что процесс ЭКР чрезвычайно сложен, поскольку несет в себе массу слагаемых, ответственных за различные механизмы переноса частиц и потоков жидкости. Поиск функций, адекватно описывающих эти механизмы, требует дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках госзадания “Физика и химия новых наноструктурированных систем и композитных материалов с заданными свойствами” FFZE-2022-0002 (регистрационный номер 1021051101696-3-1-1.4.3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wuana R.A., Okieimen F.E. // ISRN Ecology. 2011. V. 2011. P. 1; <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
2. Alcántara M.T., Gómez J., Pazos M., Sanromán M.A. // Geoderma. 2012. V. 173–174. P. 128; <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.12.009>
3. Annamalai S., Santhanam M., Sundaram M., Curras M.P. // Chemosphere. 2014. V. 117. P. 673; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.023>
4. Rosestolato D., Bagatin R., Ferro S. // Chem. Eng. J. 2015. V. 264. P. 16; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.074>
5. Yee-Sern Ng, Gupta B.S., Hashim M.A. // Sep. Purif. Technol. 2015. V. 156. Pt. 2. P. 403; <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.029>
6. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Иванова Н.А. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 5; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17070081>
7. Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Берлин А.А., Мясо-едов Б.Ф. // Хим. безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 42; <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.1.11430>
8. Schultz D.S. // J. Hazard. Mater. 1997. V. 55. P. 81; [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00014-9)
9. Shapiro A.P., Probsteln R.F. // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. P. 283; <https://doi.org/10.1021/es00039a007>
10. Ibanez J.G., Singh M.M., Pike R.M., Szafran Z. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. № 5. P. 634; <https://doi.org/10.1021/ed075p634>
11. Tsai P., Huang C.-H., Lee E. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 13481; <https://doi.org/10.1021/la203240b>
12. Alshawabkeh A.N., Acar Y.B. // J. Environ. Sci. Health. Pt. A. 1992. V. 27. № 7. P. 1835; <https://doi.org/10.1080/10934529209375828>
13. Acar Y.B., Galr R.J. Electrochemical decontamination of soils or slurries. US Patent 5137608, 1992; <http://www.freepatentsonline.com/5137608.pdf>
14. Dzenitis J.M. // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. № 4. P. 1191; <https://doi.org/10.1021/es960707e>
15. Cherepy N.J., Wildenschild D. // Ibid. 2003. V. 37. P. 3024; <https://doi.org/10.1021/es026095h>
16. Probsteln R.F., Renaud P.C., Shapiro A.P. Electroosmosis techniques for Removing materials from soil. US Patent 5074986, 1991; <http://www.freepatentsonline.com/5074986.pdf>
17. Mu'azu N.D., Essa M.H., Lukman S. // Proceedings 14th Intern. Conf. Environmental Science and Technology. Rhodes, Greece, 2015, CEST2015\_01331.
18. Ottosen L.M., Hansen H.K., Laursen S., Villumsen A. // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 1711; <https://doi.org/10.1021/es9605883>
19. Probsteln R.F., Hicks R.E. // Science. 1993. V. 260. P. 498; <https://doi.org/10.1126/science.260.5107.498>
20. Liu W. // J. Differential Equations. 2009. V. 246. P. 428; <https://doi.org/10.1016/j.jde.2008.09.010>
21. Alshawabkeh A.N., Acar Y.B. // J. Geotech. Engrg. 1996. V. 122. P. 186; [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1996\)122:3\(186\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1996)122:3(186))
22. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N., Parker R.A. // U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268. 1997. Report No. EPA/600/R-97/054.
23. Acar Y.B., Alshawabkeh A.N. // J. Geotech. Engrg. 1996. V. 122. P. 173; [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1996\)122:3\(173\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1996)122:3(173))
24. Kim S.-O., Moon S.-H., Kim K.-W. // Water, Air, Soil Pollut. 2001. V. 125. P. 259; <https://doi.org/10.1023/A:1005283001877>



---

---

**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА  
ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

---

---

УДК 574.635; 662.2-3

**ОКИСЛЕНИЕ НИТРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
МИКРОБНЫМ СООБЩЕСТВОМ АКТИВНОГО ИЛА**© 2022 г. Е. А. Саратовских<sup>1\*</sup>, Л. В. Авдеева<sup>1</sup>, В. А. Щербакова<sup>2</sup>, Р. Н. Яруллин<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина, Российской академии наук, Пущино, Россия<sup>3</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

\*E-mail: easar@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.07.2021;

после доработки 03.11.2021;

принята в печать 20.11.2021

Исследовано окисление нативной и обработанной с помощью ультрафиолетового излучения и озона (УФ + озон) нитрованной целлюлозы (НЦ) под действием сообщества микроорганизмов активного ила (АИ) очистных сооружений, а также при совместном культивировании АИ с сульфатвосстанавливающими бактериями *Desulfovibrio (D.) desulfuricans* (штамм ВКМ В-1388) и микроскопически грибами *Fusarium (F.) solani* (штамм ВКМ F-819). Показано, что использование предварительной обработки значительно повышает степень разложения НЦ при ее последующей биодegradации с помощью симбиоза микроорганизмов АИ с бактериями *D. desulfuricans* и грибами *F. solani*. Применение мутагенной обработки АИ нитрозометилмочевинной позволяет биоценозу микроорганизмов активного ила с загрязнителем – НЦ сохранять высокую окисляющую способность с хорошими седиментационными свойствами в течение 65 сут инкубации. Степень разложения НЦ составила 24.36%.

**Ключевые слова:** активный ил, нитроцеллюлоза, биологическое окисление, грибы *Fusarium solani*, бактерии *Desulfovibrio desulfuricans*.

DOI: 10.31857/S0207401X22070147

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследования в области высокоэнергетических полимеров, начатые еще лауреатом Нобелевской премии академиком Н.Н. Семеновым [1], не потеряли своей актуальности и в настоящее время. Они охватывают широкий круг задач [2, 3]. Однако с каждым годом все более актуальной становится экологическая сторона вопроса. В процессе промышленного производства нитратов целлюлозы образуется значительное количество стоков, содержащих труднорастворяющиеся поллютанты, в том числе и нитрованную целлюлозу (НЦ). Разработка методов и технологических приемов, направленных на ускорение разложения соединений, находящихся в отходах производства НЦ, позволит решить экологические проблемы, связанные с ее накоплением, и снизить отрицательную нагрузку на окружающую среду.

Известно, что наиболее перспективными и экологически безопасными являются биологические методы утилизации ксенобиотиков [4–6]. Очистка любых сточных вод проводится на очистных сооружениях, завершающей стадией работы которых является биологическая обработка воды в аэротенках, работающих на активном иле (АИ). Последний

представляет собой сложный биоценоз большого числа микроорганизмов, в основном бактерий, у которых клетки находятся в среде растворимых или слаборастворимых внеклеточных полимерных образований – полисахаридов, протеинов, рибонуклеиновых и дезоксирибонуклеиновых кислот.

Существуют варианты применения метода химического мутагенеза, разработанного Рапопортом [7], для увеличения окисляющей способности (ОС) АИ в отношении трудно или практически не разлагаемых химических загрязняющих веществ [7–9]. При этом ферментативная активность микроорганизмов АИ увеличивается более чем в 2 раза [10]. Например, использование генетического метода [11, 12] позволило ускорить процесс деструкции бензола и синтетических жирозаменителей при применении в качестве мутагена нитрозометилмочевины (НММ).

В различных отраслях промышленности находят применение микроорганизмы [13]. Ранее при исследовании биологического разложения НЦ сульфатредуцирующими бактериями *Desulfovibrio (D.) desulfuricans* [14] и мицелиальным грибом *Fusarium (F.) solani* [15, 16] мы показали, что предварительная обработка нитроцеллюло-

Таблица 1. Варианты экспериментов по исследованию биологической деградации нитроцеллюлозы

№ реактора	Состав	Объем среды, мл	Объем посеянных бактерий, мл	Кол-во посев. грибов, косяки	Объем АИ, мл	Концентрация НЦ, г/л
Контроль	Активный ил (АИ)	1000	—	—	200	—
1	АИ + НЦ	500	—	—	100	5
2	АИ + НЦ <sub>обр</sub>	1000	—	—	200	10
3	АИ + НЦ + <i>D. desulfuricans</i> + <i>F. solani</i>	1000	50	3 × 2	200	10
4	АИ + НЦ <sub>обр</sub> + <i>D. desulfuricans</i> + <i>F. solani</i>	1000	50	3 × 2	200	10
5	АИ + НММ + НЦ	1000	—	—	200	10
6	АИ + НММ + НЦ <sub>обр</sub> + <i>D. desulfuricans</i> + <i>F. solani</i>	1000	50	3 × 2	200	10

зы УФ-облучением и озоном способствовала более глубокой ее биодegradации. Дegradация обработанной таким образом НЦ смешанной культурой из *F. solani* и *D. desulfuricans* приводила к уменьшению содержания азота с 13.38 до 10.03%, а среднечисловой ( $M_n$ ) и средневесовой ( $M_w$ ) молекулярной массы (ММ) — в 3 и 2 раза соответственно.

Цель настоящей работы — оценка возможности применения в процессе очистки стоков промышленного производства НЦ активного ила очистных сооружений, подвергнутого мутагенной обработке, в сочетании с инкубацией с грибами *F. solani* и бактериями *D. desulfuricans*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Для приготовления микробиологических сред, буферных систем и выполнения физико-химических исследований использовали реагенты и растворители производства компаний Sigma-Aldrich (USA), BioRad (USA) и Реахим (Россия).

Для исследований использовали образцы НЦ, предоставленные Казанским пороховым заводом, марки “М/л 26 432-01” с содержанием азота 13.38% (масса элементарного звена макромолекулы — 284.4, степень полимеризации — 1140, ММ — 324216) согласно ГОСТ Р50461-92.

**Микроорганизмы.** В работе использовали мицелиальный гриб *F. solani* (штамм ВКМ F-819) и сульфатвосстанавливающую бактерию *D. desulfuricans* (штамм ВКМ В-1388), полученные из Всероссийской коллекции микроорганизмов Института биохимии и физиологии микроорганизмов им Г.К. Скрыбина ФИЦ “Пушчинский научный центр биологических исследований РАН”. Культивирование микроорганизмов проводили, как описано ранее [15].

В качестве консорциума микроорганизмов использовали АИ, отобранный из аэротенка на очист-

ных сооружениях ВКХ ФГУП “Управление эксплуатации НЦЧ РАН” в г. Черноголовка Московской области. Активный ил имел буро-коричневый цвет со слегка болотистым запахом без преобладания запаха химических примесей.

**Мутагенная обработка АИ.** В качестве мутагенного агента была использована N-метил-N-нитрозомочевина марки “х.ч.” (Sigma, США) в концентрации 0.07% (в/о). Обработка АИ проводилась через 4 сут контакта АИ с исследуемой НЦ. Обработку проводили в течение 18 ч [7]. На 29-е сутки от начала эксперимента АИ был подвергнут повторной обработке нитрозометилмочевинной также в течение 18 ч. Исследования выполнялись параллельно как на исходном, так и на обработанном АИ.

**Биодegradацию НЦ** культурами бактерий и грибов проводили согласно методу, описанному в работе [16]. Варианты исследования биологической деградации НЦ с использованием микроорганизмов приведены в табл. 1. Эксперименты по исследованию биологического окисления НЦ под действием микробного сообщества АИ проводили в лабораторных стеклянных реакторах объемом 3 л при естественном освещении с продувом воздухом, содержащих 1000 мл питательной среды, 200 мл АИ и 10 г/л НЦ. В первой серии экспериментов в реакторы №№ 1, 3, 5 загружали исходную НЦ, во второй серии в реакторы №№ 2, 4, 6 загружали обработанную НЦ (НЦ<sub>обр</sub>).

В вариантах, предусматривающих исследование окисления НЦ под влиянием АИ, бактерий и грибов, к раствору АИ в питательной среде добавляли культуры бактерии *D. desulfuricans* и гриба *F. solani*, как описано выше (реакторы №№ 3, 4 и 6). Пробы для анализа отбирали на 5-, 16-, 36-е и 65-е сут от начала эксперимента в объеме 50 мл после механического перемешивания раствора. Обработку НЦ ультрафиолетом и озоном, выделение НЦ из раствора, определение концентраций азота и других элементов в НЦ, нитрата и нитрита,

вязкости и молекулярно-массового распределения (ММР) НЦ проводили, как описано ранее [15].

*Изменения состояния активного ила.* Исходный АИ перед началом экспериментов имел плотность по весу в  $6.86 \text{ г/дм}^3$ . Объем осажженного АИ за 30 мин в цилиндре объемом 500 мл составил 30 мл, т.е. что составляет  $940 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ . Иловый индекс был равен  $137 \text{ см}^3/\text{г}$ . Видовой состав АИ определяли по методу, описанному в работах [17, 18] с использованием светового микроскопа “МБИ-6” производства завода ЛОМО (Ленинград, СССР).

*Погрешности измерений и статистическая обработка экспериментальных данных.* В холостом опыте установили, что общая потеря массы НЦ в процессе растворения и центрифугирования может достигать 6%. С использованием этих данных определяли количество выделенной НЦ в изолированных растворах.

При определении концентраций элементов С, Н, S, N предел обнаружения составлял  $<40 \text{ ppm}$ ; стандартное отклонение результатов — не более 0.1%. Определение концентрации нитрата происходит при колебании величин измерений примерно на 0.1% от измеряемой величины. Измерение вязкости одного и того же образца проводили три раза. Погрешность измерений составляет  $\pm 0.35\%$  от измеряемых значений.

Все эксперименты выполнены в трех повторностях. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили путем определения их средних арифметических и стандартных ошибок. Достоверность измерений оценивали с помощью критерия Стьюдента, считая разницу достоверной при значении  $P \leq 0.05$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Степень биологического окисления НЦ*

Как видно из табл. 1, были проведены исследования биodeградации нитроцеллюлозы и НЦ, предварительно обработанной УФ-облучением и озоном, в нескольких вариантах: с добавлением активного ила и АИ, обработанного мутагеном, а также с добавлением грибов и бактерий. Биодеструкция оценивалась по изменению характеристических параметров: рН, вязкости и ММР, содержанию С, Н, N в НЦ, появлению нитратов и нитритов в растворе, изменению величины тепловыделения образцов. Ни в одном из исследованных образцов НЦ, отобранных из реакторов №№ 1–6, сера не была обнаружена (табл. 2). Водный раствор исходной НЦ имеет рН, соответствующий слабокислой среде. Обнаруженное в ней содержание  $\text{NO}_3^-$  колебалось от 5.94 до 6.24 мкг/мл; присутствия  $\text{NO}_2^-$  не обнаружено. В контрольном реакторе, содержащем только АИ за 65 сут инкубации, рН возрастает от 6.5 до 7.68. Содержание

нитратов и нитритов в этом реакторе незначительное: максимальное содержание нитратов составило 2.63 мкг/мл, нитритов — 0.44 мкг/мл.

В реакторах №№ 1–4 величина рН от начала эксперимента к 16-м суткам возрастает от значений, соответствующих нейтральной и слабокислой средам до 8.15–8.60, а к 65-м суткам снижается до значений 5.41–6.40. В процессе биodeградации количество нитрат-ионов в среде роста АИ в реакторе № 1 на 38-е сутки незначительно отличается от контрольного и только к 65-м суткам возрастает значительно — до 16.03 мкг/мл. В реакторе № 2, содержащем  $\text{НЦ}_{\text{обр}}$  и АИ, картина принципиально иная: через 5 сут инкубации содержание  $\text{NO}_3^-$  составляет 12.9 мкг/мл. Затем концентрация нитрата падает, практически до показателей из контрольного реактора и только на 65-е сутки вновь возрастает до 17.5 мкг/мл. В реакторе № 4 (АИ +  $\text{НЦ}_{\text{обр}}$  + *D. desulfuricans* + *F. solani*) на 5-е сутки инкубации содержание нитрат-ионов значительное — 10.86 мкг/мл, к 16-м суткам еще более возрастает — до 16.9 мкг/мл; а к 38-м суткам начинает снижаться. Инкубация НЦ с АИ во всех исследованных вариантах приводит к уменьшению содержания азота к 65-м суткам (рис. 1). Предварительная обработка НЦ с помощью УФ-облучения и озона повышает скорость разложения НЦ на АИ. Так, содержание азота через 38 сут инкубации в реакторе № 2 (10.38%) ниже, чем в реакторе № 1 (10.97%). Аналогично, в реакторе № 4 азота меньше, чем в реакторе № 3, а в реакторе № 6 его меньше, чем в реакторе № 5.

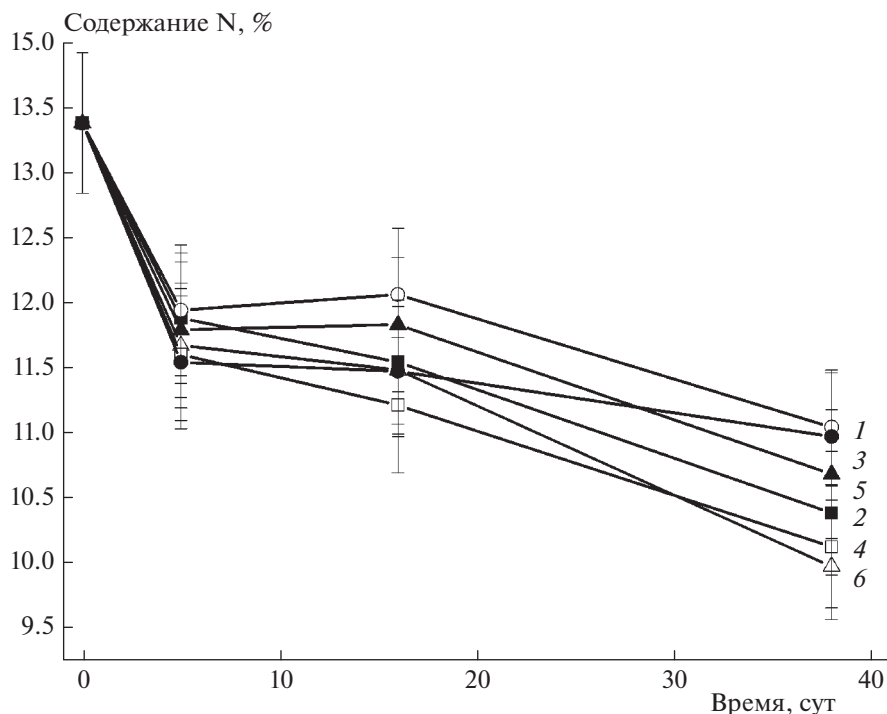
Использование АИ, обработанного мутагеном НММ, оказывает дополнительное положительное действие на процесс окисления НЦ. К 38-м суткам инкубации содержание азота в реакторе № 5 (10.12%) и тем более в реакторе № 6 (9.97%) значительно ниже, чем в реакторе № 1 (10.97%) и реакторе № 2 (10.38%).

Добавление к АИ бактерий и грибов, т.е. попытка создать симбиоз микроорганизмов, не приводит к значительному влиянию на степень разложения НЦ. Содержание азота в реакторе № 3 стабильно было выше на протяжении всего эксперимента (от 5 до 38 сут), чем в реакторе № 1, содержащем только АИ. Низкое содержание азота (11.21%) в образцах достигается в реакторе № 4, в котором к АИ добавлены бактерии и грибы при использовании  $\text{НЦ}_{\text{обр}}$ , уже к 16-м суткам. Содержание азота в этом реакторе к 38-м суткам экспозиции снижается до 10.68%. Наименьшее содержание азота за 38 сут инкубации достигается в аналогичном варианте обработки, но в присутствии АИ, обработанного НММ (реактор № 6). В этом варианте содержание азота составило 10.12%, максимальная потеря азота — 3.26%, а степень разложения по азоту составляет, соответственно, 24.36%.

Таблица 2. Содержание углерода, водорода в НЦ, нитрат- и нитрит-ионов в среде роста микроорганизмов и АИ после биодegradации

№ реактора	Время инкубации, сут	рН	Содержание			
			С, мас.%	Н, мас.%	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мкг/мл	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мкг/мл
Контроль	0	6.50	н.о	н.о	н.о	н.о
	5	7.04	н.о	н.о	н.о	н.о
	16	7.15	н.о	н.о	2.13 ± 0.02	0.15 ± 0.001
	38	7.45	н.о	н.о	1.62 ± 0.02	0.44 ± 0.002
	65	7.68	н.о	н.о	2.63 ± 0.01	0.35 ± 0.001
1	0	6.50	н.о	н.о	н.о	н.о
	5	н.о	31.23 ± 0.20	3.570 ± 0.01	4.30 ± 0.02	н.о
	16	8.39	27.07 ± 0.15	3.264 ± 0.01	3.64 ± 0.02	н.о
	38	5.98	26.46 ± 0.22	3.135 ± 0.05	2.02 ± 0.01	12.48 ± 0.05
	65	5.73	25.70 ± 0.14	2.794 ± 0.02	16.03 ± 0.05	н.о
2	0	5.00	н.о	н.о	н.о	н.о
	5	н.о	29.44 ± 0.25	3.744 ± 0.02	12.90 ± 0.04	н.о
	16	8.15	24.92 ± 0.19	2.606 ± 0.05	7.58 ± 0.03	н.о
	38	6.99	25.80 ± 0.11	3.038 ± 0.03	2.02 ± 0.01	0.18 ± 0.001
	65	6.40	25.16 ± 0.13	2.721 ± 0.05	17.50 ± 0.02	44.6 ± 0.08
3	0	6.00	н.о	н.о	н.о	н.о
	5	н.о	29.92 ± 0.12	3.810 ± 0.02	3.80 ± 0.01	н.о
	16	8.60	26.01 ± 0.18	2.993 ± 0.02	8.08 ± 0.04	н.о
	38	6.84	25.91 ± 0.22	2.759 ± 0.01	3.03 ± 0.02	0.15 ± 0.001
	65	6.34	25.00 ± 0.15	2.865 ± 0.05	6.62 ± 0.03	23.4 ± 0.003
4	0	4.50	н.о	н.о	н.о	н.о
	5	н.о	32.52 ± 0.15	4.333 ± 0.02	10.86 ± 0.05	н.о
	16	8.21	27.59 ± 0.20	2.970 ± 0.03	16.90 ± 0.03	0.57 ± 0.002
	38	7.00	27.55 ± 0.14	3.396 ± 0.02	7.37 ± 0.02	0.99 ± 0.001
	65	5.41	26.58 ± 0.15	3.213 ± 0.01	4.04 ± 0.02	2.52 ± 0.002
5	0					
	5		28.54 ± 0.11	3.550 ± 0.03		
	16		25.01 ± 0.18	2.621 ± 0.02		
	38		25.55 ± 0.20	2.976 ± 0.05		
	65		25.96 ± 0.21	2.845 ± 0.03		
6	0					
	5		29.65 ± 0.15	3.683 ± 0.03		
	16		26.49 ± 0.18	2.902 ± 0.02		
	38		25.91 ± 0.11	3.477 ± 0.02		
	65		26.09 ± 0.18	2.895 ± 0.02		

Примечания: н.о – не обнаружено.



**Рис. 1.** Изменение содержания азота в образцах НЦ, инкубированных с АИ: 1 – АИ + НЦ, 2 – АИ + НЦ<sub>обр</sub>, 3 – АИ + НЦ + *D. desulfuricans* + *F. solani*, 4 – АИ + НЦ<sub>обр</sub> + *D. desulfuricans* + *F. solani*, 5 – АИ + НММ + НЦ, 6 – АИ + НММ + НЦ<sub>обр</sub> + *D. desulfuricans* + *F. solani*.

В реакторе № 6 наблюдается результат влияния всех использованных воздействий на НЦ<sub>обр</sub>, однако, снижение содержания азота в нем незначительно по сравнению с реактором № 4. Это дает основания задуматься о целесообразности введения дополнительной технологической операции в реальном технологическом процессе.

#### **Изменение вязкости и молекулярно-массовых характеристик в процессе окисления НЦ**

В процессе исследования биологического разложения НЦ для каждой отобранной пробы были определены: вязкость ацетоновых растворов, среднечисленная ( $M_n$ ) и средневесовая молекулярная масса ( $M_w$ ), полидисперсность ( $M_w/M_n$ ). Процесс биологического окисления НЦ может происходить путем отщепления групп  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  либо путем разрыва связи С–С. Если наличие нитрат- и нитрит-ионов может служить доказательством протекания реакции в первом направлении, то изменение вязкости связано с молекулярным весом полимера и демонстрирует способность микроорганизмов расщеплять эту связь. Результаты измерения вязкости растворов НЦ в ацетоне показывают, что в результате инкубации НЦ с АИ происходит значительный рост величины как абсолютной, так и динамической вязкости по сравнению с контрольным образцом (табл. 3).

Видно, что НЦ<sub>обр</sub> имеет несколько меньшую вязкость в растворе ацетона, чем исходная НЦ. Во всех вариантах исследования (кроме эксперимента в реакторе № 3) уже к 5-м суткам инкубации наблюдается значительное увеличение вязкости раствора НЦ в ацетоне по сравнению с исходной. Вязкость нарастает до 16 сут инкубации, а затем снижается в реакторах №№ 2, 3, 4 и 6. Совсем иная картина наблюдается в реакторе № 3, содержащем исходную НЦ. В этом реакторе вязкость ацетоновых растворов ацетона остается близкой к исходным значениям в течение всего времени инкубации (38 сут). Самые высокие показатели вязкости – 13.25 для абсолютной вязкости и 16.51 для динамической наблюдаются в реакторе № 4, где использована НЦ, обработанная УФ-облучением и озоном. Вязкость растворов НЦ после инкубации с АИ, подвергнутой мутагенной обработке (реакторы № 5 и № 6), также выше, чем у исходной нитроцеллюлозы. Причем вязкость растворов росла в зависимости от времени биологического воздействия на НЦ. Применение обработки нитрозометилмочевинной в реакторе № 6, содержащем НЦ<sub>обр</sub>, приводило к снижению вязкости по сравнению с результатами, полученными в реакторах № 4 и № 5. Однако в реакторе № 6 абсолютная и динамическая вязкости были в 2–2.5 раза выше, чем в реакторе № 1 и почти в 10 раз выше, чем в исходной НЦ.

Таблица 3. Изменение вязкости растворов в процессе биологической обработки нитроцеллюлозы

Образец	Время, сут	Вязкость		$M_n$	$M_w$
		абсолютная, сПа	динамическая, сСт		
Ацетон (сравнение)		$0.28 \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$0.35 \pm 7 \cdot 10^{-4}$		
НЦ <sub>исх</sub>		$0.58 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$0.73 \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$8600 \pm 30.1$	$27500 \pm 96.0$
НЦ <sub>обр</sub>		$0.50 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$0.62 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$6750 \pm 24.4$	$20200 \pm 93.0$
1	5	$2.01 \pm 8 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \pm 8 \cdot 10^{-3}$	$19300 \pm 67.5$	$127800 \pm 440.0$
	16	$2.04 \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$2.54 \pm 8 \cdot 10^{-3}$	$13800 \pm 48.3$	$89800 \pm 300.0$
	38	$2.40 \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$2.99 \pm 6 \cdot 10^{-3}$	$10800 \pm 32.5$	$77630 \pm 270.0$
2	5	$8.44 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$10.53 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$12600 \pm 38.7$	$32200 \pm 96.9$
	16	$10.24 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$12.77 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$11000 \pm 33.4$	$30200 \pm 95.0$
	38	$8.60 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$10.72 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$5350 \pm 10.8$	$24300 \pm 90.7$
3	5	$0.51 \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$0.64 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$15400 \pm 50.1$	$40800 \pm 142.0$
	16	$0.55 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$0.69 \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$13400 \pm 47.6$	$49500 \pm 153.0$
	38	$0.45 \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$0.57 \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$13900 \pm 44.9$	$32200 \pm 97.3$
4	5	$9.37 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$11.69 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$6600 \pm 21.3$	$20500 \pm 90.6$
	16	$10.97 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$13.68 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$4800 \pm 12.5$	$18400 \pm 64.4$
	38	$13.25 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$16.51 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$5350 \pm 11.3$	$23640 \pm 95.0$
5	5	$5.98 \pm 8 \cdot 10^{-3}$	$7.46 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	$15500 \pm 51.6$	$52600 \pm 155.0$
	16	$8.52 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$10.62 \pm 2 \cdot 10^{-2}$	$13400 \pm 40.7$	$32200 \pm 98.7$
	38	$13.34 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$16.62 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$19640 \pm 63.3$	$51950 \pm 150.0$
6	5	$4.41 \pm 8 \cdot 10^{-3}$	$5.49 \pm 6 \cdot 10^{-3}$	$14500 \pm 47.3$	$45700 \pm 148.0$
	16	$4.75 \pm 8 \cdot 10^{-3}$	$5.92 \pm 8 \cdot 10^{-3}$	$12300 \pm 35.5$	$37700 \pm 98.4$
	38	$3.10 \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$3.86 \pm 6 \cdot 10^{-3}$	$17080 \pm 53.9$	$48500 \pm 149.0$

Примечание: номера образцов соответствуют составам из табл. 1.

Известно, что высокая вязкость полимерных растворов обусловлена большими размерами макромолекул и их нитевидным строением. Вязкость возрастает с увеличением длины макромолекулы и степени ее вытянутости [19], а также с увеличением сил межмолекулярного взаимодействия, поскольку затрудняется скольжение цепей относительно друг друга. Клубкообразные макромолекулы быстрее перемещаются в растворителе и не столь сильно затрудняют движение молекул растворителя. Благодаря этому уменьшается коэффициент внутреннего трения, что приводит к снижению вязкости раствора.

Полученные нами данные об изменении вязкости растворов однозначно свидетельствуют, что деформация молекул НЦ и НЦ<sub>обр</sub> в реакторах №№ 1–6, за исключением реактора № 3, приводила к преобразованию клубкообразных молекул в линейные структуры. Вероятно, в реакторе № 3 по неизвестным причинам этого изменения не произошло.

Для углубленного анализа изменений состояния НЦ в процессе биологической деструкции также был выполнен контроль молекулярно-массового распределения образцов (табл. 3). Видно, что первоначальная обработка НЦ (УФ + озон) способствует уменьшению ММ полимера при дальнейшей инкубации в присутствии микроорганизмов в аналогичных вариантах –  $M_n$  в образцах из реактора № 1 (АИ + НЦ) изменяется в зависимости от времени выдержки:  $M_n = 19300, 13800, 10800$ . В реакторе № 2, в котором использована НЦ<sub>обр</sub>, молекулярная масса составила 12600, 11000, 5350 в эти же промежутки времени инкубации. Такая же картина сохраняется и в других парных вариантах обработки: в реакторах № 3 и № 4, № 5 и № 6. Добавление бактерий *D. desulfuricans* штамма ВКМ В-1388 и грибов *F. solani* штамма ВКМ F-819 к АИ в реакторе № 4, содержащем НЦ<sub>обр</sub>, приводит к тому, что значения  $M_n$  (6600, 4800, 5350) и  $M_w$  (20500, 18400, 23640) образцов из этого реактора в 2–2.8 раз ниже, чем в реакторе № 3:  $M_n = 6600, 4800, 5350$  за 5,

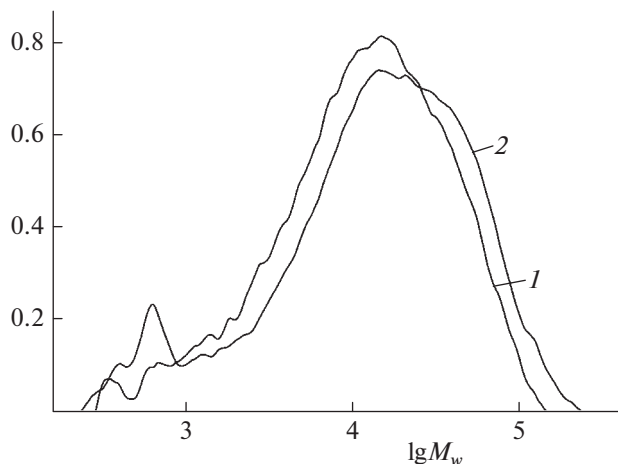


Рис. 2. Кривые ММР для следующих образцов: 1 – исходная НЦ, 2 – НЦ<sub>обр</sub>.

16 и 38 сут обработки соответственно. Это самые низкие значения ММ из всех вариантов обработки. Следует отметить, что эффект снижения ММ в образцах из всех реакторов наблюдается уже через первые 5 сут инкубации. В реакторах №№ 3–6 минимальные значения ММ наблюдаются на 16-е сутки инкубации и несколько возрастают к 38-м суткам. Кривые ММР исходных образцов имеют близкие характеристики (рис. 2). Кривые ММР для образцов из реакторов, содержащих НЦ<sub>обр</sub>, показывают наилучшие результаты (рис. 3).

Из кривых, представленных на рис. 3, видно, что инкубация НЦ с АИ приводит к возникнове-

нию низкомолекулярных фракций полимера, что может свидетельствовать о расщеплении связи С–С ферментами микроорганизмов, присутствующих в биоценозе АИ. В результате биологической обработки с АИ и дополнительного введения бактерий *D. desulfuricans* и грибов *F. solani* в реакторе № 4 НЦ<sub>обр</sub> уже через 5 сут образуется значительное количество низкомолекулярных продуктов. Доля этих фракций нарастает по мере увеличения времени биологической обработки и достигает до 99–92%.

### Влияние НЦ на свойства АИ

Гидробиоценоз исходного АИ после 22 сут инкубации с НЦ разнообразен по видовому составу и обладает низкой активностью. В целом, состояние АИ можно оценить как удовлетворительное: прозрачная надилловая вода, осадок и “хлопок” – плотные (табл. 4). Гидробиоценоз предварительно подвергнутого мутагенной обработке активного ила после 22 сут инкубации с НЦ сохраняет видовое разнообразие эукариотных микроорганизмов и низкую активность, однако надилловая вода становится слегка мутной, а “хлопок” – средний по плотности.

До начала эксперимента в контрольном образце АИ идентифицированы 17 видов простейших организмов: представители водорослей, амёб, прикрепленных инфузорий, флагаеллаты. Однако после введения загрязнителя происходило уменьшение числа регистрируемых видов до семи. Обработка мутагеном НММ приводила к качественному изменению состава АИ и увеличению регистрируе-

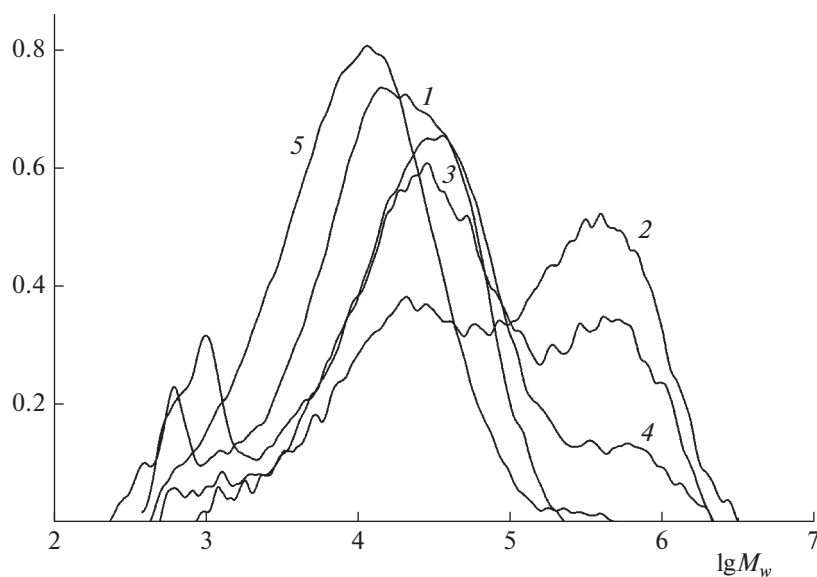


Рис. 3. Кривые ММР образцов НЦ<sub>обр</sub> после 16 сут микробиологической обработки: 1 – НЦ<sub>обр</sub>, 2 – реактор № 3 (АИ + НЦ + *D. desulfuricans* + *F. solani*), 3 – реактор № 6 (АИ + НММ + НЦ<sub>обр</sub> + *D. desulfuricans* + *F. solani*), 4 – реактор № 4 (АИ + НЦ<sub>обр</sub> + *D. desulfuricans* + *F. solani*), 5 – реактор № 2 (АИ + НЦ<sub>обр</sub>).

Таблица 4. Гидробиологический состав активного ила

Организм	Исходный АИ	Через 22 сут инкубации с НЦ	
		исходный АИ	АИ, обработанный НММ
Водоросли ( <i>Algae</i> )			
<i>Spirulina</i>	+		
<i>Thiotrix</i> sp.		+	+
<i>Zoogloea ramigera</i>	+		
Нитчатые водные грибы Гифомицеты	+		
Простейшие ( <i>Protozoa</i> )			
<i>Amoeba</i> sp.	+	+	
<i>Amoeba proteus</i>			+
<i>Arcella vulgaris</i>	+		+
<i>Centropyxis aculeata</i>	+		+
<i>Diatomae</i>		+	+
<i>Litonotus</i> sp.			+
<i>Nematoda</i>	+		+
<i>Pamphagus hyalinus</i>		+	+
Инфузории свободноплавающие ( <i>Infusoria</i> )			
<i>Amphiertus</i> sp.			
<i>Aspidisca</i> sp.	+	+	
<i>Rabdophriya</i>	+		
<i>Thuricola similis</i>	+		
Реснитчатые инфузории ( <i>Gastrotricha</i> )			
<i>Chaetonotus</i> sp.	много	+	+
Инфузории прикрепленные ( <i>Sessilida</i> )			
<i>Epistylis</i> sp.	+	+	
<i>Vorticella alba</i>	+		
<i>Vorticella convularia</i>		+	+
<i>Vorticella microstoma</i>			+
Коловратки ( <i>Ploimida</i> )			
<i>Colurella</i> sp.		+	
<i>Lecane</i> sp.	+		
<i>Rotaria rotatoria</i>	+		+



Таблица 5. Изменение илового индекса АИ

Реактор	Вес сухого АИ, г	Содержание АИ, см <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup>	Иловый индекс, см <sup>3</sup> /г	рН
Исходный АИ	6.86 ± 0.003	940 ± 3.5	137.00	7.53
Контроль 1 (АИ)	0.76 ± 0.001	40 ± 0.30	52.36	7.68
Контроль 2 (АИ + НММ)	0.91 ± 0.002	80 ± 0.60	88.11	7.40
Реактор № 1 (АИ + НЦ)	0.76 ± 0.002	100 ± 0.90	131.58	5.73
Реактор № 2 (АИ + НЦ <sub>обр</sub> )	0.96 ± 0.001	80 ± 0.40	83.07	6.40
Реактор № 3 (АИ + НЦ + б + г)	2.25 ± 0.002	100 ± 0.80	42.53	6.34
Реактор № 4 (АИ + НЦ <sub>обр</sub> + б + г)	1.51 ± 0.002	64 ± 0.60	44.45	7.00
Реактор № 5 (АИ + НММ + НЦ)	1.39 ± 0.001	130 ± 0.95	93.86	6.53
Реактор № 6 (АИ + НММ + НЦ <sub>обр</sub> + б + г)	2.10 ± 0.001	126 ± 0.95	59.95	6.82

Примечание: б – бактерии, г – грибы.

мого видового разнообразия: биоценоз представлен двумя типами водорослей и четырьмя классами беспозвоночных (реснитчатые, жгутиконосцы, нематоды, коловратки), заметно увеличивалась и численность простейших.

Показателем качества АИ является его иловый индекс (ИИ), характеризующий состояние АИ и его седиментационные свойства [20]. Как правило, АИ, обладающий хорошими седиментационными свойствами, характеризуется величиной ИИ, составляющей от 60–90 до 120–150 мг/л. Резкое увеличение ИИ может быть связано как со слишком высокими, так и слишком низкими нагрузками на АИ, в результате чего наблюдается его “вспухание”. При высоких значениях ИИ, активный ил будет выноситься из вторичного отстойника вместе с очищенной водой, ухудшая степень ее очистки. Величины ИИ для АИ после 65 сут инкубации с НЦ представлены в табл. 5.

В контрольном реакторе АИ сильно терял свои окислительные свойства (контроль 1, табл. 5), что происходило, вероятно, из-за недостаточной аэрации. Проведенная обработка нитрозометилмочевинной позволила сдерживать уменьшение ИИ, т.е. способствовала поддержанию окислительной способности АИ в течении 65 сут (контроль 2, табл. 5). Как видно из табл. 5, присутствие как обработанной, так и нативной НЦ снижает показатели ИИ. Самый низкий ИИ зафиксирован в реакторах № 3 и № 4, в которых к АИ были добавлены бактерии и грибы. Такой ил обладает хорошими седиментационными свойствами, однако для него также характерна низкая скорость прироста биомассы, связанная с понижением активности его метаболита, что в результате не позволяет поддерживать необходимую нагрузку на АИ [20]. В аналогичном варианте биологической обработки – в реакторах № 5 и № 6 АИ был обработан НММ. В результате снижение ИИ в них не столь заметное и остается

в рамках, требуемых для илового индекса в АИ химических комбинатов: 50–90 см<sup>3</sup>/г [21].

Анализ состояния АИ после инкубации с НЦ в течение 65 сут показывает, что сообщество простейших и грибов сохранило свое разнообразие. Вероятно, эти микроорганизмы участвовали в деградаци НЦ [22]. Предварительная обработка нитрозометилмочевинной позволяет в значительной степени сохранять окислительные свойства АИ и не приводит к образованию взвешенных частиц с высокой плотностью [20], т.е. к “слипанию” частиц НЦ. Использование мутагенной обработки АИ стабилизирует значение ИИ, что указывает на создание условий, оптимальных для жизнедеятельности биоценоза АИ в данном процессе очистки НЦ, а также на правильность выбора режима эксплуатации установки аэробной биологической очистки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенном исследовании установлено, что НЦ разлагается биологическими деструкторами – микроорганизмами. За период до 38 сут пребывания под действием различных микроорганизмов – потенциальных биологических деструкторов степень биодеградации НЦ исследованными микроорганизмами составила 24.36%.

Из отдельных видов микроорганизмов наиболее существенные результаты разложения НЦ достигнуты при окислении НЦ мицелиальным грибом *F. solani* штамма ВКМ F-819. Использование предварительной обработки УФ-облучением и озоном значительно повышает степень разложения НЦ. Для биодеградации эффективно создание симбиоза микроорганизмов *D. desulfuricans* (штамм ВКМ В-1388) и *F. solani* (штамм ВКМ F-819) с биоценозом микроорганизмов АИ.

Показано, что применение мутагенной обработки АИ нитрозометилмочевинной позволяет био-

ценозу микроорганизмов активного ила с высокотоксичным и трудноразлагаемым загрязнителем – НЦ сохранять высокую окисляющую способность с хорошими седиментационными свойствами в течение 65 сут инкубации.

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0014 (регистрационный номер АААА-А19-119071890015-6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофимов В.С., Веретенников В.А., Петров Е.В. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040129>
2. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмева Н.П., Попов А.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010021>
3. Назин Г.М., Дубихин В.В., Гончаров Т.К. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 16; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070050>
4. Gallo B., Allen A., Bagalawis R.L. et al. // Microbial degradation of nitrocellulose. Nitrocellulose fines separation and treatment workshop proceedings. Champaign, IL: US Army Construction Engineering Research Laboratory, 1993.
5. White G.F., Snape J.R. // J. Gen. Microbiol. 1993. V. 139. P. 1947; <https://doi.org/10.1099/00221287-139-9-1947>
6. Попов А.А., Зыкова А.К., Масталыгина Е.Е. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060096>
7. Применение химических мутагенов в защите среды от загрязнения и в сельско-хозяйственной практике / Под ред. Рапопорта И.А. М.: Наука, 1981.
8. Человек и среда его обитания / Под ред. Лисичкина Г.В., Чернова Н.Н. М.: Мир, 2003.
9. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Акварос, 2003.
10. Силантьева Н.С., Замелин В.И., Федосова Н.Ф. // Применение химических мутагенов в защите среды от загрязнения и в сельско-хозяйственной практике / Под ред. Рапопорта И.А. М.: Наука, 1981. С. 49–52.
11. Лебедь Э.С., Загустина Н.А., Бартошевич Ю.Э., Безбородов А.М. // Там же. С. 71–73.
12. Ванифатьева М.Т., Филиппов Н.А., Сергиенко З.М. // Там же. С. 41–42.
13. Калинина И.Г., Иванов В.Б., Семенов С.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 71; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21060054>
14. Саратовских Е.А., Казаков А.И., Хрячков В.А., Яруллин Р.Н. // Рос. хим. журн. 2016. Т. LX. № 4. С. 106.
15. Хрячков В.А., Е.А. Саратовских Е.А., Яруллин Р.Н., Куликов А.В. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 82; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17080052>
16. Саратовских Е.А., Шербакова В.А., Саратовских Е.А., Яруллин Р.Н. // Прикл. биохимия и микробиол. 2018. Т. 54. № 1. С. 55; <https://doi.org/10.7868/S0555109918010075>
17. Беляева М.А., Гюнтер Л.И. // Биолог. науки. 1969. № 7. С. 89.
18. Липеровская Е.С. Итоги науки и техники. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. Т. 4. Сер. М.: ВИНТИ, 1977. С. 25.
19. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. М.: Госхимиздат, 1960.
20. Яковлев С.В., Ганин Б.А., Матросов А.С., Кольчугин Б.М. Совместная обработка осадков сточных вод и осадков, образующихся на водопроводных станциях. М.: Стройиздат, 1990.
21. Ласков Ю.М., Воронов Ю.В., Калицин В.И. Примеры расчетов канализационных сооружений. М.: Стройиздат, 1987.
22. Ксенофонтов Б.С. Очистка сточных вод: флотация и сгущение осадка. М.: Химия, 1992.

ТОПОЛОГИЯ, МИКРО- И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И ОСОБЕННОСТИ  
ИХ СОВМЕЩЕНИЯ С БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ© 2022 г. Н. М. Ливанова<sup>1\*</sup>, В. А. Хазова<sup>1</sup>, Е. С. Правада<sup>1\*\*</sup>, Ю. О. Андриасян<sup>1</sup>, А. А. Попов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

\*E-mail: livanova@sky.chph.ras.ru

\*\*E-mail: ekaterina.pravada@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.09.2021;

после доработки 03.12.2021;

принята в печать 20.12.2021

В работе рассмотрены особенности межфазного взаимодействия в вулканизатах на основе смесей бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) со статистическим и блочным расположением акрилонитрильных звеньев и этиленпропилендиеновых эластомеров (СКЭПТ) — синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной с линейной и разветвленной структурой цепи и различной стереорегулярностью пропиленовых звеньев. Установлено влияние флуктуационной сетки этиленовых звеньев с высокой микроблочностью в разветвленном СКЭПТ и паракристаллических изотактических пропиленовых структур в линейном СКЭПТ на направленность и интенсивность межфазного взаимодействия. Показано, что участие блочных дефектных структур БНК в межфазном взаимодействии этих сополимеров минимизировано на фоне вклада доли свободного объема *транс*-1,4-звеньев бутадиена в междефектные области матрицы вблизи дефектных структур БНК.

**Ключевые слова:** бутадиен-нитрильный каучук, тройной этиленпропиленовый сополимер, дефекты структуры, доля свободного объема, смеси каучуков, межфазное взаимодействие.

**DOI:** 10.31857/S0207401X2207010X

## ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–6] установлена структура дефектных областей в статистических и блочных сополимерах бутадиена с акрилонитрилом (бутадиен-нитрильных каучуков (БНК)) с различным содержанием полярных звеньев. Показано, что в них происходит абсорбция низкомолекулярных соединений. С помощью расчета соотношения акрилонитрильных (АН) звеньев и числа нарушений регулярности звеньев бутадиена, находящихся преимущественно в *транс*-1,4-конфигурации, и анализа данных ЯМР-спектроскопии [7–11] обнаружено, что центрами сорбции являются дефекты структуры, образованные чередованием акрилонитрильных и *транс*-1,4-звеньев бутадиена и *цис*-1,4- и 1,2-конформерами. *Транс*-1,4-звенья бутадиена, находящиеся в междефектных областях матрицы, образуют упорядоченные структуры, в которых абсорбция низкомолекулярных веществ затруднена [3, 12, 13]. Установлена идентичность центров сорбции в каучуках и резинах на их основе, что свидетельствует об их устойчивости в условиях термомеханических воздействий.

В работе [4] установлено, что формирование межфазного слоя в смесях БНК с этиленпропилендиеновыми эластомерами (СКЭПТ) — синтетический каучук этилен-пропиленовый тройной также происходит с участием дефектных структур БНК. Совместимость полимеров и закономерности межфазного взаимодействия в смесях эластомеров с различной полярностью рассматриваются в ряде монографий и обзоров [14–20].

В работах [4, 21] интенсивность межфазного взаимодействия, объем и плотность межфазного слоя охарактеризованы величиной отклонения ( $-\alpha$ ) равновесной степени набухания совулканизатов бутадиен-нитрильных и этиленпропилендиеновых эластомеров от аддитивных значений в селективном растворителе *n*-гептане (метод Заппа [21–23]). В работе [4] установлена корреляция величины отклонения  $-\alpha$  с долей свободного объема в дефектах структуры БНК, рассчитанной по индивидуальному вкладу каждой структурной единицы.

Увеличение доли свободного объема в дефектах способствует образованию более развитого межфазного слоя, объем и плотность которого за-

Таблица 1. Изомерный состав бутадиеновых звеньев в сополимерах бутадиена с акрилонитрилом

Марка БНК	Содержание звеньев, %		
	<i>транс</i> -1,4	1,2	<i>цис</i> -1,4
БНКС-18	82.0	8.2	9.8
БНКС-28	76.4	14.4	9.2
БНКС-40	93.0	4.4	2.6

Примечание: коэффициенты поглощения (л/см · моль) для полосы ИК-спектра при 910 см<sup>-1</sup> (1,2-звенья) – 195.5, при 967 см<sup>-1</sup> (*транс*-1,4-звенья) – 77.7, при 730 см<sup>-1</sup> (*цис*-1,4-звенья) – 32.2 [25].

висят от состава и структуры СКЭПТ [1–6]. Метод дает возможность определить структуру дефектов, участвующих и не участвующих в межфазном взаимодействии в зависимости от состава и микроструктуры СКЭПТ [1–6].

Вследствие вариаций в условиях полимеризации сополимеров СКЭПТ производства различных фирм при близком сомономерном составе могут различаться топологией цепей, степенью разветвленности, микроструктурой, стереоизомерией пропиленовых звеньев, регулярностью и размером последовательностей звеньев одной природы, определяющей их способность к образованию надмолекулярных структур, и, как следствие, свойствами.

В настоящей работе исследованы особенности межфазного взаимодействия в зависимости не только от состава сополимеров СКЭПТ, но и от разветвленности их цепей, конфигурации пропиленовых звеньев (степени их изотактичности [1–6]), структуры и объема этиленовых, пропиленовых и смешанного состава паракристаллических образований. Показано также влияние содержания АН-звеньев в БНК и характера их распределения по цепи (статистического или блочного) на интенсивность межфазного взаимодействия с участием дефектных структур БНК и нарушений упорядоченности *транс*-1,4-звеньев бутадиена в междефектных областях матрицы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были совулканизаты БНК со СКЭПТ марок “Royalen” (R521) компании “Lion” (USA) и DSM 778 компании Naamloze Vennootschap (Netherlands) с соотношением компонентов 70 : 30 мас. ч. Использовали промышленный БНК марок БНКС-18АНН, БНКС-28АНН и БНКС-40АНН с содержанием акрилонитрильных звеньев 18, 28 и 40% соответственно. Показатели этих каучуков отвечают требованиям ТУ. Вязкость по Муни при 373 К – соответственно 40–50, 45–65, 45–70 у.е. Методом ИК-спектроскопии определено содержание *транс*-1,4-, *цис*-1,4- и 1,2-звеньев бутадиена по полосам при 967, 730 и 911 см<sup>-1</sup>, соответственно, [24] с использованием

коэффициентов экстинкции, измеренных в работе (табл. 1).

Данные по содержанию в СКЭПТ этиленовых и пропиленовых звеньев, диенового компонента этилиденнорборнена, степени изотактичности пропиленовых звеньев и вязкости по Муни приведены в табл. 2. Степень изотактичности пропиленовых звеньев определяли методом ИК-спектроскопии [23] на образцах пленок толщиной около 40 мкм, полученных из раствора каучука в ССl<sub>4</sub> [4, 23–27]. Количество этиленовых и пропиленовых последовательностей различной длины, содержание бутена-1 и полибутена-1 определены в растворе ССl<sub>4</sub> без геля и с гелем (табл. 3) [28, 29]. Оптическую плотность полос ИК-спектров относили к оптической плотности полосы при 1465 см<sup>-1</sup> общей для полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) [24].

Состав вулканизирующей системы для БНК в мас. ч.: стеариновая кислота – 2.0, сульфенамид – Ц 1.5, оксид цинка – 5.0, сера – 0.75. Сополимер СКЭПТ сшивали пероксимоном F-40 на носителе в количестве 5.5 мас. ч. Смешение каучуков с вулканизирующей системой проводили на вальцах при 313–333 К в течение 15 мин. Затем в тех же условиях получали смесь каучуков. Вулканизацию смесей осуществляли при 443 К в течение 15 мин.

Плотность и объем межфазного слоя определены методом набухания в селективном растворителе *n*-гептане [21, 22]. Компоненты исследованных систем являются термодинамически несовместимыми, поскольку различаются полярностью и структурой неполярных участков цепей. Совместимость полимерных компонентов оценена по величине параметра растворимости  $\delta = (E/V)^{1/2}$  (кал/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [30]. Величина  $\delta = \text{ПЭК}^{1/2}$ , где ПЭК – плотность энергии когезии. Для сополимеров бутадиена с акрилонитрилом величина  $\delta \cdot 10^{-3}$  (кал/м<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> для указанных составов составляет: 82 : 18 – 8.7, 70 : 30 – 9.64, 61 : 39 – 10.30, для полиакрилонитрила – 14.5, сополимеров этилена с пропиленом – 7.95, полибутадиена – 8.44 и *n*-гептана – 7.4 [30].

Отклонение равновесной степени набухания ( $-\alpha$ ) от аддитивной величины рассчитана следующим образом [22]:

Таблица 2. Состав, степень изотактичности пропиленовых звеньев, содержание диена и вязкость по Муни этиленпропилендиеновых эластомеров

Марка СКЭПТ	Этилен/пропилен*, мас. %	Степень изотактичности, %	Содержание диена, мас. %	Вязкость по Муни, у.е.	
				при 100°С	при 125°С
R 512	68/32	20	4	80	57
R 505	57/43	24	8	82	55
R 521	52/48	22	5	45	29
DSM 778	65/35	13	4.5	—	63
DSM 714	50/50	12	8	—	63
DSM 712	52/48	11	4.5	—	63

\* Данные фирмы-производителя.

$$-\alpha = [(Q_{ад} - Q_p)/(Q_{ад} - Q_2)] \cdot 100\%,$$

где  $Q_p$  – равновесная степень набухания совулканизата,  $Q_{ад}$  – аддитивная величина, полученная из значения равновесной степени набухания вулканизатов каждого из каучуков,  $Q_2$  – доля набухания БНК.

Вулканизация СКЭПТ пероксимоном F-40 на носителе позволяет минимизировать количество вымываемых веществ при набухании в растворе. Ошибка определения равновесной степени набухания составляет ~5%. Увеличение отклонения  $Q_p$  от  $Q_{ад}$  (рис. 1) обусловлено меньшей плотностью межфазных слоев по сравнению с фазами при слабом межфазном взаимодействии термодинамически несовместимых компонентов [4–6, 12–22, 28, 29].

Структура дефектных областей БНК и доля свободного объема в них обсуждаются в работах [1–6]. Из данных табл. 1 следует, что суммарное содержание *цис*-1,4- и 1,2-структур бутадиена примерно равно количеству АН-звеньев в БНКС-18 и БНКС-28, а в БНКС-40 оно в ~6 раз меньше. Методом ЯМР-спектроскопии [7–10] установлено, что длина последовательности чередующихся АН-(А) и *транс*-1,4-бутадиеновых (В) звеньев [8, 9] в блочных сополимерах с 40% акрилонитрила альтернативных АВ-блоков увеличивается до 7–8 единиц, а количество ВВВ-блоков снижается до нуля [9].

Из работ [7–10] также следует, что помимо триад состава АТА имеются триады составов АВС, АСС и диады составов АВ, АС, СС, ВС, где Т – *транс*-1,4-, V – 1,2-, С – *цис*-1,4-звенья бутадиена. Структура дефектных областей может быть представлена следующим образом:  $(ТА)_nV$ ,  $(ТА)_nC$ ,  $(ТА)_nVC$  [2–6].

По содержанию АН-звеньев и изомерному составу бутадиенового компонента (табл. 1) определена структура дефектных областей для каждой марки БНК. По индивидуальному вкладу каждой структурной единицы оценена доля свободного объема в них [2–6]. Согласно правилу Бойера–

Симхи,  $(\alpha_{ж} - \alpha_c)T_c \approx 0.113$  [31], по величине температурного коэффициента объемного расширения в высокоэластическом состоянии ( $\alpha_{ж}$ ) и температуре стеклования ( $T_c$ ) рассчитана доля свободного объема ( $f_c$ ) при комнатной температуре:  $f_c = 0.025 + \alpha_{ж}(294 - T_c)$  [29–31]. В полибутадиенах (ПБ)  $f_c$  составляет: 0.1447 в *цис*-ПБ, 0.0473 в *транс*-ПБ, 0.0398 в 1,2-ПБ. Аналогично величины  $f_c$  оценены в бутадиен-нитрильных эластомерах: 0.0741 в БНКС-18, 0.0601 в БНКС-28, 0.0562 в БНКС-40.

Доля свободного объема АН-звеньев  $f_c^A$  в БНКС-18 равна 0.0990, в БНКС-28 – 0.0174, в БНКС-40 – 0.0167.

Доля свободного объема в дефектах структуры согласно составу сополимеров и изомерии бутадиеновых звеньев (табл. 1) составляет [4, 6]:

$$\begin{aligned} &\text{в БНКС-18 I (АТАVC)} \cdot 0.082 = 0.0352; \\ &\text{II (АТАСС)} \cdot 0.008 = 0.0043; \Sigma = 0.0395; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{в БНКС-28 I (АТАVC)} \cdot 0.092 = 0.0245; \\ &\text{II (АТАVТАТАV)} \cdot 0.026 = 0.007567; \Sigma = 0.0321; \end{aligned}$$

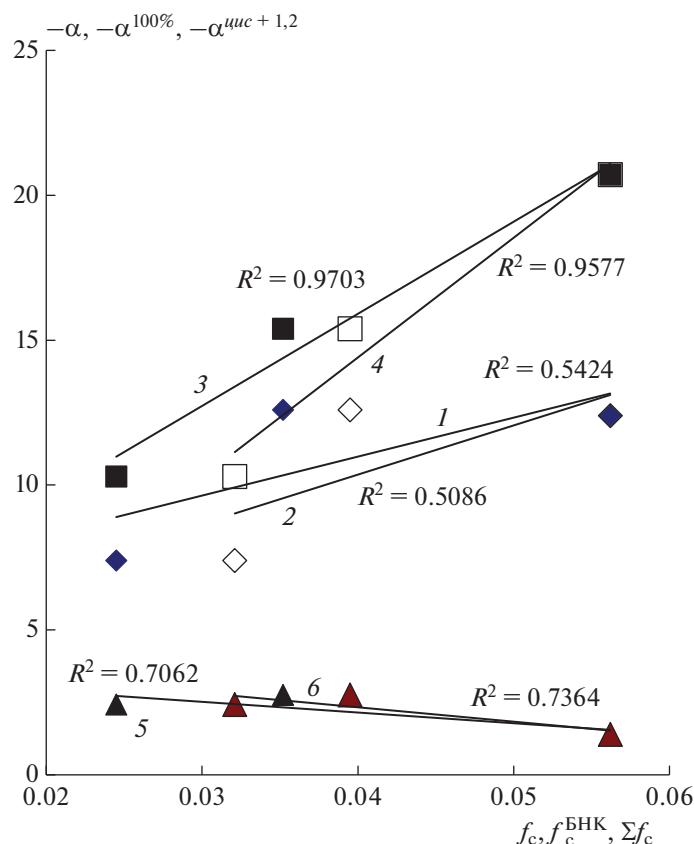
$$\begin{aligned} &\text{в БНКС-40 I (АТАТАТАТАТАТАТАV)} \cdot \\ &\cdot 0.026 = 0.0185; \text{II (АТАТАТАТАТАТАТАV)} \cdot \\ &\cdot 0.018 = 0.01024; \Sigma = 0.0288. \end{aligned}$$

В работе [4] установлена корреляционная зависимость величин  $-\alpha$ ,  $-\alpha^{100\%}$  (при пересчете величины  $-\alpha$  на 100% содержания бутадиеновых звеньев) совулканизатов БНК со СКЭПТ от доли свободного объема в дефектах структуры. Для большинства исследованных систем совмещение осуществляется только с дефектами, содержащими структуры АВС в БНКС-18 и БНКС-28 и (АВС+АВ) в БНКС-40 [2–6]. Соплимер БНКС-40 характеризуется максимальным расстоянием между цепями в связи с повышенным количеством АН-звеньев и блочным их расположением [32]. В работе [4] на основании экспериментальных данных по связи вращательной динамики зондов и абсорбции растворителей со структурой дефектных микрообластей и величины свободного объема в них показано, что СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев и пропиленовых после-

Таблица 3. Состав СКЭПТ, степень изотактичности пропиленовых звеньев, содержание в СКЭПТ этиленовых ( $G_n$ ) и пропиленовых последовательностей ( $D_{m^p}$ ) различной длины, а также бутена-1 и полибутена-1

Марка СКЭПТ	Этилен/пропилен*	Степень изотактичности, %	$G_{n=1}$ (815 см <sup>-1</sup> )	$G_{n=2}$ (752 см <sup>-1</sup> )	$G_{n=3}$ (735 см <sup>-1</sup> )	$G_{n \geq 5}$ (722 см <sup>-1</sup> )	$D_{m \geq 4}$ (973 см <sup>-1</sup> )	$D_{m < 10}$ (1155 см <sup>-1</sup> )	Бутен-1 (765 см <sup>-1</sup> )	Полибутен-1 (787 см <sup>-1</sup> )
R 512 (p-p)	55/45	15	0.041	0.043	0.092	0.167	0.053	0.074	0.014	0.001
R 512 (p-p с гелем)	63/37	19	0.040	0.146	0.185	0.249	0.062	0.079	0.259	0.349
R 505 (p-p)	59/41	24	0.079	0.035	0.085	0.184	0.061	0.052	≈0	≈0
R 521 (p-p)	54/46	22	0.048	0.024	0.045	0.146	0.060	0.173	≈0	≈0
R 521 (p-p с гелем)	54/46	30	0.065	0.016	0.024	0.131	0.076	0.087	0.055	0.048
778 (p-p)	70/30	13	0.043	0.030	0.069	0.279	0.049	0.073	0.025	0.051
778 (p-p с гелем)	68/32	13	0.119	0.142	0.124	0.293	0.040	0.067	0.208	0.256
714 (p-p)	50/50	12	0.045	0.020	0.051	0.175	0.043	0.079	≈0	≈0
712 (p-p)	57/43	11	0.053	0.027	0.096	0.167	0.035	0.065	≈0	≈0
712 (p-p с гелем)	57/43	20	0.079	0.040	0.053	0.176	0.054	0.083	0.048	0.044

Примечание: p-p – раствор.



**Рис. 1.** Зависимость величин  $-\alpha$  (1, 2),  $-\alpha^{100\%}$  (3, 4) и  $-\alpha^{mic+1,2}$  (5, 6) от доли свободного объема  $f_c$  в дефектах структуры AVC в БНКС-18 и БНКС-28, от доли свободного объема  $f_c^{БНК}$  в БНКС-40 (1, 3, 5), от доли свободного объема  $\Sigma f_c$  во всех дефектах структуры в БНКС-18 и БНКС-28 и от доли свободного объема  $f_c^{БНК}$  в БНКС-40 (2, 4, 6) совулканизатов со СКЭПТ марки 778 фирмы DSM.

довательностей в изотактической конфигурации совмещаются со всеми дефектами структуры: (AVC+ACC) в БНКС-18, (AVC+AV) в БНКС-28 и БНКС-40. Это установлено по данным о зависимости величин  $-\alpha$ ,  $-\alpha^{100\%}$  от содержания в БНК нарушений регулярности структуры бутадиеновых звеньев, находящихся преимущественно в *транс*-1,4-конфигурации. Для всех совулканизатов, кроме БНК со СКЭПТ марок 778 и R 521, величина достоверности аппроксимации  $R^2$  составляет 0.97–0.99.

На основании экспериментальных данных о зависимости величины  $-\alpha$ , характеризующей интенсивность межфазного взаимодействия, от величины свободного объема в дефектах структуры БНК, состава СКЭПТ и степени изотактичности пропиленовых звеньев [1–6] показано, что формирование межфазного слоя происходит путем диффузионного проникновения участков цепей СКЭПТ в дефектные области более жесткого компонента (БНК). При высоком содержании этиленовых звеньев с повышенной гибкостью образуется более

развитый межфазный слой, но его плотность зависит от степени изотактичности пропиленовых звеньев.

В совулканизатах со СКЭПТ фирмы DSM с низкой степенью изотактичности пропиленовых фрагментов цепей с ростом свободного объема в дефектах структуры БНК происходит увеличение отклонения равновесной степени набухания  $Q_p$  от аддитивных значений (рост величины  $-\alpha$ ). Плотность межфазного слоя мала и чем больше его объем, тем больше величина  $-\alpha$  [1–6]. При высокой стереорегулярности пропиленовых звеньев плотность межфазного слоя значительно выше и с увеличением доли свободного объема в дефектных областях величина  $-\alpha$  уменьшается.

Лучшая совместимость БНК со СКЭПТ с большим количеством этиленовых и изотактических пропиленовых звеньев объясняется высокой гибкостью этиленовых участков цепей и повышенной жесткостью изотактических пропиленовых последовательностей в связи с затрудненностью конформационных переходов [33]. Потенциаль-

ный барьер переходов между поворотными изомерами мономерных единиц изотактического полипропилена составляет 21 кДж/моль, в то время как в ПЭ потенциальный барьер Т–G-переходов составляет 2.5 кДж/моль, G–G-переходов – 8.8–10 кДж/моль. В результате проникновения стереорегулярных пропиленовых звеньев в области, содержащие полярные звенья, увеличиваются объем и плотность межфазного слоя с локальным снижением последней [1–6].

Величина  $-\alpha$  коррелирует с долей свободного объема всей фазы БНК,  $f_c^{\text{БНК}}$ , только совулканизатов со СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев, которые совмещаются со всеми дефектами структуры [1–6]. Для остальных СКЭПТ пропорциональная зависимость не наблюдается. Эта зависимость иллюстрирует участие междефектных областей фазы БНК в межфазном взаимодействии. В работе [3] показано, что аморфизация структуры *транс*-1,4-звеньев в междефектных областях полимерной матрицы БНК происходит в непосредственной близости от структурных дефектов. Именно эти участки междефектных областей матрицы БНК с наибольшей вероятностью участвуют в межфазном взаимодействии.

Только для смесей БНК со СКЭПТ марок 778 (DSM) и R 521 аналогичные зависимости величин  $-\alpha$ ,  $-\alpha^{100\%}$  или  $-\alpha^{\text{цис}+1,2}$  (при перерасчете величины  $-\alpha^{100\%}$  на 100% содержания *цис*-1,4 + 1,2-звеньев бутадиена, входящих в структуру дефектов) от доли свободного объема в дефектах не получены [34, 35]. В работах [36–38] показано, что вследствие особенностей структуры этих СКЭПТ способность к совмещению с дефектными областями БНК зависит от содержания полярных АН-звеньев и характера их распределения по цепи.

Подробно исследованы микроструктура цепей разветвленного СКЭПТ марки 778 фирмы DSM с высоким содержанием этиленовых звеньев и их повышенной микроблочностью и закономерности совмещения с БНК, т.е. характер распределения введенного компонента по фазе статистических и блочных БНК различной полярности. Аналогичное рассмотрение проведено для СКЭПТ марки R 521 с высоким содержанием пропиленовых звеньев в изотактической конфигурации [3].

Сополимер фирмы DSM марки 778 отличается от других сополимеров этой фирмы микроструктурой цепей и надмолекулярной структурой. Гель в этом сополимере значительно обогащен пропиленовыми звеньями как регулярного присоединения “голова–хвост” ( $G_n = 1$ ), так и инверсного присоединения “голова–голова” ( $G_n = 2$ ) и чередующимися этиленовыми и пропиленовыми звеньями ( $G_n = 3$ ) (табл. 3). В растворе без геля и с гелем содержатся последовательности этиленовых звеньев длиной более пяти мономерных единиц:

$G_n \geq 5$  (табл. 3) [19]. По данным термомеханического анализа [37, 38] в этом сополимере наблюдается переход при 298 К, обусловленный распадом надсегментарных флуктуационных микрообластей, образованных последовательностями этиленовых звеньев в ~20 группах ( $\lambda$ -релаксационный процесс) [12, 38, 39]. При этом имеется большое количество нарушений ближнего порядка в расположении цепей, которые характеризуются большей свернутостью и длиной в аморфных прослойках [38].

Кроме того, в геле содержится повышенное количество громоздких звеньев бутена-1 и полибутена-1, так же как и в других СКЭПТ с высоким содержанием этиленовых звеньев [28, 29]. Растворение такой фракции в СКЭПТ марки R 512 в толуоле начинается при 30–35°C, интенсивное – при 45°C, а полное – при 70°C, что объясняется наличием упорядоченных полиэтиленовых структур [12].

Методом спинового зонда исследована температурная зависимость вращательной подвижности нитроксильного радикала ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) в матрице СКЭПТ [13, 36, 39]. Обнаружены переходы, обусловленные процессами  $\lambda$ -релаксации, связанными с распадом упорядоченных микрообластей, образованных звеньями этилена и изотактическими последовательностями пропиленовых звеньев. Эффективная энергия активации  $\lambda$ -релаксационного процесса в СКЭПТ марки 778 составляет 40 кДж/моль, что соответствует энергии активации вязкого течения разветвленного ПЭ (38–45 кДж/моль) [39, 40].

В сополимерах фирмы DSM аморфные области матрицы состоят из пропиленовых звеньев, представленных атактической фракцией, неспособной к кристаллизации (перегибы на зависимостях времени корреляции  $\tau_c$  от температуры отсутствуют) [38]. Вращательная подвижность радикала по времени корреляции в аморфных областях, содержащих пропиленовые звенья, в СКЭПТ марки 778 близка к среднему из значений  $\tau_c$  в ПЭНП и атактическом полипропилене (аПП):  $\tau_c(\text{ПЭНП}) + \tau_c(\text{аПП})/2$  [38]. В этих эластомерах присутствуют надмолекулярные структуры только этиленовых звеньев, что коррелирует с массой фракции, нерастворимой в толуоле при комнатной температуре. Совпадение величин энергии активации вязкого течения разветвленного ПЭ и  $\lambda$ -процессов релаксации микроблоков в СКЭПТ марки 778 указывает на единый механизм этих процессов [15, 16, 39].

В геле СКЭПТ марки R 521 содержится в 5.3 раза больше полибутена-1 (табл. 3). Поскольку СКЭПТ этой марки содержит больше пропиленовых звеньев, которые имеют изотактическую конфигурацию (10.5%, а в СКЭПТ марки 778 – 4.5%, т.е. в 2.3 раза выше), эти звенья образуют упорядоченные структуры. “Нерастворимая” фракция в



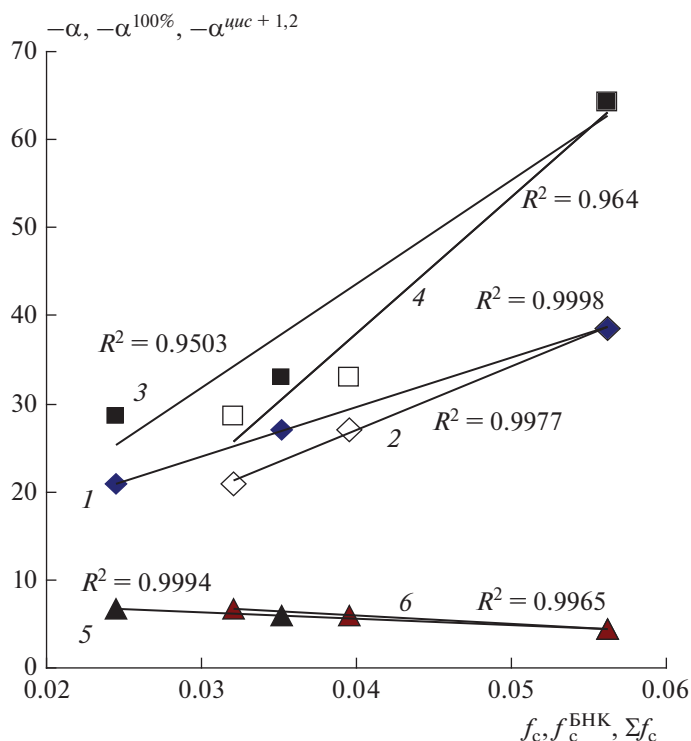


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для совулканизаторов со СКЭПТ марки R 521.

СКЭПТ марки R 521 полностью растворяется в толуоле только при кипячении (110°C) в течение 15–20 мин. Следовательно, в СКЭПТ этой марки имеются паракристаллические структуры изотактического полипропилена [4]. Эффективные энергии активации на участках температурной зависимости  $\tau_c$  составляют 43 и 75 кДж/моль, что соответствует энергии активации вязкого течения ПЭ (41–44 кДж/моль) и подвижности мелкомасштабных групп, составляющих звено полимерной цепи в кристаллической фазе изотактического ПП, в 73 кДж/моль [37, 40–43]. Этот переход происходит при 44°C (температура перехода в СКЭПТ марки R 521 лежит в интервале 44–50°C) [39]. Таким образом, в СКЭПТ марки R 521 имеются пропиленовые надмолекулярные образования – микрокристаллиты ПП в изотактической конфигурации. Кроме того, наблюдается высокотемпературный переход при 170°C (температура плавления изотактического ПП). При этой температуре зафиксированы минимальные значения высокоэластической деформации с переходом к пластическому течению [28, 29].

В случае СКЭПТ марок 778 и R 521 наблюдаются аномалии при их совмещении с БНК с различной полярностью и микроструктурой цепей: статистическое и микроблочное распределение АН-звеньев. Для СКЭПТ марки 778 с высокой точностью наблюдается корреляционная зависи-

мость только величины  $-\alpha^{100\%}$  от доли свободного объема  $f_c$  в дефектах структуры АВС в БНКС-18 и БНКС-28, от  $f_c^{BHK}$  в БНКС-40 и от  $f_c$  всех дефектов БНК (рис. 1). Величина достоверности аппроксимации  $R^2$  для БНКС-18 и БНКС-28 составляет соответственно 0.9703 и 0.9577 в отличие от остальных зависимостей (рис. 1). Последнее подтверждает вывод, сделанный ранее о том, что совмещение структур СКЭПТ с полярными звеньями БНК для сополимеров с низкой степенью изотактичности пропиленовых сегментов затруднено [1–6].

Для СКЭПТ марки R 521 величины  $-\alpha$ ,  $-\alpha^{100\%}$  и  $-\alpha^{misc+1,2}$  коррелируют с долей свободного объема в дефектах структуры АВС, с  $f_c$  всех дефектов в БНКС-18 и БНКС-28 и с  $f_c^{BHK}$  в БНКС-40. Следовательно, СКЭПТ марки R 521 совместим со всеми дефектными структурами БНК. В смеси на основе БНКС-40 с высоким содержанием АН-звеньев и блочным их расположением вклад дефектных структур в совмещение снижается в связи с меньшей долей свободного объема в них из-за возросшей концентрации полярных звеньев, а также вследствие снижения их количества (см. расчет, приведенный выше) и увеличения расстояния между цепями во всей фазе БНК [4, 32]. В работе [32] рентгенодифракционным методом определено кратчайшее межмолекулярное расстояние в *цис*- и *транс*-1,4-ПБ и сополимерах бутадиена с

акрилонитрилом. Наличие боковых групп в сополимере приводит к раздвижению макромолекулярных цепей. С увеличением содержания АН-звеньев до 53% межмолекулярное расстояние увеличивается до 6.5 Å, в то время как для кристаллического *транс*-1,4-ПБ оно составляет 4.54 Å. Можно сделать вывод, что СКЭПТ марки R 521 с высокой степенью изотактичности пропиленовых звеньев совмещается не только с дефектными структурами, но и с разупорядоченными междефектными областями матрицы БНК, находящимися в непосредственной близости от дефектных структур [1–6].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие в СКЭПТ значительного количества громоздких групп (бутен-1, полибутен-1, этилиденнорборнен), а также паракристаллических структур, которые затрудняют проникновение гибких участков цепей СКЭПТ в дефектные области более жесткого сополимера (БНК), приводит к увеличению вклада во взаимодействие фаз доли свободного объема в междефектных областях БНК с нарушенной упорядоченностью цепей в *транс*-1,4-конфигурации (проходные цепи) [4, 5]. Происходит более равномерное распределение СКЭПТ по фазе БНК, а влияние дефектных структур невелико. В наибольшей степени это проявляется в блочном сополимере с высоким содержанием АН-звеньев.

Формирование в большом количестве рыхлых микроблочных структур в СКЭПТ марки 778 и упорядоченных надмолекулярных структур в СКЭПТ марки R 521 вследствие особенностей микроструктуры и стереоизомерии цепей вызывает аномалии при их совмещении с БНКС-40 с блочным распределением АН-звеньев. Полученные результаты могут иметь практическое значение для расширения ассортимента полимерных компонентов, используемых для изготовления эластомерных материалов с необходимыми эксплуатационными свойствами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Livanova N.M., Karpova S.G., Kovaleva L.A., Ovsyanikov N.Ya., Popov A.A.* // Polym. Sci. A. 2016. V. 58. № 2. P. 130; <https://doi.org/10.1134/S0965545X16020127>
2. *Livanova N.M., Popov A.A.* // Polym. Sci. A. 2016. V. 58. № 4. P. 525; <https://doi.org/10.1134/S0965545X16040088>
3. *Livanova N.M., Popov A.A.* // Polym. Sci. A. 2017. V. 59. № 6. P. 844; <https://doi.org/10.7868/S2308112017060074>
4. *Ливанова Н.М., Попов А.А.* // Хим. физика 2017. Т. 36. № 4. С. 67; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17040136>
5. *Ливанова Н.М., Попов А.А.* // Хим. физика 2019. Т. 38. № 3. С. 64; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19020109>
6. *Ливанова Н.М., Попов А.А.* // Хим. физика 2020. Т. 39. № 6. С. 81; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20060072>
7. *Markovitz I.H.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 5. P. 868; <https://doi.org/10.1063/1.1700585>
8. *Katritzky A.R., Weiss D.E.* // Chem. Brit. 1976. № 2. P. 45.
9. *Kuzay P., Hoffman W., Sauer W., Rimmer W.* // Faserforschung und Textiltechnik. Zeitschrift für Polymerforschung. 1975. V. 26. Heft 5. S. 219.
10. *Fang T.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2145.
11. *Машиуков В.И., Мاستушкина И.В., Максимов Д.А., Казаков Ю.М. и др.* // Изв. Томского политех. ун-та. 2010. Т. 316. № 3. С. 106.
12. *Бартенев Г.М., Бартенева Ф.Г.* Структура и релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
13. *Livanova N.M., Karpova S.G., Popov A.A.* // Polym. Sci. A. 2011. V. 53. № 12. P. 1128; <https://doi.org/10.1134/S0965545X1112008X>
14. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
15. *The Stereo Rubbers* / Ed. Saltmen w.m. v. 2. New York, London, Sydney, Toronto: Wiley, 1979.
16. *Current Topics in Elastomers Research* / Ed. Bhowmick A.L. Boca Raton: CRC Press, 2008.
17. *Engineering with Rubber. How to Design Rubber Components* / Ed. Gent A.N. 2nd ed. Munich: Hanser Publishers, 2001.
18. *Soares B.G., Sirqueira A.S., Oliveira M.G. Almeida M.S.M.* // Rohstoffe und Anwendungen. Kautschuk Gummi Kunststoffe. 2002. B. 55. № 9. S. 454.
19. *Setua D.K., White J.L.* // Polym. Eng. Sci. 1991. 31. P. 1742; <https://ur.booksc.eu/book/57945/ad2d5c>
20. *Pandey K.N., Setua D.K., Mathur G.N.* // Polym. Eng. Sci. 2005. 45. № 9. P. 1265; <https://doi.org/10.1002/pen.20396>
21. *Multicomponent Polymer Systems* / Ed. Gould R.F. Washington, Houston: Amer. Chem. Sci., 1970.
22. *Леднев Ю.Н., Захаров Н.Д., Захаркин О.А., Кулезнев В.Н., Усачев С.В.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 1. С. 170.
23. *Livanova N.M.* // Polym. Sci. A. 2006. V. 48. № 8. P. 821; <https://doi.org/10.1134/S0965545X06080086>
24. *Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R.* Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie-Verlag, 1972; <http://hdl.handle.net/2027.42/38788>
25. *Козлова Н.В., Сухов Ф.Ф., Базов В.П.* // Заводская лаборатория. 1965. Т. 31. № 8. С. 968.
26. *Киссин Ю.В., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. № 5. С. 1162.
27. *Киссин Ю.В., Попов И.Т., Лисицин Д.М. и др.* // Производство шин, резино-технических и асбесто-технических изделий. 1966. № 7. С. 22.

28. *Livanova N.M., Lyakin Yu.I., Popov A.A., Shershnev V.A.* // Polym. Sci. A. 2007. V. 49. № 1. P. 63; <https://doi.org/10.1134/S0965545X07010099>
29. *Livanova N.M., Lyakin Yu.I., Popov A.A., Shershnev V.A.* // Polym. Sci. A. 2007. V. 49. № 3. P. 300; <https://doi.org/10.1134/S0965545X07030108>
30. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984; [https://litgu.ru/knigi/estesstv\\_nauki/377523-spravochnik-po-fizicheskoy-himii-polimerov-v-treh-tomah-tom-1-svoystva-rastvorov-i-smesey-polimerov.html](https://litgu.ru/knigi/estesstv_nauki/377523-spravochnik-po-fizicheskoy-himii-polimerov-v-treh-tomah-tom-1-svoystva-rastvorov-i-smesey-polimerov.html)
31. *Simha R., Boyer R.F.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. 1008.
32. *Бохян Э.Б., Овчинников Ю.К., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 376; [http://polymsci.ru/static/Archive/1978/VMS\\_1978\\_T20\\_1/VMS\\_1978\\_T20\\_1\\_106-113.pdf](http://polymsci.ru/static/Archive/1978/VMS_1978_T20_1/VMS_1978_T20_1_106-113.pdf)
33. *Волькенштейн М.В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959; <https://e-catalog.nlb.by/Record/BY-NLB-rr389>
34. *Shershnev V.A., Yulovskaya V.D., Lyamkina N.V., Motorov M.I., Evreinov Yu.V.* // Polym. Sci. A. 1999. V. 41. № 3. P. 315; <http://pascalfrancis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=1817898>
35. *Печенова Н.В., Евреинов Ю.В., Летучий М.А., Шершнев В.А., Юловская В.Д.* // Каучук и резина 2000. № 514. С. 14.
36. *Livanova N.M., Karpova S.G., Popov A.A.* // Polym. Sci. A. 2003. V. 45. № 3. P. 238; <http://pascalfrancis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=14673820>
37. *Тейтельбаум Б.Я.* Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
38. *Livanova N.M., Evreinov Yu.V., Popov A.A., Shershnev V.A.* // Polym. Sci. A. 2003. V. 45. № 6. P. 530; <http://pascalfrancis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=15001155>
39. *Ливанова Н.М., Карпова С.Г., Попов А.А.* // Пластич. массы. 2005. № 2. С. 11; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030105>
40. *Каргин В.А.* Избр. труды. Структура и механические свойства полимеров. М.: Наука, 1979.
41. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. Изд. 4-е, переработ. и дополн. М.: Научный мир, 2007.
42. *Бухина М.Ф.* Техническая физика эластомеров. М.: Химия, 1984.
43. *Jones A.T., Aizlewood J.M., Bechett D.R.* // Makromol. Chem. B. 1964. V. 75. № 1. S. 134.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА  
НА НАНОЧАСТИЦЕ МЕДИ, НАНЕСЕННОЙ НА ПОДЛОЖКУ  
ГРАФИТА С РАЗЛИЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ© 2022 г. Н. В. Дохликова<sup>1\*</sup>, А. К. Гатин<sup>1</sup>, С. Ю. Сарвадий<sup>1</sup>,  
С. А. Озерин<sup>1</sup>, Е. И. Руденко<sup>1</sup>, М. В. Гришин<sup>1</sup>, Б. Р. Шуб<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: dohlikovanv@gmail.com

Поступила в редакцию 02.09.2020;

после доработки 09.10.2021;

принята в печать 20.10.2021

Квантовохимическое моделирование наночастиц меди на подложках графита с различными дефектами показало более сильное снижение плотности состояний атомов меди при адсорбции водорода вблизи интерфейса по сравнению с аналогичной адсорбцией вдали от него. Также установлено, что в целом влияние подложки на атомную и электронную структуры наноразмерной системы меди менее выражено по сравнению с наноразмерной системой золота.

*Ключевые слова:* теория функционала плотности, наночастицы, медь, водород, графит, адсорбция, квантовохимическое моделирование, сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X22070044

## ВВЕДЕНИЕ

Медь давно активно используется в различных областях промышленности благодаря хорошей электро- и теплопроводности. Помимо традиционных способов применения меди ее также начали использовать для синтеза сверхпроводников [1] и в качестве катализатора полимеризации ацетилена [2].

Уникальные физико-химические свойства меди делают ее перспективной основой для разработки различных функциональных наноразмерных материалов. Достаточно распространенный тип таких материалов представляет собой пленку из наночастиц металлов, нанесенных на химически инертные подложки [3, 4]. Структурированные на наноуровне покрытия такого вида могут обладать гибкими и управляемыми свойствами [5, 6], поскольку оказывается возможным варьировать не только элементный состав наночастиц и подложек [7, 8], но и многие другие параметры [9, 10].

Многие вопросы о микроскопических механизмах гетерогенных каталитических реакций в таких многокомпонентных системах до сих пор остаются открытыми. Однако в некоторых случаях взаимодействие наночастицы с подложкой можно упростить, разделив вклады от изменения атомной структуры наночастицы и от изменения ее заряда вследствие разности энергий Ферми свободной наночастицы и подложки [11]. При этом необходи-

мо помнить, что эти процессы взаимосвязаны и вводятся лишь для более ясной интерпретации результатов, а также прогнозирования свойств новых наноразмерных систем.

В настоящей работе исследовались физико-химические свойства структурированной на наноуровне пленки меди на графите. Электронную структуру наночастиц меди, как благородного металла, удобно представлять в рамках модели центра  $d$ -зоны [12]. Преимуществом графитовой подложки является не только хорошо определенная структура и химическая инертность, но и возможность ее модификации с помощью различных дефектов как одно-, так и многоатомных, которые также оказывают влияние на атомную и электронную подсистемы нанесенной наночастицы [13].

Исследование адсорбционных свойств такой системы на примере атома Н актуально не только в прикладном, но и в фундаментальном смысле, поскольку атом Н является типичным модельным объектом при исследовании адсорбции [14]. Например, в работе [15] с помощью теории функционала плотности (ТФП) исследована адсорбция  $H_2$  и Н на плоскости Fe(111), модифицированной атомами Cu. Показано, что адсорбционная способность такой системы может быть ослаблена благодаря перетеканию электронов с Fe на Cu, т.е. каталитическую активность реакций, связанных с во-

дородом, можно регулировать допированием Си. Подобная каталитическая реакция, а именно реформинг этанола, исследована в работе [16] с использованием ТФП. В качестве катализаторов были выбраны металлические кластеры Pt, Си и Rh. Установлено, что на кластерах Си разрыв связи С—С сопряжен с большими энергетическими затратами. В работе [17] методами ТФП исследована роль Си в коммерческом катализаторе высокотемпературного водогазового сдвига. Установлено, что между металлическими частицами Си и носителем оксида железа возникает синергический эффект, в результате которого формируются каталитически активные центры. Исследование окисления наночастиц Си [18] показало, что наночастицы меньшего размера обладают большей тенденцией к окислению, однако при этом не обнаружено монотонного перехода от меньшей степени окисления к большей.

В наших предыдущих работах с помощью кластерной модели исследовалось влияние графитовой подложки на адсорбцию атомов Н на наночастицах, моделируемых кластерами Au<sub>13</sub>. В работе [19] для имитации воздействия подложки графита использована наноразмерная чешуйка графена, а в работе [20] с помощью двух чешуек графена разного размера, расположенных параллельно друг другу, смоделирован обрыв графитовой плоскости. Физико-химические свойства золота и меди имеют довольно много сходств из-за похожего строения внешних электронных оболочек, однако медь, как более легкий элемент, активнее участвует в химических процессах, что также подтверждают эксперименты, проведенные с помощью сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ/СТС) [21].

В настоящей работе исследовано влияние графитовой подложки, в том числе и с дефектами, на адсорбционные свойства нанесенной наночастицы Си в периодических условиях. Рассмотренные поверхностные дефекты включали в себя: одноатомную вакансию, поворот связи С—С на 90° или дефект 5/7, обрывы плоскостей графена типов “кресло” и “зигзаг”. Также было исследовано влияние подвижности атомов Си на взаимодействие с атомом Н, для чего расчеты проводились при условии фиксированного и незакрепленного положения атомов Си.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Моделирование системы, имитирующей наночастицу Си, нанесенную на графитовую подложку, проводили с использованием теории функционала электронной плотности (ТФП) в периодических условиях. Модель подложки представляла собой две графеновые плоскости, содержащие по шесть краевых атомов с каждой стороны. Расстояние между плоскостями графена после оптимиза-

ции атомной структуры с варьированием параметров ячейки равнялось 4.34 Å. Величина вакуумного зазора над верхней плоскостью графена составляла 14.5 Å.

В данном исследовании рассматривались следующие дефекты подложки: вакансия одиночного атома углерода, дефект 5/7, обрывы плоскости графена типов “зигзаг” и “кресло”. Во всех случаях атомная структура верхней плоскости графена была дополнительно оптимизирована без варьирования параметров ячейки для устранения напряжений в структуре при соблюдении единообразия размеров расчетной ячейки.

В качестве исходной модели наночастицы Си использовали 13-атомный икосаэдрический изомер кластера Си. Атомную структуру кластера рассчитывали при фиксированном положении всех атомов подложки. Поскольку данная работа посвящена исследованию изменений электронной структуры адсорбционного комплекса под влиянием подложки, полученная наноразмерная система Си—графит, соответствующая локальному энергетическому минимуму, удовлетворяет поставленным задачам. Ожидаемо, что кластеры в системах с обрывом плоскости графита подвергаются большему воздействию, из-за чего их атомная структура испытывает значительную трансформацию, особенно в системе с обрывом плоскости типа “кресло” (табл. 1). На кластеры Au большее влияние оказывал обрыв плоскости типа “зигзаг”. Изменения в системах с графитом без дефектов, с одноатомной вакансией и дефектом 5/7 гораздо менее выраженными. Кластеры Си обладают большей тенденцией к связи своих атомов между собой в самом кластере, чем к связи с подложкой, по сравнению с кластерами Au, поэтому их атомная структура изменяется меньше. Согласно данным СТМ/СТС-экспериментов, наночастицы и золота и меди обладают тенденцией к концентрации на границах террас графита, что соответствует полученным результатам квантовохимического моделирования [21].

Анализ заселенности по Малликену и построение распределений электронной плотности системы Си—графит показали накопление небольшого количества положительного заряда на подсистеме Си в отличие от системы Au—графит, где на золоте происходило накопление отрицательного заряда [22]. Взаимное влияние кластеров друг на друга исследовано с помощью тестовых расчетов с варьированием размеров ячейки, т.е. расстояния между кластерами. Эти расчеты показали, что взаимное влияние кластеров в условиях наших расчетов пренебрежимо мало.

Моделирование атомной и электронной структур проводили с использованием свободных программных пакетов Quantum Espresso (QE) [23] и OpenMX (OMX) [24]. Для расчета электронной

**Таблица 1. Величины энергии связей 13-атомных кластеров Си с подложками графита без дефекта (1) и с дефектами: одноатомной вакансией (2), дефектом 5/7 (3), с обрывом плоскости графена типа “кресло” (4) и обрывом плоскости графена типа “зигзаг” (5)**

Подложка	Энергия связи, эВ
1	-0.17
2	-0.39
3	-0.19
4	-1.31
5	-1.01

структуры использовано приближение LDA в ультрамягком псевдопотенциале, взятом из стандартной библиотеки псевдопотенциалов программного пакета QE. Данные условия расчета были выбраны в соответствии с тестовыми вычислениями, которые показали лучшую сходимости по электронной подсистеме при выбранных параметрах. Радиусы обрезания псевдопотенциалов атомов системы выбраны с учетом рекомендованных в документации файлов псевдопотенциалов. Наборы атомно-центрированных базисных функций взяты из документации к программному пакету OMX.

Места адсорбции атомов водорода в системе (ниже для них будет использован термин “сайт”) определялись как при фиксированном, так и при незакрепленном положениях атомов Си, что было необходимо для исследования влияния подвижности атомов меди на энергию связи с водородом. Для каждой системы проводили моделирование различных сайтов: нескольких – в окрестности границы медный кластер – графит и одного – на вершине кластера вдали от интерфейса. Для кластера Си на бездефектной подложке графита и подложке графита с дефектом 5/7 исследованы два сайта адсорбции: s1 – на вершине кластера, s2 – на интерфейсе. Для кластера Си на подложке графита с одноатомной вакансией исследованы три сайта адсорбции: s1 – на вершине кластера, s2, s3 – на интерфейсе вокруг кластера.

Для кластера меди на краях оборванных плоскостей графита обоих типов были исследованы по два сайта адсорбции – s1, s2. Поскольку при взаимодействии с обрывом типа “кресло” атомная структура кластера Си претерпела значительные изменения, адсорбция была исследована для сайтов на интерфейсе. Трансформация атомной структуры кластера Си на обрыве типа “зигзаг” меньше, поэтому для такой системы были исследованы сайты на вершине, s1, и на интерфейсе, s2. Примеры типичных сайтов приведены на рис. 1.

Расчет изменения спроектированной плотности состояний отдельных атомов вблизи сайта адсорбции атома Н является важной частью исследования, поскольку позволяет провести сопоставление результатов экспериментов с использованием СТМ/СТС и моделирования. Для получения более

подробной информации отдельно изучено поведение *s*- и *d*-орбиталей атомов Си. В предыдущих работах мы показали, что именно состояния в окрестности уровня Ферми вносят основной вклад в изменение туннельного тока при СТС-зондировании [19, 20]. При небольших значениях напряжения смещения, *U*, туннельный ток, *I*, будет определяться только плотностью состояний образца:

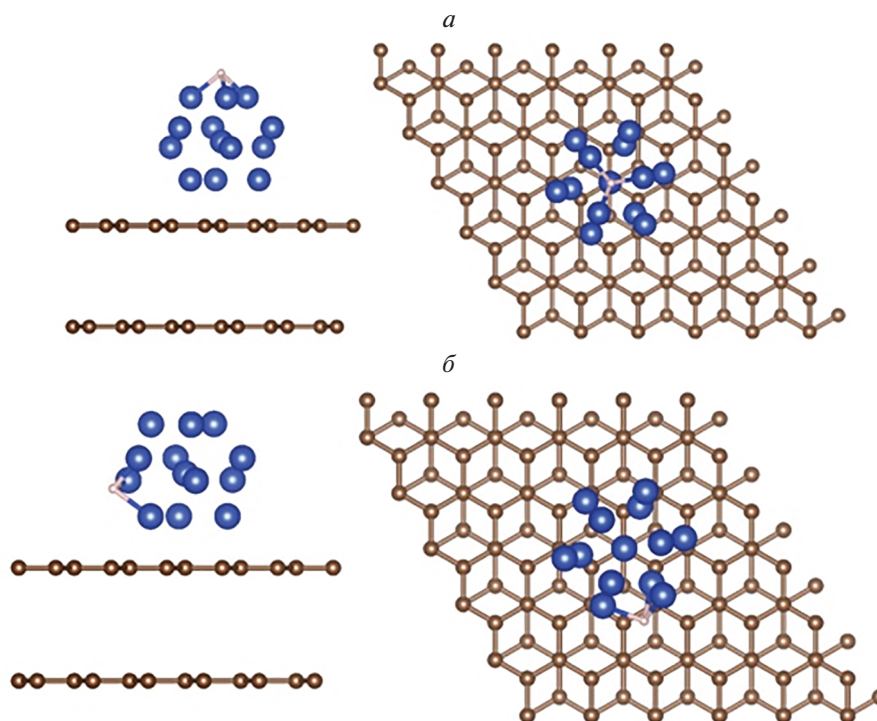
$$I(U) = \text{const} M \rho_{\text{tip}}(0) \int_{-eU}^0 \rho_{\text{sample}}(\epsilon) d\epsilon. \quad (1)$$

Здесь: *M* – усредненное значение матричного элемента перекрытия волновых функций зонда и атомов поверхности,  $\rho_{\text{tip}}(0)$  – аппроксимированное значение плотности состояний зонда вблизи уровня Ферми,  $\rho_{\text{sample}}(\epsilon)$  – локальная плотность состояний образца,  $\epsilon$  – собственные значения энергии.

Заметим, что влияние адсорбции на распределение плотности поверхностных состояний хорошо известно [11]. В СТМ/СТС-экспериментах при адсорбции Н на беспримесных наночастицах меди происходила перестройка электронного строения последних, полностью аналогичная процессам на золоте в тех же условиях [21].

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В табл. 2, 3, 4 приведены значения энергии и длины связи для сайтов адсорбции атома Н при фиксированном и незакрепленном положениях атомов Си в системах с подложкой без дефекта, подложкой с дефектом одноатомной вакансии и подложкой с дефектом 5/7 соответственно. Определено, что подвижность атомов Си влияет на энергию связи Си–Н не так сильно, как подвижность атомов Au [22], причем для сайтов на интерфейсе влияние подвижности наименее заметно (табл. 2, 3, 4). Появление дефектов (одноатомной вакансии и 5/7) практически не усиливает влияния подвижности атомов меди. Моделирование адсорбции атомов Н на подложке без дефектов показало, что величины энергий связи на интерфейсе и на вершине различаются значительно,



**Рис. 1.** Примеры выбранных сайтов адсорбции атома Н на плоскости графита: *a* – на вершине кластера  $\text{Cu}_{13}$  на подложке без дефектов, *б* – вблизи интерфейса  $\text{Cu}_{13}$ –графит на подложке без дефектов; слева – вид сбоку, справа – вид сверху.

$\sim 0.6\text{--}0.8$  эВ, причем на интерфейсе  $\text{Cu}$ –графит энергия связи больше (табл. 2). Для систем с дефектами разность между значениями энергии связей сайтов на вершине и на интерфейсе намного меньше,  $\sim 0.1\text{--}0.3$  эВ (табл. 3, 4). Во всех этих системах также величина энергии связи на интерфейсе больше, чем на вершине. Можно предположить, что в данном случае это связано именно с влиянием подложки, так как поверхность кластера в целом сохраняет свою однородную структуру, как в свободном кластере.

На рис. 2 приведены кривые, иллюстрирующие рассчитанные спроектированные плотности состояний *s*- и *d*-орбиталей атомов  $\text{Cu}$  различных сайтов адсорбции атома Н в трех системах: с без-

дефектным графитом, графитом с одноатомной вакансией и графитом с дефектом 5/7. Для краткости на рисунке показаны два типа сайтов: один – на вершине и один – на интерфейсе для каждой подложки соответственно. Расчет показал, что плотность состояний во всех описанных выше системах вблизи уровня Ферми образована *s*-орбиталями, а “зона” *d*-орбиталей расположена ниже по энергии, как и в свободных 13-атомных кластерах [25] (рис. 2). Изменения плотности состояний на сайтах на вершине и сайтах на интерфейсе сильно различаются. В первом случае происходит сдвиг плотности состояний *d*-орбиталей вниз, а плотность состояний *s*-орбиталей практически не меняется. Во втором – происходят сдвиг плотности

**Таблица 2.** Энергия  $E_{\text{св}}$  и длина связи  $R_{\text{св}}$  для сайтов адсорбции атома Н на кластере  $\text{Cu}_{13}$  на бездефектной подложке при фиксированном и незакрепленном положениях атомов  $\text{Cu}$

Сайт	Положение атомов		$\Delta E_{\text{св}}, \text{эВ}$	
	фиксированное	незакрепленное		
s1 (на вершине)	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	–3.25	–3.42	–0.17
	$R_{\text{св}}, \text{Å}$	1.76; 1.74; 1.75	1.76; 1.75; 1.78	
s2 (на интерфейсе)	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	–4.00	–4.08	–0.08
	$R_{\text{св}}, \text{Å}$	1.73; 1.81; 1.69	1.71; 1.73; 1.77	

Таблица 3. Энергия  $E_{\text{св}}$  и длина связи  $R_{\text{св}}$  для сайтов адсорбции атома Н на кластере  $\text{Cu}_{13}$  на подложке с одноатомной вакансией при фиксированном и незакрепленном положениях атомов Си

Сайт	Положение атомов			$\Delta E_{\text{св}}$ , эВ
	фиксированное		незакрепленное	
s1 (на вершине)	$E_{\text{св}}$ , эВ	–4.00	–3.83	0.17
	$R_{\text{св}}$ , Å	1.65; 1.64;	1.71; 1.83; 1.73	
s2 (на интерфейсе)	$E_{\text{св}}$ , эВ	–4.04	–4.13	–0.09
	$R_{\text{св}}$ , Å	1.71; 1.73; 1.74	1.75; 1.73; 1.70	
s3 (на интерфейсе)	$E_{\text{св}}$ , эВ	–4.01	–4.06	–0.05
	$R_{\text{св}}$ , Å	1.76; 1.74; 1.75	1.75; 1.73; 1.76	

Таблица 4. Энергия  $E_{\text{св}}$  и длина связи  $R_{\text{св}}$  для сайтов адсорбции атома Н на кластере  $\text{Cu}_{13}$  на подложке графита с дефектом 5/7 при фиксированном и незакрепленном положениях атомов Си

Сайт	Положение атомов			$\Delta E_{\text{св}}$ , эВ
	фиксированное		незакрепленное	
s1 (на вершине)	$E_{\text{св}}$ , эВ	–3.98	–4.17	–0.19
	$R_{\text{св}}$ , Å	1.64; 1.68;	1.68; 1.78; 1.80	
s2 (на интерфейсе)	$E_{\text{св}}$ , эВ	–3.99	–4.06	–0.07
	$R_{\text{св}}$ , Å	1.71; 1.89; 1.69	1.81; 1.72; 1.71	

Таблица 5. Энергия  $E_{\text{св}}$  и длина связи  $R_{\text{св}}$  для сайтов адсорбции атома Н на кластере  $\text{Cu}_{13}$  на подложке графита с обрывом плоскости типа “кресло” при фиксированном и незакрепленном положениях атомов Си

Сайт	Положение атомов			$\Delta E_{\text{св}}$ , эВ
	фиксированное		незакрепленное	
s1 (на вершине)	$E_{\text{св}}$ , эВ	–3.94	–4.07	–0.13
	$R_{\text{св}}$ , Å	1.76; 1.76; 1.72	1.76; 1.80; 1.67	
s2 (на интерфейсе)	$E_{\text{св}}$ , эВ	–3.90	–4.08	–0.18
	$R_{\text{св}}$ , Å	1.84; 1.66; 1.77	1.80; 1.71; 1.80	

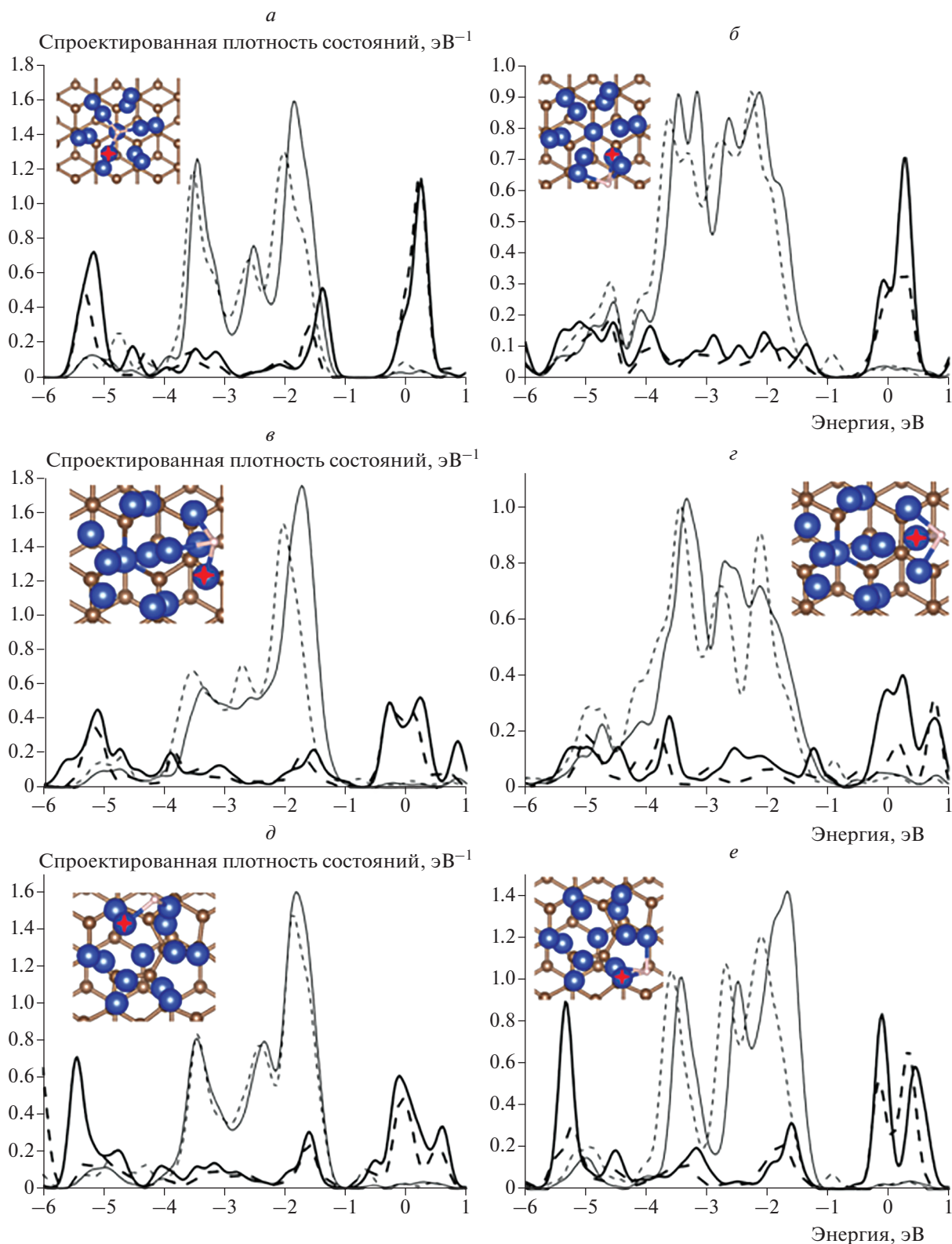
состояний  $d$ -орбиталей вниз и снижение плотности состояний  $s$ -орбиталей. В целом это не противоречит экспериментальным данным о трансформации вольт-амперных характеристик туннельного контакта между нанесенными на графит наночастицами меди и зондом сканирующего туннельного микроскопа при адсорбции водорода [21]. Имеется сходство с изменениями плотности состояний в наноразмерных системах с кластером Au [22]: близость подложки усиливает снижение плотности состояний, однако наличие дефектов никак не влияет на этот эффект.

В табл. 5, 6 представлены значения энергии и длины связей для сайтов адсорбции атома Н при фиксированном и незакрепленном положениях атомов Си в системах с подложками графита с об-

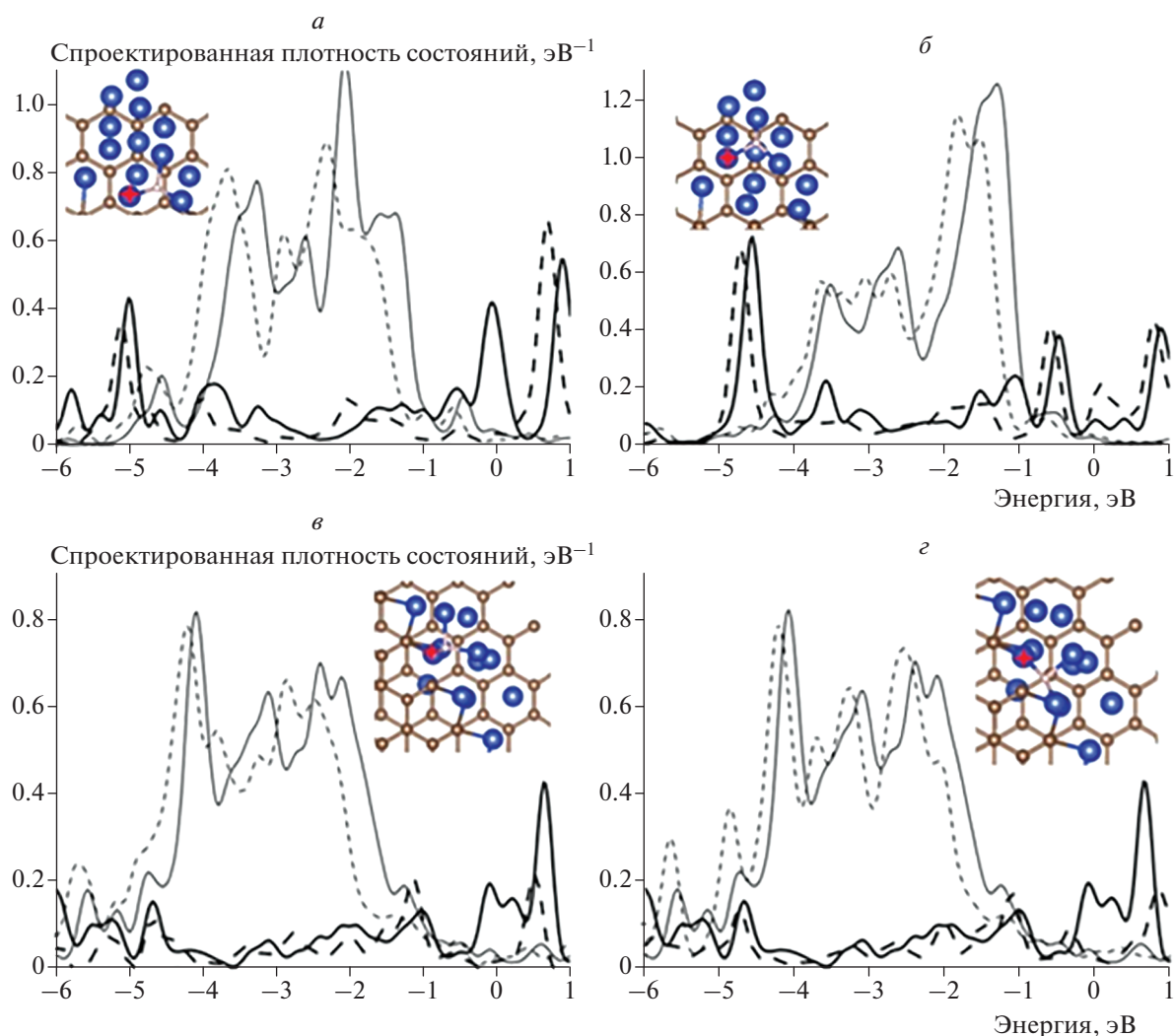
рывами плоскостей типов “кресло” и “зигзаг” соответственно. Тенденция влияния подвижности на энергию связи такая же, как и в ранее исследованных системах с одноатомными дефектами. Для системы с обрывом плоскости типа “зигзаг” энергия связи на интерфейсе больше, чем на вершине,  $\sim 0.5$ – $0.6$  эВ. Энергии связей сайтов на интерфейсе обрыва плоскости типа “кресло” различаются не сильно. В отличие от аналогичных систем с кластером Au атом Н при адсорбции формирует связь с атомами Си, а не “мостиковую” связь с атомом углерода и металла.

На рис. 3 приведены кривые, иллюстрирующие рассчитанные спроектированные плотности состояний  $s$ - и  $d$ -орбиталей атомов Си различных сайтов адсорбции атома Н в двух системах с обры-





**Рис. 2.** Спроектированные плотности состояний  $d$ -орбиталей (тонкая линия),  $s$ -орбиталей (толстая линия) атомов Cu; сплошная линия – до адсорбции атома H, штриховая линия – после адсорбции атома H. Сайты на бездефектном графите: *a* – на вершине, *б* – на интерфейсе; сайты на графите с вакансией: *в* – на вершине, *г* – на интерфейсе; сайты на графите с дефектом 5/7: *д* – на вершине; *е* – на интерфейсе. На вставках приведены атомные структуры кластеров  $Cu_{13}$  на подложке графита (вид сверху). Атомы Cu, для которых рассчитывались спроектированные плотности состояний, отмечены крестиком.



**Рис. 3.** Спроектированные плотности состояний  $d$ -орбиталей (тонкая линия),  $s$ -орбиталей (толстая линия) атомов Cu; сплошная линия – до адсорбции атома Н, штриховая линия – после адсорбции атома Н. Сайты на обрыве плоскости графена типа “зигзаг”:  $a$  – на вершине,  $б$  – на интерфейсе; сайты на обрыве плоскости графена типа “кресло”:  $в$  – на вершине,  $г$  – на интерфейсе. На вставках приведены атомные структуры кластеров  $Cu_{13}$  на подложке графита (вид сверху). Атомы Cu, для которых рассчитывались спроектированные плотности состояний, отмечены крестиком.

вами плоскостей графена типов “кресло” и “зигзаг”. Для краткости представлены четыре сайта: по одному – на вершине и на интерфейсе для подложек с обрывами плоскостей обоих типов.

Распределение плотностей состояний атомов Cu на обрывах плоскостей графита обоих типов меняется намного меньше, чем у Au. По-прежнему можно выделить “зону”  $d$ -орбиталей ниже уровня Фер-

**Таблица 6.** Энергия  $E_{св}$  и длина связи  $R_{св}$  для сайтов адсорбции атома Н на кластере  $Cu_{13}$  на подложке графита с обрывом плоскости типа “зигзаг” при фиксированном и незакрепленном положениях атомов Cu

Сайт	Положение атомов		$\Delta E_{св}$ , эВ	
	фиксированное	незакрепленное		
s1 (на вершине)	$E_{св}$ , эВ	–3.59	–3.67	–0.08
	$R_{св}$ , Å	1.62; 1.71; 1.77	1.61; 1.72; 1.79	
s2 (на интерфейсе)	$E_{св}$ , эВ	–4.16	–4.31	–0.15
	$R_{св}$ , Å	1.92; 1.71; 1.64	1.83; 1.73; 1.64	

ми и плотность состояний  $s$ -орбиталей вблизи уровня Ферми. Изменения плотности состояний при адсорбции H происходят для всех сайтов практически одинаково: плотность состояний  $s$ -орбиталей снижается, а  $d$ -орбиталей сдвигается ниже по энергии. В этом можно отметить сходство с аналогичными системами золото—графит с кластером Au, исследованными в нашей предыдущей работе [22].

Как видно для системы Cu—графит характерно менее выраженное воздействие подложки графита на кластер меди по сравнению с системой Au—графит, что приводит к меньшему влиянию дефектов подложки на параметры адсорбции атомов водорода.

### ВЫВОДЫ

1. Во всех наноразмерных системах с одноатомными дефектами наблюдалось снижение плотности состояний при адсорбции как на интерфейсе, так и на вершине сайтов.

2. Изменения плотности состояний для сайтов на интерфейсе больше, как и энергия связи. Разность энергии связей на интерфейсе и вершине кластера находится в интервале 0.01–0.75 эВ для различных подложек.

3. Подвижность атомов меди оказывает незначительное влияние на величину энергии связи в отличие от атомов золота. Изменения величины энергии связи не превышают 0.26 эВ.

4. В наноразмерных системах с обрывами плоскости графита атомы углерода не принимают значительного участия во взаимодействии с адсорбирующимся атомом водорода.

Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (МСЦ РАН).

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер государственной регистрации темы АААА-А20-120013190076-0), а также при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 18-03-00060, 20-03-00419).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knizhnik A., Shter G.E., Grader G.S. et al.* // *Physica C*. 2003. V. 400. № 1–2. P. 25–35.
2. *Kijima M., Ohmura K., Shirakawa H.* // *Synth. Met.* 1999. V. 101. № 1–3. P. 58.
3. *Востриков А.А., Федяева А.Н., Фадеева О.Н. и др.* // *Сверхкритич. флюиды*. 2010. Т. 5. № 1. С. 12.
4. *Николаев А.Ю., Сизов В.Е., Абрамчук С.С. и др.* // *Там же*. 2019. Т. 14. № 2. С. 105.
5. *Хохлов С.С., Ходос И.И., Дьячкова Л.Г. и др.* // *Хим. физика*. 2019. Т. 38. № 11. С. 34.
6. *Чернышова К.Ф., Ревина А.А.* // *Хим. физика*. 2019. Т. 38. № 5. С. 17.
7. *Molodtsova O.V., Aristova I.M., Potorochin D.V. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 506. P. 144980.
8. *Magnin Y., Villermaux E., Amara H. et al.* // *Carbon*. 2020. V. 159. P. 504.
9. *Choi H., Nguyen P.T., Tran P.V. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 510. P. 145432.
10. *Чуканов Н.В., Ларинова Т.С., Дремова Н.Н. и др.* // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 3. С. 71.
11. *Никитенков Н.Н.* Технология конструкционных материалов. Анализ поверхности методами атомной физики. Москва: “Юрайт”, 2018.
12. *Hammer B., Norskov J.K.* // *Surf. Sci.* 1996. V. 359. № 1–3. P. 306.
13. *Backes C., Abdelkader A.M., Alonso C. et al.* // *2D Mater.* 2020. V. 7. № 2. P. 282.
14. *Kulkarni A., Siahrostami S., Patel A. et al.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. № 5. P. 2302.
15. *Meng Y., Liu X.Y., Bai M.M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 505. P. 144526.
16. *Tormena M.M.L., Pontes R.M.* // *Mol. Catal.* 2020. V. 482. Article 110694.
17. *Zhu M.H., Tian P.F., Kurtz R. et al.* // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2019. V. 58. № 27. P. 9083.
18. *Mammen N., Spanu L., Tyo E.C. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2019. V. 31. № 14. P. 144002.
19. *Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В. и др.* // *Рос. нанотехнол.* 2016. Т. 11. № 11–12. С. 54.
20. *Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V. et al.* // *Cryystals*. 2019. V. 9. № 7. P. 350.
21. *Гатин А.А., Гришин М.В., Дохликова Н.В. и др.* // *Рос. нанотехнол.* 2018. Т. 13. № 9–10. С. 3.
22. *Дохликова Н. В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 7. С. 67.
23. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. V. 29. № 46. P. 465901.
24. *Ozaki T., Kino H.* // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. № 19. Article 195113.
25. *Дохликова Н.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // *Хим. Безоп.* 2019. Т. 3. № 5. С. 18.

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ  
ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ© 2022 г. Н. С. Захаров<sup>1</sup>, А. Н. Попова<sup>1\*</sup>, Ю. А. Захаров<sup>1</sup>,  
В. М. Пугачёв<sup>1</sup>, Д. М. Руссаков<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии  
Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, Россия

\*E-mail: h991@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021;

после доработки 07.12.2021;

принята в печать 20.12.2021

В работе на примере структурированной на наноуровне системы Fe–Pt рассмотрен комплексный подход к исследованию морфологии частиц, структурных характеристик и состава фаз многокомпонентных наносистем, сочетающий метод электронной микроскопии и рентгенодифракционный анализ и позволяющий сопоставить информацию о свойствах отдельных наноразмерных кристаллов с результатами исследования их большого массива. Изучение особенностей фазовых составов и составов фаз, а также размеров кристаллов полученной в жидкофазных окислительно-восстановительных реакциях структурированной на наноуровне системы Fe–Pt показало сопоставимость (сходимость) данных микроскопии и рентгенофазового анализа. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлены наличие ультрадисперсной (размеры кристаллитов ~1.5 нм) дифракционно невидимой богатой железом фазы и признаки структурой блочности дифракционно фиксируемой фазы.

**Ключевые слова:** наночастицы, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, система Fe–Pt, твердый раствор.

DOI: 10.31857/S0207401X22070172

## ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные (НР) и структурированные на наноуровне биметаллические системы (БС) подкласса (Fe, Co)–(Pt, Pd) обладают высокомагнитными характеристиками: рекордной для биметаллов коэрцитивностью в сочетании со сравнительно высокими значениями намагниченности насыщения и температуры Кюри [1, 2]. Вследствие этого они признаны весьма перспективными для применения в биомедицинских целях [3–5], для создания материалов со сверхплотной записью информации, сверхминиатюрных постоянных магнитов и т.д. [6]. Однако реализации этих возможностей препятствуют нерешенные задачи получения этих БС в виде наноразмерных кристаллов (НК) тетрагональной структуры  $L1_0$  с высокой степенью структурной упорядоченности [7] и узким распределением по размерам, при решении которых требуется развитие способов изучения морфологии, кристаллической структуры и составов фаз наночастиц на уровне отдельных НК.

Наибольшее распространение для получения подобной информации получили методы рентге-

нодифракционного анализа (РДА) [8–19], позволяющие определять фазовый состав и выполнять структурный анализ вещества, а также оценивать размер получаемых частиц. Однако в этом случае наблюдается интегральная картина дифракции от большого массива НК, тогда как исследование отдельных (индивидуальных) наночастиц крайне затруднено. Определение же фазовых составов, тем более составов фаз наночастиц, осложнено тем, что рентгенограмма представлены широкими рефлексами с неявно выраженными максимумами. Кроме того, в работах [18, 19] показано, что согласно данным элементного анализа состав фаз в объектах не совпадает с их брутто-составом, а содержание Fe в них превышает заложенное при синтезе. В системах (Fe, Co)–(Pt, Pd) единственной исходной дифракционно видимой фазой (ДВФ) является твердый раствор (ТР), богатый благородным компонентом, что говорит о нетривиальном эффекте — присутствии в образцах наряду с ДВФ дифракционно невидимых фаз (ДНФ), богатых железом, зафиксировать и исследовать которые при невозможности использования рентгенофазового анали-

за (РФА) можно методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Обращают на себя внимание также наблюдаемая, в том числе в нанокристаллах FePt [20–22], структурная блочность НК, формирование при синтезе БС агрегатов НК эпитаксиальным наложением последних [23], а также ряд других особенностей их морфологии, наблюдение и изучение которых возможно лишь методом ПЭМВР, либо требует привлечения метода электронной микроскопии. Необходимо отметить, что перечисленные морфологические характеристики часто являются ключевыми для понимания специфики функциональных свойств БС (в том числе магнитных для подкласса (Fe, Co)–(Pt, Pd)), а особенности их присущи различным наноразмерным и структурированным на наноуровне БС.

Цель настоящей работы – определение морфологии (в том числе форморазмерных характеристик) и структурных свойств нанокристаллов FePt, включая их нетривиальные особенности, с демонстрацией при этом возможностей ПЭМВР, недостижимых в методе РДА, и результатов сопоставления данных, полученных этими методами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованная в работе биметаллическая система Fe–Pt была получена методом совместного восстановления тетрагидридоборатом натрия (ТГБН), образец состава  $Fe_{50}Pt_{50}$  в виде золя с применением тартрата калия-натрия в качестве стабилизатора) или щелочным раствором гидразин-гидрата ((ГГ), образцы с составами  $Fe_{13}Pt_{87}$ ,  $Fe_{28}Pt_{72}$ ,  $Fe_{54}Pt_{46}$  в виде порошка) водных растворов гексахлороплатината (IV) водорода и сульфата железа(II). Все реактивы, используемые в работе, имели класс чистоты не ниже “ч.д.а.”. Подробное описание синтеза приведено в работах [19, 24].

Рентгенодифракционный анализ выполнен на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance A25 (Germany) при комнатной температуре в Fe( $K_{\alpha}$ )-излучении ( $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр на вторичном пучке) методом поликристалла (метод Дебая–Шеррера). Съемка рентгенограмм проводилась при больших временах накопления (2 с) в диапазоне углов ( $2\theta$ ) и шаге сканирования  $30^{\circ}$ – $120^{\circ}$  и  $0.02^{\circ}$  соответственно. По данным, полученным из рентгенограмм, определяли фазовый состав образцов, состав ДВФ, параметры кристаллической решетки, а также размер частиц, т.е. размер области когерентного рассеяния.

Рентгенофазовый анализ и определение состава ДВФ выполняли с использованием базы данных ICDD PDF-2; при этом оценку состава проводили по следующей эмпирической зависимости между составом (содержанием платины,  $X_{Pt}$ , в

ДВФ) и средним объемом, приходящимся на 1 атом металла ( $V_{at}$ ,  $\text{\AA}^3$ ) [18]:

$$X_{Pt} = 2.4108 - 0.60677V_{at} + 0.033992V_{at}^2 \quad (1)$$

Элементный анализ образцов выполнен методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 DUO (USA). Исследование поверхности частиц проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV производства компании JEOL Ltd. (Japan) с энергодисперсионным анализатором JED 2300.

Микрофотографии частиц были получены на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2100 (JEOL Ltd., Japan) в светлопольном режиме записи (ускоряющее напряжение – 200 кВ, диаметр электронного пучка варьировался от 20 до 200 нм, величина тока – 105 мкА). Для предотвращения распыления магнитных наночастиц в колонне микроскопа и получения качественных микрофотографий взвесь частиц в спиртовом растворе полиметилакрилата, полученную при помощи ультразвукового гомогенизатора, наносили на углеродную сетку. Затем для удаления следов растворителя нанесенные на сетку образцы высушивали в течение нескольких часов на воздухе, что приводило к закреплению частиц на поверхности сетки. По полученным микрофотографиям рассчитывали расстояния между атомными рядами (PМАР) и распределение частиц по размерам, используя пакет программ ImageJ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы образцов, синтезированных с использованием ГГ (рис. 1), представлены одной ГЦК-фазой твердого раствора Fe–Pt со структурой A1. По зависимости (1) было определено содержание железа ( $C_{Fe}$ ) в твердом растворе, которое для всех образцов составляет  $(11.6 \pm 0.7)$  ат.%. (здесь и далее по тексту составы ТР выражены в ат.%), что говорит о наличии в синтезированных образцах верхнего предела растворимости Fe в Pt. Таким образом, в подтверждение высказанным в работах [18, 19] предположениям показано, что в образцах с  $C_{Fe} > (11.6 \pm 0.7)\%$  наряду с твердым раствором формируется ДНФ, количество которой и (либо) содержание в ней железа возрастают с увеличением содержания последнего, закладываемого при синтезе. Изложенное не соответствует фазовой диаграмме Fe–Pt [7]. В образце  $Fe_{54}Pt_{46}$  наблюдается также примесная фаза  $Fe_3O_4$ , что говорит о частичном (незначительном) окислении продукта.

На ПЭМВР-снимках образца, полученного методом восстановления тетрагидридоборатом натрия (рис. 2а, б), наблюдаются отдельные НК с узким распределением по размерам в области

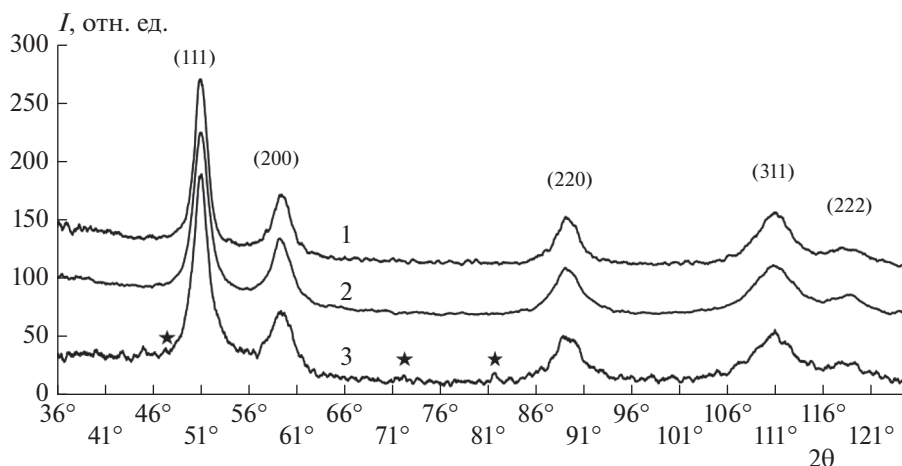


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{Fe}_{13}\text{Pt}_{87}$  (1),  $\text{Fe}_{28}\text{Pt}_{72}$  (2),  $\text{Fe}_{54}\text{Pt}_{46}$  (3) (восстановитель – гидразин-гидрат); звездочками отмечены рефлексы фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

0.6–3.5 нм. Размеры НК, восстановленных гидразин-гидратом (рис. 2*в–з*), составляют от 1 до 15 нм при некотором варьировании распределения с изменением состава образцов, что в целом несколько больше размеров НК, полученных с использованием ТГБН, но близко к размерам области когерентного рассеяния (7–9 нм), полученным из данных по уширению рефлексов на рентгенограммах (рис. 1).

Зачастую НК имеют форму, близкую к шестиугольной (рис. 3*а, б*), с углами около  $120^\circ$ , что говорит о большей развитости граней (111) и близком расположении их к плоскости наблюдения. Чаще всего шестиугольные НК встречаются в образце, синтезированном с использованием ТГБН. Это может быть связано с применением в последнем случае стабилизатора – тартрата калия–натрия, что, по-видимому, обеспечивает рост НК вдоль направления [110] плоскости (111).

Для образцов, синтезированных с применением гидразин-гидрата, помимо НК на снимках (рис. 2*в, д, ж*) фиксируются бесформенные образования размерами 1–3 нм, которые примыкают к поверхности наночастиц. Количество их увеличивается с ростом содержания железа. В образцах, синтезированных с использованием ТГБН, большая часть НК имеют тот же размер, т.е. ~1.5 нм. Увеличение количества осободисперсной фазы с ростом закладываемой концентрации железа также фиксируется на микрофотографиях, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа (рис. 4). Наблюдаемые НК с размерами ~1 нм естественно отнести к частицам ДНФ, формирование которых, как отмечалось ранее, следует из сравнения брутто-состава образцов с РДА-данными. Металлический характер ДНФ доказан в экспериментах по прогреву образцов [18]. Невозможность наблюдения ДНФ методом

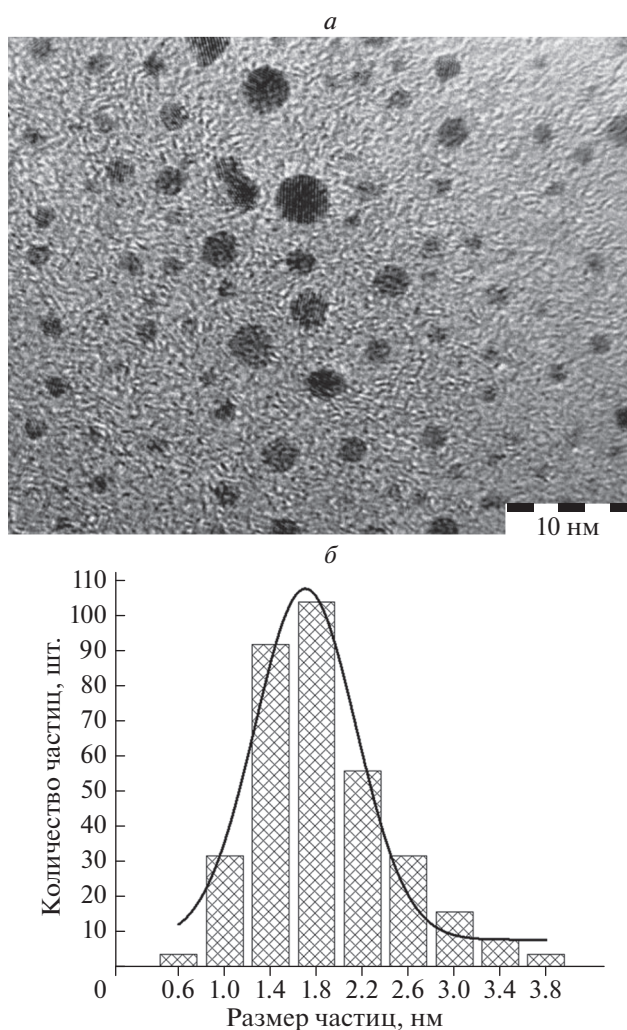


Рис. 2. Типичные ПЭМ-микрофотографии частиц и их распределения по размерам для образцов  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  (*а, б*),  $\text{Fe}_{13}\text{Pt}_{87}$  (*в, е*),  $\text{Fe}_{28}\text{Pt}_{72}$  (*д, е*),  $\text{Fe}_{54}\text{Pt}_{46}$  (*ж, з*).

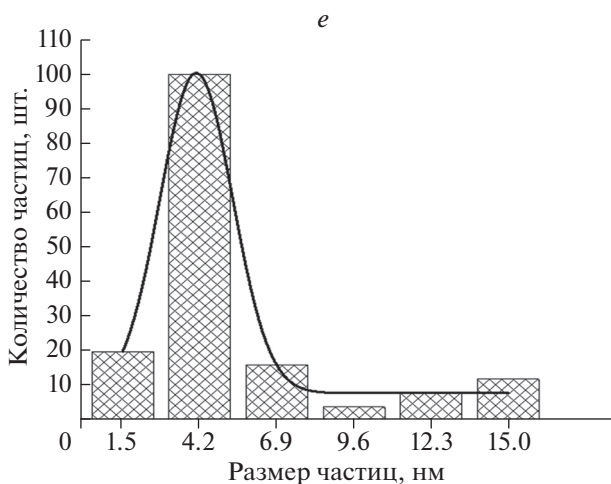
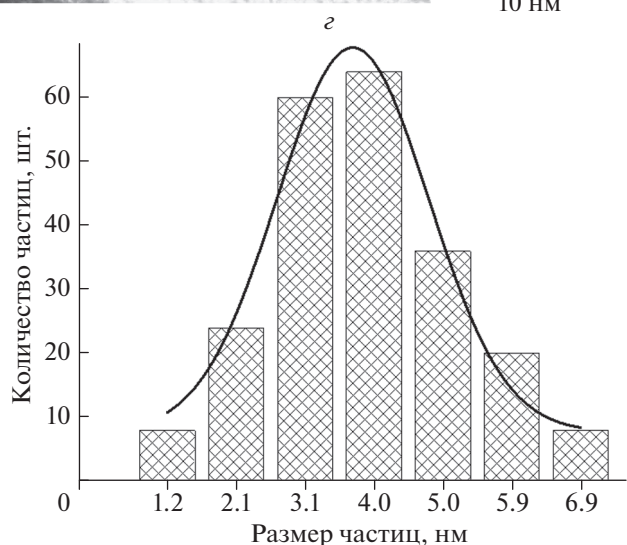
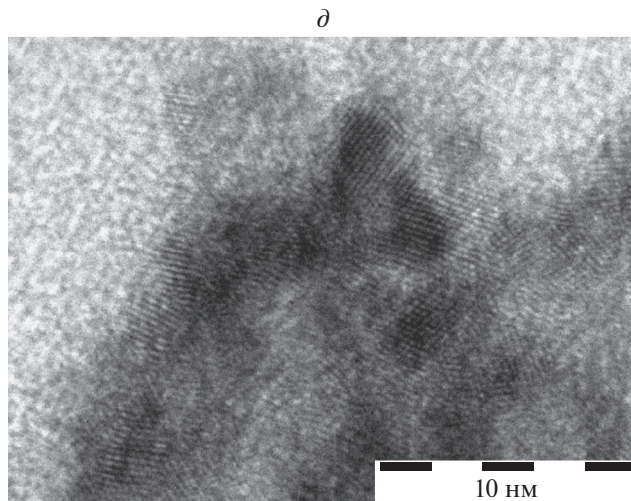
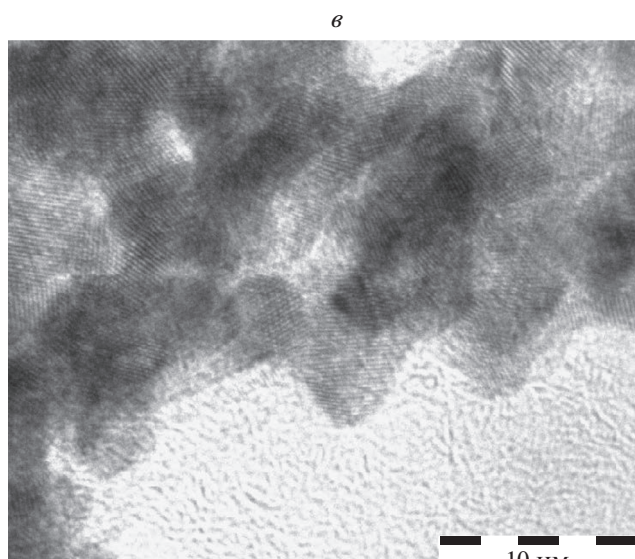


Рис. 2. Продолжение.

Рис. 2. Продолжение.

$$\langle d \rangle = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i^2}, \quad (2)$$

рентгеновской дифракции связана со значительно меньшим содержанием в ней сильно рассеивающей излучение платины, чем в богатых ею твердых растворах, и большим уширением рефлексов ввиду сверхмалого размера частиц, имея в виду наложение рефлексов ДНФ на интенсивные рефлексы фазы ТР (А1).

Из-за сложностей, связанных с высокими магнитными характеристиками объектов, получить ПЭМВР-картину с отчётливым поатомным разрешением затруднительно. В то же время в большинстве НК (рис. 2, 3) наблюдается выраженный однонаправленный полосчатый рисунок (проявление атомных рядов). Пример расчета расстояний между атомными рядами представлен в табл. 1. Вычисленное по формуле

где  $n_i$  – число расстояний между рядами в наблюдаемой системе полос,  $d_i$  – вычисленное РМАР, средневзвешенное значение РМАР в образце  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  составляет 2.36–2.41 с погрешностью  $\pm 0.02$  Å. Оно соответствует значению РМАР вдоль направления [110] в наиболее плотноупакованной плоскости (111): 2.388(2) Å, рассчитанному по наблюдаемому из РДА-данных (рис. 1) параметру кристаллической решетки, равному 3.900(2) Å. Из этого следует, что в образце  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  наиболее развитой является грань (111), а наблюдаемые методом ПЭМВР нанокристаллы являются ДВФ с  $C_{\text{Fe}} \approx 11\%$ , соответствующим РДА-результатам. В серии образцов, восстановленных гидразин-гидратом, наблюдается практически одинаковое для всех значение РМАР:  $(2.51 \pm 0.02)$  Å. Это соответствует вытекающему из РДА-результатов выводу о формировании единственно наблюдаемой

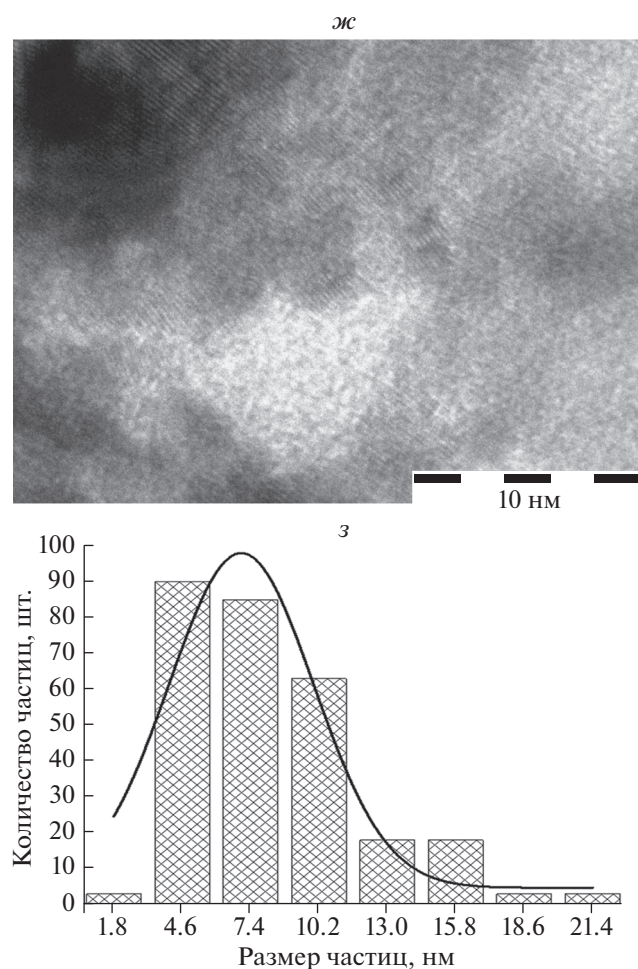
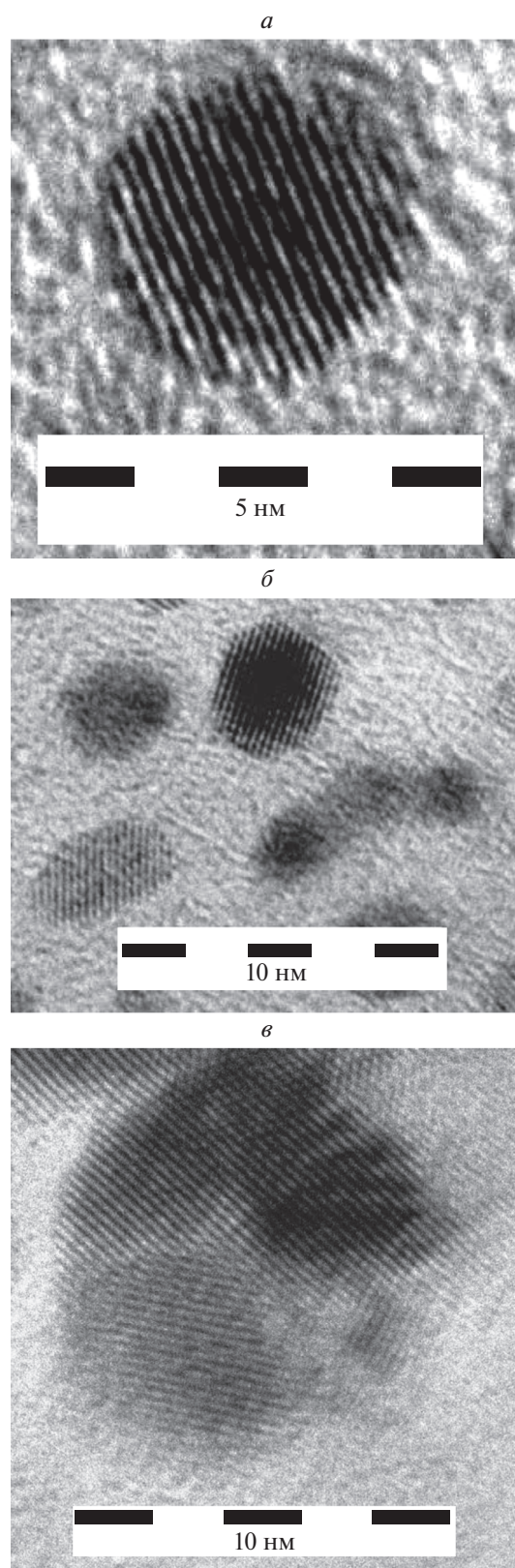


Рис. 2. Окончание.

ГЦК-фазы твердого раствора Fe–Pt (A1) с содержанием Fe около 11%. В то же время, относя это значение к РМАР [110] в плоскости (100) ГЦК-решетки (наиболее вероятный вариант), необходимо принять, что наблюдаемая плоскость имеет существенное отклонение (более 20°) от плоскости наблюдения.

Результаты ПЭМВР дают основание считать, что во всяком случае часть кристаллов ДВФ составлена из наноразмерных структурных блоков (рис. 3*в*). Подобные представления изложены ранее в работах [20–22] для нанокристаллов FePt, полученных другими, чем в нашей работе, методами.

Изложенные результаты имеют прямое отношение к решению проблемы получения системы Fe–Pt в виде обладающих гигантской коэрцитивностью нанокристаллов FePt, имеющих высокоупорядоченную структуру L1<sub>0</sub>, так как способствуют установлению фазового состава синтезированных образцов (ГЦК-фазы твердого раствора со структурой A1 и ДНФ), при трансформации ко-

Рис. 3. Наночастицы образца Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> шестиугольной формы (*а*, *б*) и с блочной структурой (*в*).



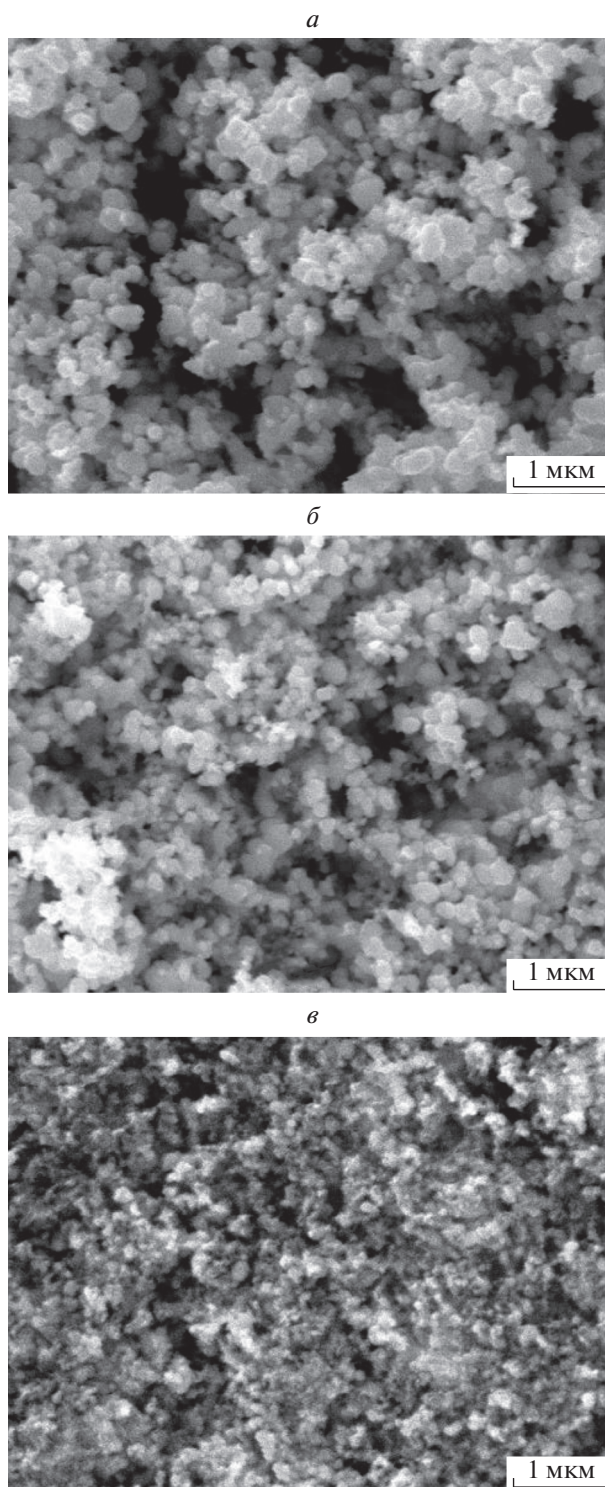


Рис. 4. Типичные СЭМ-микрофотографии для наночастиц  $\text{Fe}_{13}\text{Pt}_{87}$  (а),  $\text{Fe}_{28}\text{Pt}_{72}$  (б),  $\text{Fe}_{54}\text{Pt}_{46}$  (в).

торых в процессе нагревания формируется целевая фаза  $\text{L1}_0$ , и подтверждают наличие и необходимость устранения при этом блочности НК.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании биметаллической системы Fe–Pt методами ПЭМВР и СЭМ с привлечением

Таблица 1. Результаты расчета расстояний между атомными рядами на примере отдельного нанокристалла FePt

$n_i$	$d_i$ , нм	$R_{i,exp}$ , нм	$n_i^2$	$n_i R_i$	$R_{i,cal}$ , нм	$\Delta R$	$(\Delta R)^2 \cdot 10^3$
9	0.240	2.160	81	19.440	2.158	0.002	0.002
11	0.240	2.640	12	29.040	2.638	0.002	0.004
19	0.240	4.560	361	86.640	4.557	0.003	0.010
Необходимые суммы			784	188.648			

Примечание:  $R_{i,exp}$  – измеренные расстояния между крайними рядами атомов в исследуемой системе полос;  $R_{i,cal}$  – вычисленные расстояния между крайними рядами в исследуемой системе полос ( $R_{i,cal} = \langle d \rangle n$ );  $\Delta R$  – разница между расчетными и экспериментальными расстояниями.

результатов РДА установлено, что при синтезе системы методом совместного восстановления водных растворов прекурсоров помимо ГЦК-фазы твердого раствора с предельным значением  $C_{Fe}$  ( $11.6 \pm 0.7$ ) ат.% образуется ДНФ, количество которой и содержание в ней железа возрастают с увеличением общего содержания Fe при синтезе. Кристаллы ДВФ имеют признаки структурной блочности и наиболее развитые грани (111).

Авторы выражают благодарность Р.П. Колмыкову и С.А. Созинову за участие в экспериментах.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН в рамках реализации госзадания ФИЦ УУХ СО РАН на 2021–2023 гг. (проект № 121031500211-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li D., Poudyal N., Nadwana V. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 8. P. 08E911; <https://doi.org/10.1063/1.2166597>
- Rong C.B., Li D., Nadwana V. et al. // Adv. Mater. 2006. V. 18. № 22. P. 2984; <https://doi.org/10.1002/adma.200601904>
- Liu Y., Li D., Nandwana V. et al. // Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med. 2013. V. 9. № 7. P. 1077; <https://doi.org/10.1016/j.nano.2013.02.010>
- Shi Y., Lin M., Liang S. // J. Nanomater. 2015. V. 2015. P. 467873; <https://doi.org/10.1155/2015/467873>
- Dennis C.L., Lvkov R. // Intern. J. Hyperth. 2013. V. 29. № 8. P. 715; <https://doi.org/10.3109/02656736.2013.836758>
- Sun X., Huang Y., Nikles D.E. // Intern. Nanotech. 2004. V. 1. № 3. P. 328.
- Лякишев Н.П., Банных О.А. Справ. в 3-х томах. Т. 2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1997.
- Medwal R., Sehdev N., Fyuroorni S. // Appl. Phys. A. 2012. V. 109. P. 403; <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7080-6>
- Klemmer T.G., Shukla N., Liu C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 12. P. 2220; <https://doi.org/10.1063/1.1507837>
- Sun Z., Zhao D., Wang X. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 870. P. 159384; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159384>
- Sun Z., Zhao D., Wang X. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 870. P. 159384; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159384>
- Пугачёв В.М., Захаров Ю.А., Попова А.Н. // Бутлеров. сооб. 2017. Т. 51. № 8. С. 155; <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-51-8-155>
- Zakharov Y.A., Kolmykov R.P., Pugachev V.M. et al. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2019. V. 29. № 1. P. 22; <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0960-2>
- Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Kolmykov R.P. et al. // Gold Bull. 2017. V. 50. № 3. P. 225; <https://doi.org/10.1007/s13404-017-0212-1>
- Матиенко Л.И., Миль Е.М., Бинюков В.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 87.
- Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: МГУ, 1960.
- Jenkins R., Snyder R.L. Introduction to X-ray powder diffractometry. N.Y.: Wiley, 1996.
- Pugachev V.M., Zakharov Y.A., Popova A.N. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1749. № 1. P. 012036; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012036>
- Zakharov N.S., Pugachev V.M., Popova A.N. // Chem Sust. Dev. 2021. V. 29. № 5. P. 536; <https://doi.org/10.15372/CSD2021331>
- Liu X., Wang H., Zuo S. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 14. P. 7843; <https://doi.org/10.1039/C9NR10302C>
- Dai Z. R., Sun S., Wang Z.L. // Nano Lett. 2001. V. 1. № 8. P. 443; <https://doi.org/10.1021/nl0100421>
- Dmitrieva O., Rellinghaus B., Kästner J. et al. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 303. № 2. P. 645; <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.01.017>
- Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Valnyukova A.S. et al. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 8. P. 0865c4; <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab23d3>
- Zakharov N.S., Popova A.N., Zakharov Y.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1749. № 1. P. 012012; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012012>