_

_

Том 96, номер 8, 2022

_

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Физико-химические особенности механизма биокоррозии дюралюминия Д16Т микроскопическими грибами	
Д. В. Белов, С. Н. Беляев, Г. А. Геворгян, М. В. Максимов	1075
О физической сущности квантовой механики и природы гравитации: феноменология	
С. Ф. Тимашев	1093
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ	
Термодинамические свойства карбосиланового дендримера четвертой генерации с концевыми триметилсилилсилоксановыми группами	
Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, С. С. Сологубов, С. А. Миленин, Е. А. Татаринова, А. М. Музафаров	1118
Является ли размер малой системы ее термодинамическим параметром?	
Ю. К. Товбин	1128
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ	
Исследование кинетики адсорбции высококипящего вещества гибкими углесодержащими материалами	
Ю. А. Суворова, Н. П. Козлова	1140
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ	
Металл-органический каркас на основе γ-циклодекстрина как система доставки нифлумовой кислоты	
Е.С.Делягина, М.А.Агафонов, А.А.Гарибян, И.В.Терехова	1144
Экстракция переходных металлов из солянокислых растворов полипропиленгликолем 425	
М. И. Федорова, А. В. Левина, Ю. А. Заходяева, А. А. Вошкин	1150
Термодинамика ступенчатой диссоциации D,L-аланил-D,L-фенилаланина в водном растворе	
А. И. Лыткин, В. В. Черников, О. Н. Крутова, П. Д. Крутов, Р. А. Романов	1155
Взаимодействие окисленной фракции поливинилового спирта с производными урацила в водных растворах	
Ю. С. Зимин, Г. Г. Кутлугильдина, З. Ф. Рамазанова, А. Г. Мустафин	1159
с производными урацила в водных растворах Ю. С. Зимин, Г. Г. Кутлугильдина, З. Ф. Рамазанова, А. Г. Мустафин ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ	1159

Изучение эффекта допирования медью и серебром кластера $Au_{20}(SR)_{16}$	
в активации СО и О ₂ на основе данных DFT	
П. С. Бандурист, Д. А. Пичугина, Н. Е. Кузьменко	1165
Кластерная адсорбция L-гистидина на углеродных нанотрубках	
в водных растворах при различных температурах	
Д. Т. Ле, Е. В. Бутырская, Т. В. Елисеева	1170

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

=

Сорбция никотиновой и изоникотиновой кислот Ni(II)-содержащим сульфокатионитом КУ-2-8	1176
I. Н. Альтшулер, В. Н. Некрасов, О. I. Альтшулер Сорбция ионов свинца на композитах на основе цеолитоподобных	11/6
имидазолатных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 и альгината кальция Г. С. Дейко, Л. А. Кравцов, Н. А. Давшан, В. И. Исаева, Л. М. Кустов	1180
Физико-химические закономерности сорбции ионов марганца(II) яблочным пектином, модифицированным органическими фармакофорами	
Р. Х. Мударисова, А. Ф. Сагитова, О. С. Куковинец	1188
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Сопоставление двух вариантов карт разделения в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии	1105
В. И. Деинека, Е. Ю. Олеиниц, И. П. Блинова, Л. А. Деинека	1195
Оптимизация хроматографического разделения антибактериальных пептидов Galleria mellonella	
К. Е. Полунин, О. С. Федоткина, И. А. Полунина, А. К. Буряк	1201
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Разработка прототипа диффузионного генератора радионуклида ²¹² Рb	
на основе эманирования 220 Rn из ионообменной 228 Th-содержащей смолы	
А. А. Артюхов, П. Н. Ивлиев, К. В. Коков, Я. М. Кравец, Г. М. Кузнецова, В. В. Лебедев, К. А. Маковеева, В. Я. Панченко, Д. Ю. Чувилин	1211
Эффект самопоглощения в полимерных пленках, допированных β-дикетонатами дифторида бора	
А. А. Хребтов, Е. В. Федоренко, В. А. Реутов, А. Г. Мирочник, Л. А. Лим	1217
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Применение хлорида <i>N</i> -бензилхинолиния для разделения азеотропной системы метанол—бензол	
А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин, А. А. Таразанов, С. О. Шорникова	1222

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 620.193.8

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА БИОКОРРОЗИИ ДЮРАЛЮМИНИЯ Д16Т МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ ГРИБАМИ

© 2022 г. Д. В. Белов^{а,*}, С. Н. Беляев^а, Г. А. Геворгян^b, М. В. Максимов^b

^аФедеральное государственное бюджетное научное учреждение, Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, 603950, Россия ^bАкционерное общество, Центральный научно-исследовательский институт "Буревестник", Нижний Новгород, 603950, Россия *e-mail: belov.denbel2013@yandex.ru; bdv@ipfran.ru Поступила в редакцию 27.10.2021 г. После доработки 27.10.2021 г. Принята к публикации 21.12.2021 г.

Проведено экспериментальное исследование биокоррозии дюралюминия марки Д16Т. Предложен механизм биокоррозии, согласно которому инициаторами коррозионных повреждений сплава Д16Т являются активные формы кислорода, продуцируемые микроскопическими грибами. Высказано предположение об участии в биокоррозии сплава Д16Т пероксида водорода, образующегося как в процессе жизнедеятельности микромицетов, так и при активации кислорода нульвалентным алюминием (ZVAI). Сделано заключение о механизмах межкристаллитной, питтинговой и язвенной коррозии дюралюминия, возникающих в результате взаимодействия металла с микромицетами.

Ключевые слова: биокоррозия, микологическая коррозия, дюралюминий, Д16Т, нульвалентный алюминий, ZVAl, микромицеты, плесневые грибы, активные формы кислорода, АФК, супероксидный анион-радикал, пероксид водорода, межкристаллитная коррозия, питтинговая коррозия, язвенная коррозия

DOI: 10.31857/S0044453722080052

введение

Микробиологической коррозией (биокоррозией) металлов принято называть биоповреждения и биоразрушения металлов. Наиболее активными биологическими агентами, повсеместно распространенными в окружающей среде, являются плесневые грибы (микромицеты или микроскопические грибы). Они широко распространены в почве, воде и воздухе, зачастую преобладают над другими микроорганизмами, и имеют наибольший потенциал воздействия практически на все объекты инфраструктуры, производственной и хозяйственной деятельности человека. Микромицеты являются активными агентами, инициирующими микробиологическую коррозию многих металлов и сплавов.

К настоящему времени сложилось убеждение, что биокоррозия металлов в условиях воздействия мицелиальных грибов возникает при воздействии агрессивных сред, формирующихся в результате их жизнедеятельности. Однако в большинстве случаев она сопровождается непосредственным участием микромицетов в разрушении поверхности металлов. Видовое многообразие микроскопических грибов, их высокая приспособляемость к условиям обитания, мошный ферментативный аппарат приводят к существенным объемам поврежденных ими металлических материалов. Биокоррозия металлов микромицетами особенно характерна для атмосферных и почвенных условий, например, для хорошо вентилируемых мест с благоприятными температурно-влажностными характеристиками, наличием на поверхности металла загрязнений [1]. В связи с этим изучение проблемы микробиологической коррозии металлов имеет огромное значение для разработки способов повышения долговечности металлических материалов, изделий и конструкций на их основе.

Алюминий является одним из самых широко применяемых металлов. Алюминий и его сплавы находят применение в качестве основного конструкционного материала для изготовления оборудования пищевой промышленности, самолетов и космических аппаратов [2, 3].

Марка	M	acco	эвая дол:	я химич	еских эл	еме	ентов	3, %
сплара								-
по ГОСТ	Si	Fe	Cu	Mn	Μσ	Cr	Zn	Ti
4784-2019	51		10	Cu	WIII	IVIg	CI	211
П16Т	0.5	0.5	20 10	0 2 0 0	12 10	0.1	0.25	0.15
дюг	0.5	0.5	5.8-4.9	0.3-0.9	1.2-1.8	0.1	0.23	0.15

Таблица 1. Химический номинальный состав сплава в состоянии поставки

К настоящему времени механизм биокоррозии металлов под воздействием микроскопических грибов изучен недостаточно полно, а существующие способы защиты от нее малоэффективны [4]. В частности, биокоррозия алюминия и сплавов на его основе до сих пор остается малоизученным вопросом и вызывает много споров в научном мире.

Целью работы является определение основного биологического фактора, инициирующего биокоррозию дюралюминия; оценка биологического воздействия ассоциации микроскопических грибов на дюралюминий в течение длительного времени для дальнейшей разработки научно-обоснованных и эффективных методов защиты алюминия и его сплавов от биокоррозии микромицетами.

Объектом исследования послужил сплав алюминия Д16Т после закалки и естественного старения, широко применяющийся для изготовления оборудования топливных систем самолетов, в пищевой промышленности. В табл. 1 приведен химический состав сплава в состоянии поставки.

С помощью сканирующего электронного микроскопа нами изучены стадии инициирования и развития биокоррозии дюралюминия в условиях воздействия консорциума плесневых грибов. Изучен фазовый состав продуктов коррозии Д16Т.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ

С термодинамической точки зрения алюминий является активным металлом, что определяется отрицательным значением его равновесных электродных потенциалов (-1.662 B, Al $-3\bar{e} =$ = Al³⁺; -2.35 B, Al + 4OH⁻ $-3\bar{e} =$ [Al(OH)₄]⁻) [5].

Строение реальной поверхности алюминия. На воздухе чистый алюминий быстро покрывается прочной оксидной пленкой толщиной 5–10 нм, защищающей от дальнейшего окисления [6]. В этом процессе определяющую роль оказывают вода и кислород, специфически адсорбирующиеся на поверхности металла. Высокая коррозионная стойкость алюминия в воде обусловлена многослойной пассивной оксидной пленкой. В естественных условиях при температуре 20–90°С она состоит из трех слоев: непосредственно на поверхности алюминия – аморфный оксид или гидроксид толщиной в несколько нм; далее - слой псевдобемита Al₂O₃·1.3H₂O и поверх него слой байерита Al₂O₃·3H₂O, толщиной несколько микрон [7]. По другим данным защитная пленка представляет собой прилегающий к металлической поверхности тонкий барьерный слой моногидратного орторомбического бемита γ-AlO(OH) и более толстый наружный слой кристаллического оксида, состоящий из байерита или гидраргиллита Al₂O₃·3H₂O [8–10]. Другие авторы отмечают, что при обычных условиях на поверхности алюминия формируется защитный рентгеноаморфный оксидный слой толщиной 4–10 нм, в состав которого могут входить байерит Al(OH)₃ и бемит AlO(OH) [11-13].

Взаимодействия, реализуемые на межфазной границе "защитный пассивный слой алюминия – ассоциация микромицетов". Определяющее влияние на биокоррозию алюминия и его сплавов оказывают состав и состояние пассивирующего слоя на его поверхности [14–16]. Он образуется в результате окисления поверхностного слоя чистого металла молекулами кислорода воздуха и воды, достигает толщины, обеспечивающей его газонепроницаемость, и предохраняет металл от дальнейшего окисления [17].

Начальный этап микологической коррозии металла характеризуется развитием колоний микромицетов: некоторый период времени (3-5 сут) происходит их адаптация, рост и развитие, затем появляются и локально накапливаются экзометаболиты, инициирующие первичные процессы разрушения поверхности металла. С появления экзометаболитов или, так называемого, экссудата в виде прозрачной подвижной жидкости с торцов и на боковых поверхностях образцов начинается биокоррозия. При локальном концентрировании экзометаболитов происходит их химическое взаимодействие с компонентами пассивной защитной пленки металла. Это возможно только при участии воды, пленка которой может возникать на поверхности металла вследствие капиллярной конденсации. Этому будет способствовать и закрепившийся на поверхности металла мицелий микроскопических грибов. Ввиду энергетической неоднородности поверхности металла различные ее участки будут взаимодействовать с живыми клетками и электролитами с разной интенсивностью [18]. Это приводит к неравномерному формированию коррозионных очагов. Далее включаются электрохимические процессы на поверхности металла, возникает катодная и анодная деполяризации. При разрыхлении поверхностных структур, защищающих ос-

1077

новной металл, происходят внедрение гиф и конидий микроскопических грибов вглубь металла и взаимодействие его с компонентами коррозионно-активной среды.

Механизм растворения алюминия в щелочных средах. Металлический алюминий является реакционно-способным металлом и активно реагирует с различными окислителями, например с O_2 и H_2O . Продуктами реакции алюминия с водой являются водород и твердые продукты окисления, образующиеся по схемам:

$$2AI + 3H_2O = AI_2O_3 + 3H_2 + 407.7$$
 кДж/моль, (1)

$$2AI + 4H_2O = 2AIO(OH) + 3H_2 + +415.24 кДж/моль,$$
 (2)

$$2AI + 6H_2O = 2AI(OH)_3 + 3H_2 +$$

+ 427.98 кДж/моль. (3)

Подробное изучение механизма окисления алюминия проводилось рядом авторов в работах [16, 19-22]. Электрохимическое растворение алюминия по мнению авторов работ [23, 24] включает как минимум два сопряженных процесса - образование защитной пассивной оксидной пленки (Al + $3OH^{-} - 3e = AlO(OH) + H_2O$) и ее химическое растворение с образованием растворимых алюминатов (AlO(OH) + H_2O + OH^- = = [Al(OH)₄]⁻). Авторы [25] считают, что в растворах с pH < 12 скорость образования пассивной пленки выше скорости ее растворения, поэтому скорость коррозии алюминия контролируется стадией удаления с поверхности металла пленок гидроксида, растворение которого определяется диффузией ионов [Al(OH)₄]⁻ и OH⁻. Авторы работы [26] указывают, что коррозия чистого алюминия в щелочном растворе может быть объяснена работой короткозамкнутой коррозионной ячейкой и включает стадии образования и растворения пленки естественного оксида с одновременным восстановлением молекул воды.

В брутто-процессе биокоррозии алюминия мы предлагаем условно выделить несколько стадий [27–29].

Стадия индукции биокоррозии алюминия, в процессе которой происходит гидролиз защитной пассивной пленки, приводящий к нарушению ее сплошности и увеличению проницаемости для молекул воды. Это становится возможным из-за наличия в пассивной пленке алюминия структурных сквозных дефектов, непроницаемых для кислорода воздуха, но раскрывающихся при контакте с жидкой водой, например за счет эффекта Ребиндера. Другой возможной причиной разрушения защитной пленки является ее химическое растворение, которое будет происходить локально в ее наиболее дефектных местах. Этому способствует образование микромицетами жидкого экссудата с основными свойствами. При pH > 7 растворение оксидных соединений алюминия происходит в основном с образованием ионов [Al(OH)₄]⁻ [30, 31] и включает в себя гидратацию оксида и растворение образовавшегося гидроксида алюминия по схемам:

$$Al_2O_3 + H_2O = 2AlO(OH), \qquad (4)$$

$$AIO(OH) + H_2O + OH^- = [Al(OH)_4]^-,$$
 (5)

или

$$Al_2O_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3,$$
 (4*)

$$Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH)_4]^-.$$
 (5*)

Согласно работе [32], при контакте гидроксида алюминия с металлическим алюминием может происходить, так называемый, "регидролиз" гидроксида алюминия, приводящий к образованию водорода и оксида алюминия по реакции

$$2AI(OH)_3 + 2AI = 2AI_2O_3 + 3H_2.$$
 (6)

Образовавшийся оксид алюминия значительно менее проницаем для молекул воды, чем гидроксид алюминия. Раскрывшиеся при контакте с водой дефекты закрываются вновь сформировавшимся оксидом, а для образования новых дефектов необходимо время (время гидратации и последующего локального растворения покрытия). При накоплении значительного количества гидроксид-ионов, образующихся за счет взаимодействия АФК с водой, вновь наблюдается растворение гидроксида алюминия по реакции (5*).

На стадии индукции [19–22] происходит разрушение структурных мостиков Al–O–Al с образованием связей Al–OH; одновременно нарастает pH экссудата, образуемого микромицетами, значение которого может доходить до 11. При толщине пассивной пленки алюминия, составляющей 2–4 нм [17], над поверхностью чистого металла может быть расположено 5–10 слоев оксида алюминия. Поверхностный рельеф и строение пассивной пленки должны в значительной мере передавать их поверхности металла, находящейся под ними. По всей видимости, наиболее дефектной структурой будет обладать пассивная пленка, локализованная над аморфными спайками на границах кристаллических зерен [27].

Гидроксильные группы способны диффундировать от поверхности раздела "экссудат—пассивная пленка" к поверхности раздела "пассивная пленка—алюминий", образуя в объеме структурные гидроксиды. В работе [22] предполагается, что диффузия ОН-групп существенно ускоряется с увеличением количества дефектов в оксиде алюминия. Когда ОН-группы достигают металлического алюминия, происходит "регидролиз" гидроксида алюминия по реакции (6). Образовавшийся оксид алюминия будет увеличивать толщину пассивной пленки и может вновь гидролизоваться. Интенсификации процесса будет способствовать разрушение оксидного покрытия.

В экспериментах нами замечено образование водорода и насыщение им капель жидкого экссудата, прилегающего к поверхностям образцов (1)-(3). Если скорость образования водорода больше скорости его диффузии, образующийся водород, накапливаясь под оксидным покрытием, может приводить к его разрушению [16]. Оксидное покрытие является существенным препятствием для образующегося водорода, поскольку коэффициент диффузии водорода в оксиде составляет 10⁻¹³-10⁻¹⁴ см²/с [33, 34]. В свою очередь, эффективный коэффициент диффузии OH--групп в оксиде значительно меньше и составляет ~10⁻¹⁷ см²/с [22]. Условное окончание периода индукции связано с тем, что гидролизированная пассивная пленка локально растворяется в наиболее дефектных местах, что приводит к интенсификации биокоррозии.

Стадия интенсивной биокоррозии алюминия. По мере протекания процесса окисления точечные сквозные дефекты увеличиваются, возрастает их количество на единицу поверхности. Образовавшийся гидроксид алюминия закрывает большую часть поверхности алюминия. В процессе окисления алюминия в зонах сквозных дефектов образуются мицеллы гидроксида алюминия, не препятствующие переносу воды к окисляющемуся металлу, заполняющие объем дефекта и со временем выходящие на поверхность алюминия. Далее это приводит к образованию водонасыщенного геля, обволакивающего корродирующий участок поверхности образца металла.

Перенос гидроксида алюминия осуществляется главным образом ионами $[Al(OH)_4]^-$, так как при pH > 7 растворенный гидроксид алюминия в основном представлен этими ионами [29]. Такой массоперенос будет препятствовать быстрому накоплению твердых продуктов коррозии на поверхности алюминия и способствовать увеличению скорости биокоррозии. Со временем происходит преобразование гелеобразного гидроксида алюминия, обволакивающего поверхность металла, в кристаллический.

С течением времени гель теряет молекулы избыточной воды, структурируется, уплотняется, т.е. стареет, и теряет способность пропускать воду к поверхности окисляемого металла [19]. Уменьшение водопроницаемости происходит за счет увеличения объема продуктов коррозии при недостатке гидроксид-ионов, и за счет структурирования свежеобразовавшегося гидроксида. Эти процессы можно представить схемой: мицеллы – водонасыщенный гель – структурированный гидрогель → кристаллические продукты коррозии. С этого момента наблюдается замедление общей скорости биокоррозии алюминия. Стадия интенсивного окисления переходит в стадию затухания процесса.

Изменение рН экссудата в процессе биокоррозии алюминия. Нами замечено, что в изучаемой системе значение рН экссудата, образующегося на межфазной границе "металл-консорциум микромицетов", может как увеличиваться, так и падать. Известно [35], что в процессе гидратации оксида алюминия, формирующего поверхностную пассивную пленку, образуются гидроксидионы, которые различным образом связаны с поверхностью металла. Формирование поверхностного заряда контролируется адсорбцией протонов и гидроксид-ионов активными центрами поверхности. Поверхность гидроксида алюминия является амфотерной и в зависимости от pH срелы может выступать в качестве кислоты или основания Бренстеда. Как известно, при значении рН, меньшем значения, соответствующего точке нулевого заряда (ТНЗ), поверхность заряжается положительно, при большем значении рН – отрицательно. В зависимости от типа оксида алюминия значение TH3 может изменяться от ~7 до ~10 [35]. Уменьшение рН экссудата на стадии интенсивной биокоррозии алюминия связано с растворением гидроксида алюминия по реакции (5*), а возрастание pH - c объединением $Al(OH)_3$ в цепочки [29], сопровождающимся потерей ионов ОН- по реакции

$$[Al(OH)_4]^- = Al(OH)_3 + OH^-.$$
 (7)

Процессы (5*) и (7) конкурируют между собой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовался консорциум природных штаммов микроскопических грибов, споры которых были выделены из воздуха производственных помещений. Поверхность плотной питательной среды Чапека-Докса, разлитая в чашки Петри, естественным образом инокулировалась спорами микромицетов: чашки Петри с питательной средой в открытом виде находились в рабочих зонах производственных помещений в течение нескольких часов, после чего помещались в термостат для развития газона микромицетов. Далее на газон консорциума микромицетов помещали подготовленные металлические образцы. Опыт длился 10 месяцев при температуре $(27 \pm 2)^{\circ}$ С в биологическом термостате. Сравнение проводили с контрольными образцами. Методика эксперимента подробно описана в работе [36].

Идентификацию микромицетов с поверхности металлических образцов проводили на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители [37, 38].

Результаты исследований показали, что микобиота алюминиевых сплавов представлена в основном следующими родами микромицетов: *Alternata*, *Aspergillus*, *Mucor* и *Penicillium*.

Подготовка образцов и оценка биокоррозионных повреждений. Образцы металлов в виде пластин 30 × 20 × 15 мм или 20 × 20 × 15 предварительно шлифовали до получения гладкой поверхности и полировали до зеркального блеска. После этого их промывали водой, обезжиривали поверхность тетрахлорметаном, затем этиловым спиртом и высушивали.

Продукты коррозии удаляли механическим путем щеткой с полимерным ворсом. Прочно сцепленные с поверхностью удаляли ультразвуковой очисткой с использованием ультразвука частотой 20–30 кГц. В качестве среды использовали дистиллированную воду с температурой $(20 \pm 2)^{\circ}$ С. После этого для выявления наиболее сильных биоповреждений образцы анализировали визуально. Для полного удаления продуктов коррозии и выявления микроструктуры образцы травили в растворе Келлера следующего состава: HF (48%) 1.0 мл; HCl ($\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$) 1.5 мл; HNO₃ ($\rho = 1.42 \text{ г/см}^3$) 2.5 мл; H₂O 95.0 мл.

Макроскопическое изучение поверхности образцов проводили с помощью светового микроскопа МБС-2, фотографии фиксировали на фотоаппарате Canon G15. Микроструктурные исследования в поперечном сечении прокорродировавших образцов проводили на оптическом микроскопе МТ 753F. Анализ тонкой структуры прокорродировавших образцов анализировали на сканирующем электронном микроскопе VE-GA 3 XMH производства компании TESCAN с катодом из гексаборида лантана LaB₆. Качественный и полуколичественный анализ химических элементов, присутствующих в составе продуктов коррозии после экспозиции образцов на газоне консорциума микромицетов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS-анализ). Для проведения EDS-анализа использовали энергодисперсионный спектрометр на основе полупроводникового кремний-дрейфового детектора с безазотным охлаждением, установленный на колонну растрового электронного микроскопа с диапазоном детектируемых элементов от Be(4) до Pu(94).

Рентгенофазовый анализ продуктов биокоррозии образцов проводили стандартным методом на дифрактометре "Дрон-3M" с применением монохроматизированного CuK_{α} -излучения в геометрии по Бреггу–Брентано. Идентификацию

кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На наш взгляд, интерфейс "металл—микромицеты" следует рассматривать как совокупность физико-химических, химических и биохимических процессов, протекающих на границах раздела поверхностных кислородных соединений алюминия, образующих его защитную пассивную пленку, и водного раствора экссудата, формирующегося в процессе жизнедеятельности клеток микроскопических грибов, с участием компонентов окружающей среды — кислорода и воды (рис. 1).

На границе раздела "алюминий—экссудат" протекают разнообразные процессы: кислотноосновное взаимодействие, окислительно-восстановительные реакции, комплексообразование, а также адсорбция, хемосорбция и др. Первичным этапом механизма биокоррозии алюминия является закрепление гиф микромицетов на определенных участках поверхности алюминия. Затем гифы и конидии микромицетов способны внедряться в рыхлые поверхностные слои металла. В этих местах впоследствии обнаруживаются питтинги и язвы (рис. 2).

Воздействие на поверхность металлов продуктов метаболизма микромицетов, в частности АФК, следует считать вторичным этапом. Очевидно, что на поверхности металла, не загрязненного веществами органического происхождения и не имеющего контакта с защитными органическими материалами, например, промышленными смазками, полимерными пленками, красками, плесневые грибы развиваться не смогут. В реальных промышленных или производственных условиях биокоррозия металлов под действием микромицетов носит вторичный характер. Сначала плесневым грибам необходимо колонизировать органический субстрат, контактирующий с металлом, после чего мицелий, распространяясь вглубь материала, достигнет металла и инициирует его коррозию.

Используя для культивирования микромицетов искусственно приготовленные питательные среды, мы моделировали условия, близкие к реальным условиям эксплуатации металлов и сплавов.

Основываясь на визуальных наблюдениях и микроскопии, мы проведли оценку коррозионных повреждений с подробным анализом стадий процесса (внешнего вида образцов на всех этапах биокоррозии, площади и глубины коррозионных повреждений): А — появление экссудата в виде прозрачной жидкости с торцов и на боковых поверхностях образцов; обрастание поверхности



Рис. 1. Образцы на плотной питательной среде с развивающимися колониями микроскопических грибов: на третьи (а), на седьмые сутки экспозиции (б) (стрелками указаны места образования экссудат).



Рис. 2. Поверхность образца после экспозиции с микромицетами в течение 60 суток.

образцов мицелием; Б — превращение прозрачного экссудата в подвижный гель, легко удаляемый с поверхности металла; В — превращение геля в студень; Г — старение и кристаллизация студня с образованием продуктов коррозии; Д — образование твердых кристаллических продуктов коррозии, прочно сцепленных с поверхностью образца. В случае моделирования электрохимической коррозии алюминия аналогичной последовательности процессов не наблюдается.

Начальной стадией биокоррозии (стадия А) является локальное появление на поверхности газона консорциума микромицетов, соприкасающегося с металлом, экссудата в виде прозрачной легко подвижной жидкости с pH 8–9 (рис. 3). Капли экссудата, примыкающие к поверхности образцов, содержат небольшие пузырьки газа. Образование экссудата было замечено также при изучении биокоррозии алюминия в условиях воздействия на него индивидуальных штаммов мик-



Рис. 3. Капли экссудата, примыкающие к поверхности образца.

ромицетов. Сходства прослеживаются также в стадийности процесса и общих наблюдениях.

На некоторых участках поверхности в течение двух-трех суток с начала эксперимента консистенция экссудата становится гелеобразной (стадия Б) (рис. 4). Прозрачный гель со временем превращается в студень (стадия В), подвергается старению и происходят его структурные изменения: уплотнение, помутнение (стадия Г) и кристаллизация (стадия Д), а значение рН смещается к нейтральному.

Изучение морфологии микроструктуры образцов показало, что мицелий микромицетов закрепляется на поверхности образцов и далее проникает сквозь защитную пленку вглубь металла (рис. 5).

Механизм биокоррозии. В своих предыдущих работах мы отмечали многофакторность биокоррозии алюминия [39-42] и пришли к выводу, что биокоррозия аюминия - это комплексное явление, включающее в себя как минимум три процесса: 1) взаимодействие компонентов защитной пассивной пленки и металлоостова с активными формами кислорода, выделяющимися в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов; 2) электрохимическая коррозия сплава за счет работы короткозамкнутых гальванических элементов; 3) восстановительная активация кислорода с участием нульвалентного алюминия ZVAl с образованием пероксида водорода, участвующего в прямом разрушении металла и в каскаде реакций АФК, а также гетерогенное разложение пероксида водорода по механизму, схожему с реакцией Фентона.



Рис. 4. Полупрозрачный гель на местах образования экссудата.

Производство АФК, включая супероксидный анион-радикал ($O_2^{\bullet-}$), пероксид водорода (H_2O_2) и гидроксильные радикалы (HO^{\bullet}), — характерное явление для всех живых организмов, в том числе плесневых грибов. АФК выполняют различные роли в клеточной защите и в передаче сигналов, контролирующих дифференцировку, развитие и патогенез клеток микромицетов [43].

Такие интенсивные коррозионные повреждения поверхности алюминия, которые зафиксированы нами в экспериментах с микроскопическими грибами и в моделях, имитирующих воздействие на металл активных форм кислорода, позволяют предположить, что основными коррозионно-активными агентами являются, прежде всего, OH^- и H_2O_2 , поэтому необходимо понять, что является их источником. Можно предположить, что источником ОН-ионов служит каскад восстановительных реакций с участием молекул воды, протекающих по электрохимическому механизму на микрокатодных участках поверхности корродирующего сплава алюминия, в то время как на микроанодных участках происходит его окислительное растворение. При реализации только электрохимического механизма коррозии становится сложным объяснить непрерывное накопление гидроксид-ионов на начальных этапах биокоррозии. В этот период явных коррозионных повреждений не наблюдается, однако капли экссудата, находящиеся в непосредственном контакте с поверхностями образцов, растут в объеме и вместе с этим увеличивается их значение рН (до 10-11). При воздействии микроскопических грибов OH⁻-ионы постоянно накапливаются в жидком экссудате в местах непосредственного



Рис. 5. Микрофотографии поверхности образцов с нитями мицелия микромицетов (гифы показаны стрелками).

контакта с металлом, что возможно только в результате протекания дыхательных и обменных процессов у микроскопических грибов с участием кислорода и воды.

Взаимодействие алюминия с АФК, продуцируемыми микромицетами. Если предположить, что за счет локального увеличения pH произошло растворение защитной пассивной пленки с обнажением его чистой поверхности, то в этом случае произойдет быстрое взаимодействие алюминия с АФК, продуцируемыми клетками микромицетов. Например, становится возможным взаимодействие алюминия с супероксидным анион-радикалом, выделяющимся в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, что можно представить схемой:

$$Al^{\circ} + O_2^{-\bullet} = [Al^{\circ} \cdots O_2^{-\bullet}]_{ads} = [Al^+(O_2^-)]^-.$$
 (8)

Образовавшийся поверхностный адсорбционный комплекс подвергается гидролизу с образованием ОН[–] и Al(OH)₃ по реакциям:

$$[Al^{+}(O_{2}^{-})]^{-} + H_{2}O = [AlO(OH)] + OH^{-}, \qquad (9)$$

$$[AlO(OH)] + H_2O = Al(OH)_3.$$
(10)

После растворения защитной пленки алюминия с образованием тетрагидроксоалюминатионов они диффундируют в объем капли жидкого экссудата, где в непосредственной близости к мицелию микромицетов возможны его дальнейшие превращения.

Гидроксидные ионы и молекулы воды способны проникать и двигаться в пленках поверхностных кислородных соединений алюминия [44]. Исследования [45, 46] показали существенное влияние на скорость растворения алюминия в щелочной среде диффузионного фактора - доставки ионов ОН- к корродирующему металлу. Мы полагаем, что развитие точечной (питтинговой) коррозии алюминия в водной среде с pH > 7 инициируется за счет локального обогащения поверхности гидроксид-ионами. Зарождение и развитие питтинга на поверхности алюминия протекает, прежде всего, в дефектах пассивной оксидной пленки вследствие вытеснения кислородсодержащих соединений алюминия агрессивными анионами ОН- с последующим взаимодействием металла с

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022



Рис. 6. Внешний вид образцов с продуктами коррозии: спустя 3 месяца с начала эксперимента (а); 6 мес (б); 9 мес (в).

АФК. Возможна адсорбция/хемосорбция супероксидного анион-радикала на дырочных центрах компонентов пассивной пленки алюминия. Доказана способность поверхности бемита γ-AlO(OH) стабилизировать АФК [47]. Показано, что супероксидный анион-радикал O₂^{-•} стабилизируется на без-

дефектной поверхности бемита, затем с участием воды происходит образование поверхностного гид-

ропероксидного радикала HO₂ в соответствии с реакциями:

$$O_2^{\bullet} + (H_2O) - AlO(OH) =$$

= $HO_2^{\bullet} + (^{-}HO) - AlO(OH),$ (11)

или

$$O_2^{-\bullet} + (H_2O) - AlO(OH) =$$

= (*-O-O)-AlO(OH) + H_2O. (12)

$$(^{\bullet}O-O)-AlO(OH) + H_2O =$$
 (12)

$$= (HO-O) - AlO(OH) + OH^{-}.$$

О роли пероксида водорода. В процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, а также в условиях окислительного стресса клеток микромицетов, в среде может метаболически накапливаться значительное количество эндогенного пероксида водорода. В этом случае должно быть реализовано его взаимодействие с алюминием по типу реакции Фентона. Посредством переноса электронов от Al° к H₂O₂ будет инициировано об-

разование гидроксильных радикалов (HO[•]). Наши наблюдения подтверждают, что разложение пероксида водорода начинается спустя некоторое время, в течение которого слой естественного оксида растворяется. Таким образом, пероксид водорода в рассматриваемых условиях является промежуточным продуктом реакций активации кислорода и подвергается гетерогенному разложению, электрохимическому превращению (сопряженные реакции окисления и восстановления), либо ферментативному распаду. В щелочной среде H_2O_2 превращается в HO_2^- и затем восстанавливается до OH^- :

$$Al^{\circ} + 4OH^{-} - 3e = [Al(OH)_{4}]^{-}, \quad E^{\circ} = -2.35 \text{ B}, (14)$$

$$H_2O_2 + 2e = 2OH^-, \quad E^\circ = 0.88 \text{ B},$$
 (15)

$$2AI^{\circ} + 2OH^{-} + 3H_2O_2 = 2[AI(OH)_4]^{-}.$$
 (16)

Поверхностный заряд защитной оксидной пленки алюминия играет важную роль при ее взаимодействии с заряженными частицами. Как мы полагаем, поверхность алюминия в водном растворе, содержащем гидроксид-ионы, заряжена отрицательно. Это способствует адсорбции молекул — акцепторов электронов, в том числе молекул кислорода, на поверхности пассивной пленки алюминия, которые на ней быстро восстанавливаются.

В настоящее время во многих литературных источниках [48-53] сообщается, что в водном растворе возможна генерация изомерных форм молекулы НООН, в частности, молекулы оксиводы [H₂O⁺O⁻] в виде цвиттер-иона. Последняя гетеролитически диссоциирует с высвобождением молекулы воды и атома синглетного кислорода $O([\uparrow\downarrow][\uparrow][\downarrow])$ или ¹D-оксена $O[\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow]$, которые проявляют высокие окислительные свойства и опосредуют разложение самого пероксида водорода. Мы не исключаем возможности образования подобных высокореакционных молекул в изучаемой нами системе. По всей видимости, образование оксиводы и синглетного кислорода можно постулировать в общей схеме взаимодействий "алюминий – АФК".

Финишные этапы биокоррозии. Процесс биокоррозии заканчивается при истощении питательной среды и прекращении жизнедеятельности микромицетов. В наших экспериментах спустя 10 месяцев экспозиции наблюдалось полное



Рис. 7. Внешний вид образцов без продуктов коррозии на заключительных этапах эксперимента (9 мес). Показана поверхность, находившаяся на газоне консорциума микромицетов.



Рис. 8. Внешний вид поверхности образца после экспозиции с микромицетами: с продуктами коррозии (а), без продуктов коррозии (б).



Рис. 9. Макроструктура поверхности образца после механического удаления продуктов коррозии.

истощение питательной среды. Продукты биокоррозии алюминия последовательно превращались из геля в разноцветные кристаллические образования неправильной формы (рис. 6). Поверхность образцов, которая находилась в непосредственном контакте с газоном микромицетов, полностью подверглась разрушению (рис. 7).

Коррозионные разрушения развиваются по механизму питтинговой коррозии, переходящей в язвенную, и локализуются в местах контакта алюминия с экссудатом, продуцируемым микроскопическими грибами. После 10 месяцев экспозиции вся поверхность образцов, находящаяся в тесном контакте с мицелием консорциума микроскопических грибов, была подвергнута коррозионным поражениям. Характерными признаками финальной стадии биокоррозии сплавов алюминия являются глубокие язвы и каверны различной формы, заполненные продуктами коррозии (рис. 8, 9).



Рис. 10. Продукты коррозии меди на поверхности образца (стрелками показана локализация продуктов коррозии меди).

Преимущественно образуются продукты коррозии белого и коричневого цвета в виде скоплений неправильной формы, однако наблюдается незначительное количество продуктов коррозии светло-голубого оттенка, характерных для соединений меди (рис. 10).

На рис. 11 приведено изображение образца с продуктами коррозии. Как видно, продукты коррозии различаются по цвету и морфологии. Методом рентгенофазового анализа был проанализирован фазовый химический состав продуктов биокоррозии сплава Д16Т, собранных с разных участков поверхности, соприкасающихся с ассоциацией микромицетов [31, 54, 55]. На рис. 12 (а), (б) представлены их дифрактограммы.

В табл. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов коррозии образца Д16Т, которые были собраны с разных участков поверхности (рис. 11). В процессе разрушения материала в условиях воздействия микромицетов в его продуктах коррозии нами были обнаружены некоторые кислородные соединения алюминия: γ -Al(OH)₃, α -AlO(OH), 5Al₂O₃·H₂O [31, 54, 55], меди и магния.

EDS-анализ подтвердил присутствие в продуктах коррозии кислородных соединений алюминия, меди и магния [32, 56]. На рис. 13 приведены результаты EDS-анализа продуктов коррозии образца сплава Д16Т, полученные на разных участках поверхности образца. Помимо кислорода среди неметаллов были зафиксированы фосфор, сера и азот. На наш взгляд, источниками этих неметаллов являются остатки клеток микроскопических грибов и элементы питательной среды.

На начальном этапе наблюдается локальная избирательная коррозия на небольшой площади, которая интенсивно распространяется вглубь металла по границам зерен. Далее локальная коррозия в виде пятен распространяется по поверхности образцов. Наблюдения с помощью электронного микроскопа позволили обнаружить наличие очагов межкристаллитной коррозии (рис. 14). Глубина коррозионных поражений достигает 1.5–2.0 мм. Коррозионноактивная среда, формирующаяся в результате жизнедеятельности микроскопических грибов и содержащая АФК и гидроксид-ионы, поступает вглубь металла и разрушает внешние границы зерен сплава Д16Т. Происходит фрагментарное разрушение зерен. В этом случае материал границы зерен выполняет роль анода по отношению к зернам, богатым медью, которые являются катодными участками.

Наличие в составе продуктов биокоррозии сплава Д16Т соединений меди и магния можно объяснить компонентно-избирательной коррозией сплава и селективным вытравливанием из его структуры алюминия. В поверхностных слоях



Рис. 11. Расположение участков (№ 1, № 2) на поверхности образца с продуктами коррозии, для которых проводился рентгенофазовый анализ.



Рис. 12. Дифрактограммы продуктов коррозии с разных участков поверхности образца: участок поверхности № 1 рис. 11 (а); участок поверхности № 2 рис. 11 (б).

Д16Т происходит более интенсивное разрушение алюминия. Взаимодействие меди и магния с АФК при pH > 7 также термодинамически возможно. Это подтверждается EDS-анализом продуктов коррозии, изученных на поперечном шлифе образца (рис. 15).

Таблица 2. Данные рентгеноструктурного анализа продуктов коррозии алюминия

20, град	<i>d</i> , нм	<i>I</i> , %	Фаза			
	Номер участк (рис.	а поверхност 11) —1	И			
38.58	2.3336	100	Al			
40.2	2.2432	12.35	γ -Al(OH) ₃			
43.54	2.0785	37.18	Al			
44.8	2.0230	58.70	γ -Al(OH) ₃			
50.64	1.8025	16.97	γ -Al(OH) ₃			
65.18	1.4312	15.46	Al			
Номер участка поверхности (рис. 11) –2						
35.22	2.5481	9.16	AlO(OH)			
36.9	2.4358	12.07	γ -Al(OH) ₃			
38.69	2.3278	45.20	$5Al_2O_3 \cdot H_2O$			
40.26	2.2400	9.60	γ -Al(OH) ₃			
44.94	2.0170	100	Al			
50.7	1.8005	15.13	γ -Al(OH) ₃			
65.28	1.4293	51.96	Al			
78.34 1.2205		22.15	Al			

Межкристаллитная коррозия сплава Д16Т связана с разрушением интерметаллидного соединения CuAl₂. Эта фаза выделяется по границам зерен, является малоустойчивой и избирательно разрушается вследствие электрохимической гетерогенности. Из интерметаллидного соединения CuAl₂ алюминий избирательно переходит в раствор, а медь образует конгломераты неправильной формы. Поверхность становится пористой, образуются полости различной конфигурации и глубины (рис. 7, 8, 14).

Классические методы защиты от коррозии, заключающиеся в применении органических ингибиторов или покрытий на основе полимерных материалов, в условиях развития микроскопических грибов становятся малоэффективны. Гораздо чаще специалисты предлагают методы ингибирования, а не борьбы с биокоррозией. Тактика борьбы с биокоррозией металлов при воздействии микромицетов должна учитывать особенности биохимических механизмов функционирования микроорганизмов. В основе жизнедеятельности любой живой системы лежит обмен веществ с окружающей средой, называемый метаболизмом. Метаболизм микроскопических грибов представляет собой сложный комплекс разнообразных биохимических превращений различных соединений, поступающих в организм из внешней среды (субстрата). Кроме того, в процессе жизнедеятельности микроорганизмы выделяют в окружающую среду большое количество разнообразных соединений. являющихся потенциальными коррозионно-активными агентами. Только зная механизмы взаимодействия в системе "микроорганизм-металл", можно создать эффективные способы защиты металлов от биокоррозии.

Мы предполагаем, что образование и выделение во внешнюю среду микромицетами активных форм кислорода — следствие окислительного





	Химическ	кий состав	на участке			Химический состав на участке (б))
Элемент	(a)	поверхност	и, %		Элемент	поверхности, %				
	Спектр1	Спектр2	Спектр3			Спектр	Спектр	Спектр	Спектр	Спектр
Al	25.27	9.97	20.22			1	2	3	4	5
Cu	9.98	65.55	2.22		Al	32.87	0.7	0.54	9.65	9.11
Mg	0.3	0	0		Cu	35.21	89.43	90.57	4.81	3.74
0	53.46	22.56	63.16		Mg	1.35	0	0	1.95	1.85
Р	2.06	0.73	1.29		0	20.82	7.13	6.54	51.24	53.7
S	5.08	1.18	8.82		Р	3.05	0.3	0.26	9.94	9.29
N	3.84	0	4.29		S	0.79	0.87	0.68	0.87	1.0
	Химическ	ий состав	на участке		N	1.98	0.97	0.98	3.84	3.91
Элемент	(a)	поверхност	оверхности, % Химический сос				став на участке (б)			
	Спектр 4 Спектр 5 Спектр 6				Элемент		поверх	ности, %		
Al	26.51	23.54	11.07			Спектр	Спектр	Спектр	Спектр	
Cu	0.95	7.67	63.98			6	7	8	9	
Mg	0.57	0.28	0		Al	67.17	59.18	63.66	2.81	
0	66.18	46.5	55.7		Cu	3.54	4.44	3.86	77.67	
P	0.71	3.54	1.05		Mg	1.3	1.38	1.42	0.92	
S	1.16	13.59	0.89		0	21.67	25.40	22.72	12.24	
N	3.86	4.88	0		Р	2.1	2.85	2.91	2.01	
	1 2100			1	S	0.39	1.0	0.74	0.78	
					N	1 49	2 35	1 00	1 38]

Рис. 13. Результаты EDS-анализа продуктов коррозии на участках (а) и (б) поверхности образца.

стресса микромицетов. Нарушение естественного "редокс-статуса" клеток микроскопических грибов, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью металла, приводит к гиперпродукции активных форм кислорода. Наличие воды способствует превращению АФК в их наиболее стабильные формы, которые либо сами являются инициаторами биокоррозии дюралюминия и его сплавов, либо запускают каскад реакций с участием гидроксидных ионов. На модельных системах показано, что поверхность исследованных образцов сплавов алюминия, контактировавшая с газоном микромицетов, подвергается глобальным разрушениям, что – недопустимо при эксплуатации оборудования или изделия в условиях воздействия микромицетов. Основываясь на подробном изучении механизма возникновения и развития биокоррозии дюралю-



Рис. 14. Микроструктуры разных участков (1–3) шлифа боковой поверхности образца с очагами межкристаллитной коррозии.

миния при воздействии на них микроскопических грибов, необходимо разработать эффективные пути ее ингибирования и методы защиты от биокоррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активные формы кислорода, образующиеся в процессе жизнедеятельности микроскопических грибов, инициируют биокоррозию дюралюминия.

Стадия индукции биокоррозии обусловлена гидролизом защитной пассивной пленки алюминия. На стадии интенсивной биокоррозии образуется гидроксид алюминия в виде водонасыщенного геля. Далее происходит наработка гелевого продукта коррозии и уменьшение его водопроницаемости. Гель подвергается "старению" и последовательно превращается в кристаллические продукты. С течением времени интенсивность биокоррозии затухает.

Показано, что конидии и гифы микроскопических грибов способны механически закрепляться на поверхности металла и проникать в поверхностные слои и далее вглубь металла, вызывая его коррозионные разрушения в виде питтингов и глубоких каверн.

Предположено, что биокоррозия металлов – следствие окислительного стресса микромицетов, осуществляющих в этих условиях гиперпродукцию активных форм кислорода. Образование и выделение во внешнюю среду микромицетами активных форм кислорода служат их защитной стратегией, направленной на разрушение материала. Биокоррозия дюралюминия в условиях воздействия микроскопических грибов, непрерывно продуцирующих активные формы кислорода, носит автокаталитический характер.



Элемент	Химический состав на участке (а) поверхности, %						
	Спектр	Спектр	Спектр	Спектр	Спектр		
	1	2	3	4	5		
Al	34.97	3.31	40.68	17.83	30.61		
Cu	6.16	88.96	2.78	2.82	0.76		
Mg	0.4	0	0.59	0	0.25		
0	52.76	7.51	53.61	73.88	61.97		
Р	0.26	0	0.27	1.76	0.45		
S	0.59	0.25	0.62	1.28	0.71		
N	3.07	0	0	3.87	3.23		

Рис. 15. EDS-анализ продуктов коррозии на участках (а) и (б) поверхности поперечного шлифа образца.

Развитие межкристаллитной и точечной (питтинговой) коррозии дюралюминия под действием микромицетов происходит в местах контакта с экссудатом, который за счет протекания каскада реакций с участием АФК локально обогащается гидроксид-ионами. Зарождение и развитие питтинга на поверхности дюралюминия протекает в дефектах пассивной оксидной пленки вследствие вытеснения кислородсодержащих поверхностных соединений алюминия и их взаимодействия с коррозионно-активными анионами ОН⁻ и АФК. Локальные коррозионные разрушения с течением процесса укрупняются до язв и каверн.

Пероксид водорода, являющийся промежуточным продуктом метаболизма микромицетов, на поверхности алюминия может участвовать в фентоновском процессе или гетерогенно разлагаться, также провоцируя развитие биокоррозии алюминия.

Полученные результаты станут основой для дальнейших исследований в данной области.

ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ

Белов Д.В. — научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы. Беляев С.Н. — проведение экспериментальных исследований, написание литературного обзора и редактирование текста. Геворгян Г.А. — выполнение исследований на электронном микроскопе и выполнение микроструктурного анализа, участие в обсуждении результатов. Максимов М.В. — участие в обсуждении результатов материаловедческой части экспериментов, выполнение макроструктурных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



		Химический состав на участке (б)								
	Элемент	поверхности, %								
		Спектр	Спектр	Спектр	Спектр	Спектр				
		1	2	3	4	5				
	Al	51.35	90.17	29.15	27.50	51.33				
	Cu	6.89	4.24	56.66	1.2	10.23				
	Mg	0.86	1.49	0.43	0.49	0.61				
	0	38.81	4.1	12.94	66.91	36.17				
	Р	0	0	0	0	0				
	S	0.53	0	0.7	0.45	1.67				
	N	1.44	0	0.72	3.46	0				
		Химический состав на участке (б)								
	Элемент	поверхности, %								
		Спектр	Спектр	Спектр	Спектр					
		6	7	8	9					
	Al	26.6	65.18	59.03	48.64					
	Cu	0.93	23.62	11.93	6.32					
	Mg	0.38	0.99	0.89	0.77					
	0	68.42	9.74	25.05	40.93					
	Р	0	0	0	0					
	S	0.33	0.39	0.93	0.54					
	N	3.38	0	1.75	2.64					

Рис. 15. Окончание

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Колесникова Н.Н., Луканина Ю.К., Хватов А.В. // Вестн. Казанского технологического ун-та. 2013. С. 170.
- Bryan J.M. Aluminium and Aluminium Alloys in the Food Industry with Special Reference to Corrosion and its Prevention. Department of Science and Industrial Research. Food Investigation Special Report / London: H. M. Stationery Office. 1948. № 50. P. 153.
- 3. *Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М.* // Авиационные материалы и технологии. 2015. Т. 2. № 35.

C. 76.

https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87

- Nardy K., Johannes A.V. // Multidisciplinary Journal of Microbial Ecology (The ISME Journal). 2015. V. 9. № 3. P. 542. https://doi.org/10.1038/ismej.2014.169
- 5. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
- Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. АН УССР. Институт теоретической физики. Киев: Наукова думка, 1991. 672 с.

- Сокол И.Я., Ульянин Е.А. и др. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. М.: Металлургия, 1989. 400 с.
- Moon S.-M., Pyun S.-I. // Electrochimica Acta. 1999. № 44. P. 2445. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00368-5
- 9. Davis G.D., Moshier W.C., Long G.G., Black D.R. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 11. P. 3194.
- 10. Nguyen L., Hashimoto T., Zakharov D.N. et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. V. 10. № 3. P. 2230. https://doi.org/10.1021/acsami.7b17224
- 11. *Hunter M.S., Fowle P.* Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. № 9. P. 482.
- Gulbransen Earl A., Wysong W.S. // J. Phys. Chem. 1947. V. 51. № 5. P. 1087. https://doi.org/10.1021/j150455a004
- 13. Vargel C. Corrosion of Aluminium. Hardbound, Elsevier, 2004. 700 p.
- Gromov A.A., Il'in A.P., Foerter-Barth U. et al. // Combust., Explosion, and Shock Waves. 2006. V. 42. № 2. P. 177.
- Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Лейпунский И.О. и др. // Химическая физика. 2006. Т. 25. № 10. С. 72.
- 16. *Deng Z.Y., Ferreira J.M.F., Tanaka Y., Ye J.* // J. Amer. Ceramic Soc. 2007. V. 90. № 5. P. 1521. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01546.x
- Fernandez A., Sanchez-Lopez J.C., Caballero A. // J. Microscopy. 1998. V. 191. P. 212. https://doi.org/10.1046./j.1365-2818.1998.00355.x
- Попов Ю.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 5. С. 435.
- Razavi-Tousi S.S., Szpunar J.A. // Electrochimica Acta. 2014. V. 127. P. 95. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.024
- 20. Lozhkomoev A.S., Glazkova E.A., Bakina O.V. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. № 20. https://doi.org/10.1088/0957-4484/2720/205603
- Kanehira S., Kanamori S., Nagashima K. et al. // J. Asian Ceramic Societies. 2013. V. 1. P. 296. https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.08.001
- 22. Bunker B.C., Nelson G.C., Zavadil K.R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 18. № 106. P. 4705–4713. https://doi.org/10.1021/jp013246e
- Фатеев Ю.Ф., Вржосек Г.Г., Антропов Л.И. // Вестн. Киевского политехнического института. Серия: химическое машиностроение и технология. 1979. Вып. 16. С. 60.
- Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф. // Вестн. Казанского технологического ун-та. 2012. Т. 15. № 14. С. 199.
- Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Масник О.Ю., Закиров Р.А. // Там же. 2011. № 6. С. 72.
- Su-II Pyun, Sung-Mo Moon // J. Solid State Electrochemistry. 2000. V. 5. № 4. P. 267. https://doi.org/10.1007/s100080050203
- 27. Шайтура Н.С., Ларичева О.О., Ларичев М.Н. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 9. https://doi.org/10.1134/S0207401X19030087

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

- Nikolaevich L.M., Larichev M.N. Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. W., 2014. P. 163. https://doi.org/10.1002/9783527680696.ch8
- 29. Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Лейпунский И.О., Пшеченков П.А. // Изв. РАН. Энергетика. 2007. № 5. С. 125.
- Zang J., Klasky M., Letellier B.C. // J. Nuclear Materials. 2009. V. 384. № 2. P. 175. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.009
- 31. *Deng Z.-Y., Ferreira J.M.F., Tanaka Y., Ye J.* // J. American Ceramic Society. 2007. V. 90. № 5. P. 1521. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01546.x
- Rosliza R., Izman S. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2011. V. 47. P. 395. https://doi.org/10.1134/S2070205111030129
- 33. Wenhai Song, Jiaju Du, Yongli Xu, Bin Long // J. Nuclear Materials. 1997. V. 246. № 2–3. P. 139. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00146-3
- Ulanovskiy I.B. Hydrogen Diffusion And Porosity Formation In Aluminium / I.B. Ulanovskiy. – M.: Izdatelskiy Dom 'MISIS', 2015. P. 122. ISBN 978-5-87623-939-6.
- 35. Kaspzyk-Hordern B. // Advances in Colloid and Interface Science. 2004. V. 110. № 1–2. P. 19. https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02002
- 36. Belov D.V., Kalinina A.A., Sokolova T.N. et al. // Applied Biochemistry and Microbiology. 2012. V. 48. № 3. P. 270. https://doi.org/10.1134/S0003683812030027
- Коваль Э.З., Сидоренко Л.П. Микодеструкторы промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.
- Ринальди М., Саттон Д., Фотергилл А. Определитель патогенных и условно патогенных грибов. М.: Мир, 2001. 486 с.
- 39. Белов Д.В., Калинина А.А., Карташов В.Р. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 133.
- 40. Белов Д.В., Калинина А.А., Карташов В.Р. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 3. С. 19.
- 41. Белов Д.В., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф. // Там же. 2007. № 9. С. 36.
- 42. Белов Д.В., Беляев С.Н., Максимов М.В., Геворгян Г.А. // Вопросы материаловедения. Т. 107. № 3. С. 163. https://doi.org/10.22349/1994-6716-2021-107-3-163-183
- 43. *Yang S.L., Chung K.R.* // Molecular Plant Pathology. 2012. V. 13. № 8. P. 900. https://doi.org/10.1111/j.1364-3703.2012.00799.x
- 44. Bunker B.C., Nelson G.C., Zavadil K.R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 18. P. 4705. https://doi.org/10.1021/jp013246e
- Belitskus D. // J. Electrochemical Society. 1970. V. 117. P. 1097–1099. https://doi.org/10.1149/1.2407730
- 46. *Heusler K.E., Allgaier W.* // Werkstoffe und Korrosion. 1971. V. 22. № 4. P. 297–302.

- Ribeiro T., Motta A., Marcus P. et al. // J. Inorganic Biochemistry. 2013. V. 128. P. 164. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.07.024
- 48. *Meredith C., Hamilton T.P., Schaefer H.F.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 23. P. 9250. https://doi.org/10.1021/j100202a034
- 49. *Jursic B.S.* // J. Molec. Structure: THEOCHEM. 1997. V. 417. № 1–2. P. 81. https://doi.org/10.1016/s0166-1280(97)00059-6
- 50. *Franz J., Francisco J.S., Peyerimhoff S.D. et al.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 8. Article number 084304. https://doi.org/10.1063/1.3080808
- 51. *Чумаков А.А., Котельников О.А., Слижов Ю.Г., Минакова Т.С.* // Вестн. Южно-Уральского государственного ун-та. Серия Химия. 2018. Т. 10. № 4. С. 44. https://doi.org/10.14529/chem180405

- 52. Чумаков А.А., Котельников О.А., Слижов Ю.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 2. С. 15. https://doi.org/10.6060/tcct.20186102.5623
- 53. Чумаков А.А., Котельников О.А., Слижов Ю.Г., Минакова Т.С. // Там же. 2019. Т. 62. № 4. С. 68. https://doi.org/10.6060/ivkkt201962fp.5771
- Lee S., Shin J.H., Choi M.Y // J. Nanoparticle Research. 2013. V. 15. 1473. https://doi.org/10.1007/s11051-013-1473-0
- 55. Wefers K., Misra C., Bridenbaugh P. Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Laboratories. 1987. 92 P.
- 56. *Ahmed M., Qi Y., Zhang L., Yang Y. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 11. P. 2647. https://doi.org/10.3390/ma13112647

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.193

О ФИЗИЧЕСКОЙ СУЩНОСТИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И ПРИРОДЫ ГРАВИТАЦИИ: ФЕНОМЕНОЛОГИЯ

© 2022 г. С. Ф. Тимашев^{а,*}

 ^аНациональный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия *e-mail: serget@mail.ru Поступила в редакцию 11.01.2022 г. После доработки 11.01.2022 г. Принята к публикации 20.01.2022 г.

Представлена попытка разрешить общие вопросы, поднятые Р. Фейнманом еще в 1964 г., о физической сушности квантовой механики. В основе предложенного феноменологического подхода гипотеза об электромагнитной составляющей физического вакуума (ЕМ-вакууме) как базовой среде расширяющейся Вселенной и связанной с ней абсолютной системе отсчета, а также представление о казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности атомных ядер и электронов как открытых для ЕМ-вакуума систем. Вследствие казимировской поляризации электрон уже не является точечной частицей, а воспринимается как EM-полярон с характерным размером $a_{Ve} = 5.2 \times 10^{-11}$ см. При этом область казимировской поляризации в окрестности протона составляет $a_{Vp} = 2.8 \times 10^{-14}$ см. Именно вследствие "неточечности" вводимых ЕМ-поляронов аппарат квантовой механики построен на основе введения операторов для наблюдаемых характеристик частиц, а не при непосредственном использовании этих характеристик. Установлено, что в рамках вводимых представлений реализуется полное соответствие всех операторов, вводимых в уравнение Дирака для электрона, наблюдаемым характеристикам электрона как волны-частицы. Объяснена сущность феномена квантово-механического туннелирования как явления проницаемости волной-частицей барьера с отталкивательными центрами, феномена "повязанности" ("запутанности") квантовых объектов и феномена гравитации, определяемого перекрыванием областей казимировской поляризации атомных ядер двух макроскопических объектов, отстоящих друг от друга на макроскопических расстояниях. вплоть ло межгалактических.

Ключевые слова: ЕМ-вакуум, казимировская поляризация ЕМ-вакуума в окрестности атомных ядер и электронов, "волна-частица" Дирака–Вильфа, уравнение Дирака, квантово-механическое туннелирование, гравитация, квантовая "повязанность" ("запутанность") состояний частиц

DOI: 10.31857/S0044453722080246

І. ВВЕДЕНИЕ

В рамках современной фундаментальной науки принято, причем вполне аргументированно, считать, что квантовая механика адекватно описывает атомно-молекулярные явления, дает необходимую и достаточную информацию о структуре и свойствах атомов и молекул, о проявлениях квантовых эффектов в конденсированных системах, несмотря на известные вопросы, которые возникают в связи с физической сущностью постулируемого в квантовой механике аппарата. Прежде всего, вопросы относятся к пониманию образа "волны-частицы", к сущности процесса туннельной проницаемости частицей потенциального барьера, к причинам построения аппарата квантовой механики на основе операторов, а не наблюдаемых характеристик объектов, которым операторы ставятся в соответствие. Инициирующим фактором к созданию квантовой механики стала, как хорошо известно, планетарная модель атома. Резерфорд [1] вынужден был предложить планетарную модель на основе результатов экспериментального исследования рассеяния α- и β-частиц в веществе, хорошо понимая, что такой атом не может существовать как устойчивая система из-за постоянного излучения электромагнитных волн электроном, движушимся вокруг ядра по круговой орбите, и неизбежного вследствие этого падения на ядро. Планетарную модель спасли идеи Бора и квантовая механика, созданная на основе соответствующих постулатов. Но все же "детский", по Г.Х. Андерсену, вопрос остается: по каким физическим причинам электрон все же не падает на ядро? Остаются и другие такого же типа вопросы. Как понять туннелирование частицы через "сплошной" энергетический барьер, да еще за мнимое время? Неужели теория должна быть "достаточно безумной", как полагали некоторые классики, чтобы "быть верной"?

Именно со всем комплексом такого типа возникающих вопросов можно связать мысль Абдуса Салама, высказанную им в лекции, прочитанной на Межлунаролном симпозиуме в Триесте по современной физике (июнь 1968 г.): "Похоже на то, что, заключив себя в рамки квантовой теории, мы построили себе дом без дверей и окон и с настолько высокими стенами, что (по выражению Йоста) не очень понятно, дом это или тюрьма" ([2], с. 573). Хорошо известно замечание Ричарда Фейнмана, сделанное при чтении лекций в Корнеллском университете в 1964 г.: "Как мне кажется, я смело могу сказать, что квантовой механики никто не понимает" ([3], с. 117), которое научное сообщество просто приняло к сведению, оставив без последующих комментариев. Последнее вызывает сожаление, тем более, что понимание сущности квантовой механики может пролить свет и на существо смежных проблем.

Проблемы возникают уже при переходе к релятивистским скоростям в квантовой механике. В частности, требуемое соответствие вводимых в квантовой механике операторов наблюдаемым характеристикам объекта отсутствует в уравнении Дирака для одного векторного и одного скалярного оператора [4]. В связи с этим, естественно, возникают вопросы о физическом смысле базовых постулатов физики релятивистских скоростей - специальной теории относительности (СТО), а именно: в силу каких физических причин существует предел скорости материальных объектов, равный скорости с света в вакууме, а также почему возрастает инерционная масса частиц при релятивистских скоростях [5]? Эти вопросы обычно тоже не обсуждаются, и создается впечатление, что для понимания физической сущности природы вводимых постулатов как квантовой механики, так и СТО требуется выход за рамки принятых современной фундаментальной наукой парадигм.

Есть все основания полагать, что в понимании физической сущности квантовой механики лежит ключ и к пониманию природы гравитации, уникальной малости гравитационного взаимодействия по сравнению с другими взаимодействиями — ядерными, сильными и слабыми, электромагнитными. На эту проблему также указывал Р. Фейнман в лекциях в Корнеллском университете в 1964 г., подчеркивая, что "со времени Ньютона и до наших дней никто еще не мог описать механизм, скрытый за законом тяготения ..., окончательная истина никому еще не известна ..., до сих пор у нас нет иной модели для теории гравитации, кроме математической" ([3], с. 34).

Фактически математические образы использует и теория гравитации Эйнштейна – общая теория относительности (ОТО). В соответствии с ОТО, тела притягиваются не потому, что на них действует гравитация как некоторая сила, а вследствие того, что находящиеся в пространстве массы формируют искривленное пространствовремя, и частицы движутся по "геодезическим линиям" – мировым линиям физических тел, обеспечивающим кратчайшие, самые "быстрые" пути. При этом "внутренний механизм" гравитационного взаимодействия, первопричины формирования таких геометрически искривленных путей и особенно причины малости гравитационных сил, которые на 38 порядков величины слабее электромагнитных взаимодействий, остаются неизвестными. Здесь следует заметить, что Эйнштейн при создании ОТО (1921 г.), осознавая недостаточность использования плотности вещества для разрешения такого типа проблем, писал, что "вместо скалярной плотности вещества мы должны оперировать с тензором энергии, отнесенным к единице объема. В последний включен не только тензор энергии вещества, но и электромагнитного поля. Однако ... описание вещества с помощью тензора энергии, с точки зрения более точной теории, следует рассматривать только как предварительное. В действительности вещество состоит из электрически заряженных частиц и должно само рассматриваться как часть, и притом главная часть, электромагнитного поля. И только тот факт, что мы недостаточно знаем законы электромагнитного поля сконцентрированных зарядов, вынуждает нас при изложении теории оставить истинную форму этого тензора пока неопределенной" ([6], с. 68). Поэтому введение гравитационной постоянной G в качестве количественного параметра тензора энергии следует рассматривать как простейший и вынужденный вариант.

Автор полагает, что основанием для реализации надежды понять внутреннюю природу гравитационного взаимодействия, априори одного из важнейших факторов, определяющих динамику Вселенной, может стать идея Эрнста Маха о единстве физической сущности Вселенной, о взаимосвязи ее проявлений на всех пространственно-временных уровнях, так что "... даже в простейшем случае, в котором мы как будто занимаемся взаимодействием только двух масс, отвлечься от остального мира невозможно. Дело именно в том, что природа не начинает с элементов, как мы вынуждены начинать. Для нас во всяком случае счастье то, что мы в состоянии временами отвлечь наш взор от огромного целого и сосредоточиться на отдельных частях его. Но мы не должны упускать из виду, что необходимо впоследствии дополнить и исправить дальнейшим исследованием то, что мы временно оставили без внимания" ([7], с. 199–200). Как будет видно из последующего (раздел 2.4), именно следуя "пошагово" этому доброму совету, автору удалось продвинуться, как он полагает, в понимании феномена тяготения.

Как известно, эвристическим ориентиром при поисках подходов к пониманию гравитации служит совокупность так называемых планковских чисел — введенных М. Планком в 1899 г. из соображений размерности, чисто нумерологически, параметров длины $a_{\rm Pl}$, времени $t_{\rm Pl}$ и массы $m_{\rm Pl}$ путем комбинирования базовых мировых констант \hbar , *с* и *G* — постоянной Планка, скорости света в вакууме и гравитационной постоянной, соответственно [8]:

$$a_{\rm Pl} = 2^{3/4} \sqrt{\frac{G\hbar}{c^3}} = 2^{1/2} \frac{\hbar}{m_{\rm Pl}c} \approx 2.64 \times 10^{-33} \text{ cm};$$

$$t_{\rm Pl} = \frac{a_{\rm Pl}}{c} = 2^{3/4} \sqrt{\frac{G\hbar}{c^5}} \approx 0.88 \times 10^{-43} \text{ c}, \qquad (1)$$

$$m_{\rm Pl} = 2^{-1/4} \sqrt{\frac{\hbar c}{G}} \approx 1.78 \times 10^{-5} \text{ r}$$

(выбор в (1) численных множителей пояснен в [9]).

Иногда наряду с параметром $m_{\rm Pl}$ в рассмотрение вводится планковская мощность $w_{\rm Pl}$:

$$w_{\rm Pl} = \frac{m_{\rm Pl}c^2}{t_{\rm Pl}} = \frac{c^5}{2G} \approx 1.8 \times 10^{59} \, {\rm spr/c.}$$
 (1a)

Первые попытки реализовать с ориентацией на планковские числа так называемый $\hbar Gc$ -план, подразумевающий достижение гносеологического единства квантовой теории (с ее постоянной \hbar), специальной теории относительности (с ее постоянной c) и теории тяготения (с ее постоянной G), были осуществлены М. Бронштейном [10] еще в 1935 г. Однако до сих пор такие попытки создания общей теории квантовой гравитации как науки, связывающей воедино квантовую механику и общую теорию относительности, к успеху не привели [10].

Следует указать, что у автора есть некоторый опыт в анализе квантово-механических явлений в рамках принятой парадигмы. В частности, им была решена [11] впервые в соответствии с квантово-механическими представлениями задача Томаса—Ферми, как это было отмечено Б.-Г. Энглертом и Ю. Швингером [12]. Был предсказан также новый класс явлений с участием глубоких центров в сильных электрических полях в полупроводниках, определяемых термическим или оптическим "подвозбуждением" и туннелированием [13, 14], позже обнаруженных экспериментально, так что у автора была возможность на личном опыте убедиться в удивительной предска-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

зательной силе существующего аппарата квантовой механики.

Поскольку современная теоретическая наука не в состоянии дать ответы на вопросы относительно сущности квантовой механики и феномена гравитации, очевидной становится необходимость выхода за рамки принятых современной фундаментальной наукой парадигм с принятием новых постулатов на основе всей совокупности имеющихся экспериментальных данных. Это вполне соответствует принципам дедукции, на которых строится любая наука, согласно которым, базовые постулаты, лежащие в основе создаваемой теории, *а priori* трансцендентные, выхолящие за возможные прямые экспериментальные проверки, со временем должны заменяться на "более фундаментальные", тоже трансцендентные. При этом стартовой позицией в выявлении новых идей для "раскрытия действительности именно так, как она показывает себя, прежде, чем наука обращается к ней со своими вопросами" ([15], с.8), может стать феноменология (phainomenon – являющееся; logos – понятие, учение). Более того, феноменологию можно рассматривать как общую методологию познания сущности того или иного явления, если следовать основной максиме реалистической феноменологии Гуссерля – "Назад к самим вещам!" без "каких бы то ни было попыток преждевременной систематизации", к "исследованию "самих вещей", не допуская ... насилия над данностью" [16]. Именно следуя такой философской традиции, должны формироваться трансцендентные образы, отражающие основную сущность изучаемых явлений.

Такой подход к установлению физической сущности основ квантовой механики и феномена гравитации посредством переосмысливания постулатов, базовых для физической науки, реализован в данной работе. Как уже указывалось, ключевой идеей, восходящей к Э. Маху и позволившей раскрыть реальность, ее сущностные образы, которые в последующем могут стать базовыми, ключевыми образами при теоретических модельных построениях, является принятие Вселенной как внутренне единой взаимосвязанной системы для всего сущего в ней (см. также [9]). Как показывает опыт разработки методологии извлечения информации из сложных сигналов [17], такой взгляд на феноменологию и следование указанным философским традициям позволяют не столько ориентироваться на достижение чисто прагматических целей при решении технических задач, но и ставить задачи проникновения в физическую сущность исследуемого явления, установления базовых постулатов формирования трансцендентных образов ("казимировская поляризация ЕМ- вакуума" в окрестности атомного ядра и электрона; "масса Maxa" – см. ниже), которые могут стать основой для последующей разработки соответствующих теоретических моделей.

II. ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ФИЗИЧЕСКОГО ВАКУУМА – ЕМ-ВАКУУМ КАК БАЗОВАЯ СРЕДА ВСЕЛЕННОЙ И АБСОЛЮТНАЯ СИСТЕМА ОТСЧЕТА

2.1. "Казимировская поляризация" ЕМ-вакуума в окрестности атомных ядер и электронов

Как полагает автор, для принципиального понимания комплекса возникающих в современной физике проблем [3, 9] необходимо ввести абсолютную базовую систему отсчета, в качестве которой следует выбрать электромагнитную составляющую физического вакуума – ЕМ-вакуум, "привязанный" к расширяющейся ("разбухаюшей") эвклидовой Вселенной, материальные объекты которой оказываются открытыми системами для ЕМ-вакуума. При этом принимается шкала глобального времени t, единого для всех точек Вселенной и отсчитываемого с момента t = 0, соответствующего Большому Взрыву. Определим эту систему отсчета как "систему Маха", который первый ввел систему, связанную с "центром масс Вселенной" [6, с. 44].

Если в пространстве нет зарядов, то можно полагать, что электростатический потенциал $\varphi = 0$. Тогда электромагнитное поле можно рассматривать как совокупность независимых гармонических осцилляторов со всеми возможными значениями волнового вектора \vec{k} , и энергия электромагнитного поля равна $\varepsilon = \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + H^2) d\vec{r} = \sum_{\vec{k}} \left(n_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}}$, где \vec{E} и \vec{H} – вектора напряженности электрического и магнитного полей в точке с радиус-вектором \vec{r} , соответственно; $\omega_{\vec{k}}$ – частота, $n_{\vec{k}}$ – номер возбужденного состояния осциллятора с волновым вектором \vec{k} . В основном состоянии все $n_{\vec{k}} = 0$ (нет квантов) и $\varepsilon_V^e = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}}$. При этом \vec{E} и \vec{H} не имеют определенного значения, но их средние значения равны нулю.

Известно [18], что ЕМ-вакуум проявляет себя флуктуирующими средними значениями квадратов напряженности электрического и магнитного полей. Это означает, что на систему сконцентрированных зарядов и локальных токов любого материального тела со стороны ЕМ-вакуума действует шумовая электродинамическая составляющая, спектр мощности которой, как следует полагать, соответствует "белому шуму". Такие стохастические воздействия, как известно (см., например, [19], с. 394), инициируют "размазанность" точечных электронов, что приводит к появлению естественной ширины возбужденных уровней атомов, определяет лэмбовский сдвиг и ряд других явлений.

Очевидно, что при взаимодействии ЕМ-вакуума с системой зарядов и локальных токов каждого материального тела на межфазной границе поверхности этого тела с ЕМ- вакуумом формируются определенные граничные условия для тангенциальной и нормальной составляющих напряженности электрического поля, от которых и зависят соответствующие воздействия ЕМ-вакуума на эти тела. В частности, в вакуумном зазоре шириной d между идеально гладкими металлическими пластинами (полагается, что тангенциальная составляющая вектора напряженности электрического поля E_{τ} , создаваемого нулевыми колебаниями ЕМ-вакуума на поверхности пластин, равна нулю) возникает сила притяжения ("сила Казимира"). Величина этой силы определяется усилением в зазоре d одной, "резонансной" частоты ЕМ-вакуума, равной c/d, где c – скорость света в ЕМ-вакууме, и подавлением широкого спектра остальных частот. Эта сила на единицу площади пластин (давление) равна [20-23]:

$$F_C(d) = -\frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{d^4}.$$
 (2)

Справедливость соотношения (2) установлена экспериментально при вариации ширины зазора *d* от 50 до 500 нм [21]. Естественно, что общая энергия рассматриваемой системы, помимо энергии взаимодействия, определяющей силу Казимира, зависящую от относительного расположения пластин, включает и собственную энергию каждой из подсистем (пластин).

Ориентируясь на зависимость (2), Казимир высказал идею (см. [20]) о том, что соответствующие силы должны стабилизировать и элементарные частицы, в частности, электрон, удерживая в нем отрицательный заряд. В ряде последующих модельных расчетов таких сил Казимира [23-26] частица массой *m*₀ представлялась сферой радиуса а с металлической проводимостью, так что тангенциальная составляющая Е_т вектора напряженности электрического поля, создаваемого нулевыми колебаниями ЕМ-вакуума на поверхности частицы, полагалась равной нулю, $E_{\tau} = 0$ (граничное условие 2-го рода). При этом граничное условие для нормальной компоненты E_n напряженности электрического поля имело вил

$$d/dr [r^2 E_n(r)]_{r=a} = 0.$$

Однако соответствующие расчеты, выполненные с использованием разных методов перенормировки, показали [23–26], что вакуумная энергия U_a такой сферы радиуса *a*, определяемая с точностью до некоторой константы (\overline{E}_0), фор-

1097

мально бесконечной и не зависящей от радиуса сферы, положительна и равна $U_a = 0.04618\hbar c/a$. Положительное значение рассчитанной энергии означает, что внутри такой сферы действуют силы отталкивания, сфера стремится к расширению. Поэтому от идеи Казимира применительно к решению общей проблемы устойчивости элементарных частиц отказались.

В связи с этими результатами следует выделить работу [22], в которой было показано, что расчет сил Казимира можно проводить без непосредственного отнесения расчета к ЕМ-вакууму и без использования по этой причине процедур регуляризации. В соответствии с [22], собственно-энергетические фейнмановские диаграммы с внутренними линиями не дают вклада в расчет сил Казимира. Силы Казимира определяются лишь диаграммами, включающими внешние линии, связанные с внешней и внутренней областями границы материального объекта с ЕМ-вакуумом. Фактически, эффект Казимира есть проявление отклика системы зарядов и локальных токов материального объекта на стороннее воздействие (в рассматриваемом случае, электромагнитного поля ЕМ-вакуума), вследствие чего на границе материального объекта формируется специфическая для каждого объекта область поляризации ЕМ-вакуума, которая может быть охарактеризована своими граничными условиями. Здесь можно заметить, что именно проблема учета роли "электромагнитного поля сконцентрированных зарядов" вещества вынудила Эйнштейна при введении им в ОТО тензора энергии "оставить истинную форму этого тензора пока неопределенной" (см. раздел I и [6]). Автор полагает, что результат работы Яффе [22] открывает пути для адекватного учета таких эффектов.

Если вернуться к идее Казимира о причине возможной устойчивости электрона и других сферических объектов вследствие сил, формируемых в ЕМ вакууме, то эта идея получает новое развитие, если полагать, что базовые "кирпичики" Вселенной – электроны и атомные ядра – являются системами, открытыми для ЕМ-вакуума. Последнее означает, что граничные условия на поверхности электронов и атомных ядер следует представлять в более общем виде, используя, в частности, граничные условия 3-го рода.

Последующие модельные расчеты, действительно, показали [21], что устойчивость различных сферических объектов, определяемая давлением Казимира, зависит как от материала объекта, так и от граничных условий. В частности, для сферы из диэлектрического материала, когда вводятся силы Ван-дер-Ваальса, можно ожидать получения отрицательных энергий и устойчивости таких объектов. Представления о стабилизации частиц благодаря рассматриваемой поляризации ЕМ-вакуума — "казимировской поляризации" в приповерхностной области этих частиц при использовании соответствующих граничных условий — были использованы при моделировании конфайнмента (удержания) кварков и глюонов в адронах [21]. Согласно соответствующей "модели мешков", адроны представляют собой пузырьки в вакууме квантовой хромодинамики, охватывающие кварки и глюоны, чьи токи через стенки пузырька равны нулю.

Очевидно, что все обсуждаемые модельные расчеты могут претендовать только на выяснение принципиальных возможностей реализации устойчивости реальных сферических объектов (для определенности будем иметь в виду – атомные ядра) за счет казимировского давления ЕМ-вакуума (случаи $U_a < 0$), а также на указание возможности нарушения устойчивости ядер (при $U_a \ge 0$) при изменении граничных условий для компонентов E_{τ} и E_n вектора напряженности ЕМ-вакуума на поверхности этих объектов. Возможное граничное условие при расчете величины U_a , можно представить в виде:

$$d/dr [r^2 E_n(r)]_{r=a} = \chi E_n(a),$$
 (3)

где χ – феноменологический параметр, определяющий стационарное состояние атомного ядра при динамическом единстве системы ядерная материя — электронная подсистема атома [9]. Поскольку при $\chi = 0$, в соответствии с указанными выше результатами, значение вакуумной энергии $U_a > 0$, то естественно предположить, что при некотором значении параметра $\chi_0 > 0$ при модельных расчетах должно достигаться $U_a = 0$, так что при $\chi \leq \chi_0$ величина $U_a > 0$, и атомное ядро неустойчиво. Тогда при $\chi > \chi_0$ расчетная энергия U_a такого сферического объекта должна быть отрицательна, $U_a < 0$, а сам объект устойчив. В рамках модельных представлений такого типа вариации параметра χ , а следовательно, и сама возможность изменения зависимости устойчивости атомного ядра могут быть связаны со сторонним изменением состояния ядерной материи [27-29].

Здесь еще раз следует подчеркнуть, что величина U_a соответствует только части полной энергии сферической частицы в ЕМ-вакууме, зависящей от размера a этой частицы и определяющей поэтому казимировское давление. Полная энергия сферического объекта в ЕМ-вакууме содержит еще некую, не зависимую от размера a константу, формально большую по величине, которой обычной не интересуются и величина которой зависит от выбора системы отсчета. Подчеркиваем последнее обстоятельство, поскольку в рамках развиваемого феноменологического подхода, базирующегося на представлениях об ЕМ- вакууме как базовой среде для каждого объекта

екта Вселенной, соответствующая константа имеет свое вполне определенное значение.

Введение представлений об ЕМ-вакууме как базовой системе и о казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности атомного ядра дают основания полагать, что в случаях, когда атомное ядро устойчиво ($U_a < 0$), оно как единое целое (с системой входящих в его состав нуклонов) оказывается связанной с ЕМ-вакуумом системой, т.е. характеризуется отрицательной энергией. Фактически, атомное ядро рассматривается как "ЕМ-вакуумный полярон".

Следует сразу указать, что введение представлений не только об атомных ядрах, но и об электронах как ЕМ-поляронах позволяет качественно понять возникновение априорного ограничения скорости движущихся материальных объектов с ненулевой массой покоя скоростью света с в ЕМвакууме, равной $c = 3 \times 10^{10}$ см/с. Этот вывод обусловлен ограничением скорости перестройки ЕМ-вакуума, прилегающего ко всем атомным ядрам и электронам движущегося объекта. Ясно, что скорость такой реорганизации областей ЕМвакуума, примыкающих к границам атомных ядер и электронов, ограничена скоростью света с, что делает невозможным движение материальных тел с такими скоростями в ЕМ-вакууме, который, фактически, действует на тело как материальная среда (см. раздел 2.4). Более того, оказывается, что фактически все приводимые ниже пояснения, относящиеся к физической сущности используемых в квантовой механике представлений, базируются именно на образе "ЕМ-вакуумного полярона", формирующегося на основе "затравочного" электрона.

2.2. Масса. Физическая сущность

Полагаем, что потенциальная энергия частицы (атомного ядра или электрона) с массой m_i в EM-вакууме имеет казимировский вид [9, 25]:

$$U(\vec{r}) = -\alpha_C \frac{\hbar c}{r}.$$
 (4)

Здесь \vec{r} — радиус-вектор (мы связываем систему координат с ЕМ-вакуумом и полагаем, что покоящаяся частица локализована в начале координат); α_c — безразмерный параметр, характеризующий интенсивность введенного казимировского взаимодействия. Последний параметр будем формально связывать с величиной заряда q_c , квадрат которого, в соответствии с соотношением $q_c^2 = \alpha_c \hbar c$, определяет воздействие заряженных фрагментов и локальных токов, инициируемых в частице со стороны флуктуирующих \vec{E} и \vec{H} — векторов напряженности электрического и магнитного полей ЕМ-вакуума, соответственно, на возникающую при этом поляризацию ЕМ-вакуума в окрестности частицы, определяемую как "казимировская" поляризация. Следует указать, что именно введение казимировского потенциального поля (4) позволило предложить решение проблемы, которую, как указано выше, обозначил Эйнштейн ([6], с. 68) при обсуждении физического содержания гравитационной постоянной *G*.

Решение уравнения Шредингера в центрально-симметричном поле с потенциальной энергией в виде (4) хорошо известно [30]. Выражение для уровней энергии $\overline{E}(n_r)$ дискретного спектра, отражающих степень взаимосвязи частицы массы m_i с ЕМ-вакуумом при его поляризации под воздействием этой частицы, а также соответствующее выражение a_{Vin} для размера домена ЕМ казимировской поляризации вакуума в окрестности частицы *i*, имеют вид:

$$\overline{E}(n_r) = -\alpha_C^2 \frac{m_i c^2}{2n_r^2},$$
(5)

$$a_{Vin} = \frac{2\hbar n_r^2}{\alpha_C m_i c}.$$
 (6)

Здесь n_r — главное квантовое число. Положение нижнего энергетического уровня ($n_r = 1$), характеризующего энергию связи рассматриваемой частицы с ЕМ-вакуумом, по абсолютной величине соответствует "энергии покоя рассматриваемой частицы". В этом случае

$$\overline{E}_0 = -\alpha_C^2 \, \frac{m_i c^2}{2},\tag{5a}$$

$$a_{Vi1} \equiv a_{Vi} = \frac{\alpha_C \hbar}{m_i c} = \frac{2^{1/2} \hbar}{m_i c}.$$
 (6a)

В рамках развиваемых феноменологических представлений величина \overline{E}_0 определяется как "энергия связи частицы с EM-вакуумом", так что дефект массы в ядерных процессах просто характеризует энергию, выделяемую благодаря различию энергий связи исходного и конечного продуктов с EM-вакуумом. Тогда полная энергия E_{tot} стабильной частицы равна

$$E_{\rm tot} = -\alpha_C^2 \frac{m_i c^2}{2} + U_a = -\alpha_C^2 \frac{m_i c^2}{2} - |U_a|.$$
(7)

Принимая a_{ν_i} за величину области казимировской поляризации рассматриваемого материального объекта (электрона, ядра) с ЕМ-вакуумом, мы фактически вводим представления о "внешней" и "внутренней" областях границы введенного вакуумного полярона. Поскольку казимировскую потенциальную энергию (4) мы вводим для частиц "нулевого" размера, то как для электрона, так и для атомного ядра вся область поляризации фактически оказывается "внешней". Правда, в случае атомного ядра ситуация оказывается более сложной, когда возникает необходимость вводить в рассмотрение кварковый состав нуклонов и учитывать возможность казимировской поляризацию кварков в ядерной материи при введении фактора проницаемости η_{VN} базовой ядерной материи для ЕМ- вакуума. Модельное рассмотрение внутренней и внешней границ казимировского полярона будет представлено ниже. ЕМ-кванты на уровнях, локализованных во "внешней" области полярона, следует связывать с виртуальными квантами, для которых волновой вектор \vec{k} и частота ω являются независимыми переменными, не связанными дисперсионным соотношением $\omega = kc = 2\pi c/\lambda$, справедливым для реального фотона.

Введем в рассмотрение величину характерного размера простейшего атома водорода – его "боровского размера" *а*_{*B*}, определяемого как значение расстояния электрона от ядра атома водорода (протона), при котором потенциальная энергия электрона $U_e(a_B)$ в поле ядра равна энергии первого уровня дискретного спектра: $U_e(a_B) = -e^2/a_B = -m_e e^4/2\hbar^2$ [30], так что $a_B =$ $=2\hbar^2/m_e e^2 = 1.04 \times 10^{-8}$ см. Очевидно, что отношение a_{Ve}/a_B можно рассматривать, как показатель степени перекрытия (взаимодействия) области казимировской поляризации электрона в основном состоянии атома водорода с областью казимировской поляризации ядра атома водорода – протона. Легко убедиться, что на основе (6а) и введенного значения a_B для постоянной тонкой структуры α, может быть получено соотношение, связывающее этот параметр с безразмерной константой казимировского взаимодействия:

$$\alpha_e = \frac{a_{Ve}}{a_B} \alpha_C = \frac{1}{137}.$$
 (8)

Рассматривая это соотношение совместно с выражением (5а) для энергии основного состояния рассматриваемой частицы, мы видим, что выбор параметра α_C касается одновременно обеих указанных величин, подчеркивая их взаимозависимость. Мы будем полагать $\alpha_C = \sqrt{2}$, что отвечает выбору положения нижнего энергетического уровня, по абсолютной величине соответствующему "энергии покоя рассматриваемой частицы"

$$\overline{E}_0 = U(\vec{r})\Big|_{r=a_{Ve}} = -m_e c^2 \tag{56}$$

в форме, предложенной Эйнштейном. Адекватность такого выбора с очевидностью следует из анализа величин энерговыделения ΔE при радиоактивных распадах, однозначно показывающих связь $\Delta E = \Delta mc^2$ с изменением Δm исходной массы радиоактивного вещества. Легко убедиться, что радиус области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электрона при указанном выборе α_C равен $a_{Ve} = 2^{1/2} \hbar / m_e c = 5.2 \times$ × 10⁻¹¹ см. Данная величина может быть принята за "казимировский размер электрона". Реализующееся при этом соотношение (8) является тождеством. Информативность второй части этого соотношения состоит в фиксации степени "перекрытия" казимировских оболочек электрона и атомного ядра в атоме водорода, которая оказывается достаточной для стабильного существования атома водорода как основного элемента нашей Вселенной:

$$a_{Ve}/a_B = \left(\sqrt{2} \times 137\right)^{-1} \approx 5.18 \times 10^{-3}.$$
 (8a)

Согласно (6а), при $\alpha_C = \sqrt{2}$ величина области казимировской поляризации в окрестности протона оказывается равной $a_{Vp} = 2.82 \times 10^{-14}$ см, т.е. соответствует масштабу действия ядерных сил. Если частица обладает структурой (адрон), то зависимость (4) внутри такой частицы можно рассматривать как "затравочную" для ядерных сил, которые характеризуются "зарядом" q_C. Очевидно, что в результате динамической подвижности ядерной материи "внутри" такой частицы затравочный потенциал ядерных сил экранируется, а эффективные потенциалы формируются из "короткодействующих" ядерных сил (потенциал Юкава), экспоненциально уменьшающихся с ростом расстояния:

$$U(\vec{r}) = -\frac{q_c^2}{r} \exp(-\varkappa_{\pi} r), \qquad (4a)$$

где $\kappa_{\pi} = m_{\pi}c/\hbar$ — экранирующий фактор и m_{π} масса π -мезона. Это соответствует общепринятому представлению о динамической природе ядерных сил, которые обычно связываются с обменом π-мезонами между нуклонами и характеризуются радиусом действия $\kappa_{\pi}^{-1} \approx 1.5 \times 10^{-13}$ см.

Ниже будут приведены дополнительные аргументы в пользу феноменологического представления о казимировском потенциале как источнике ядерных сил, продуцируемых взаимодействием ЕМ-вакуума с распределенными зарядами и локальными токами ядерной материи, приводящим к формированию области поляризации ЕМвакуума в окрестности нуклонов и кварков.

2.3. Инерция. Физическая сущность

Введение представлений о поляризации ЕМвакуума в окрестности атомного ядра или электрона как "ЕМ-вакуумных поляронов" позволяет понять, как указывалось выше, динамический смысл ограничения скорости перемещения мате-



Рис. 1. Схема переходов виртуальных фотонов между состояниями ЕМ-вакуума и областью казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности атомного ядра (обозначения см. в тексте).

риальных объектов величиной скорости *с* света в ЕМ-вакууме как базовой системе отсчета Маха. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Пусть частица свободно движется со скоростью *и* относительно введенной базовой системы отсчета и обладает массой m_0 при u = 0. Выясним (см. также [9]), с какими изменениями в области поляризации ЕМ-вакуума в окрестности этой материальной частицы может быть связано появление фактора Хевисайда η_u в выражении для полной энергии E_u заряженной сферической частицы радиуса *a* и массы m_0 [5]:

$$E_u = \eta_u m_0 c^2, \quad \eta_u = \left(1 - \frac{u^2}{c^2}\right)^{-1/2}.$$
 (9)

Будем полагать, что при перемещениях частицы, для определенности — атомного ядра, относительно базовой системы отсчета со скоростью *и* реализуется обмен виртуальными фотонами, локализованными в области поляризации ЕМ-вакуума в окрестности ядра, и виртуальными фотонами ЕМ-вакуума как базовой среды. Область поляризации при этом характеризуется некоторым уровнем "сольватации" — конденсации виртуальных фотонов в области казимировской поляризации атомного ядра. Реализующийся на границе "атомное ядро — ЕМ-вакуум" обмен виртуальными фотонами может нарушаться при перемещениях атомного ядра относительно базовой среды.

Для характеристики рассматриваемого обмена виртуальными фотонами при перемещении частицы со скоростью *и* относительно ЕМ-вакуума рассмотрим, в соответствии с [31, 32], граничное условие третьего рода с введением граничного "адсостояния", или состояния I, с которого с константой скорости *k* происходят переходы локализованныхвиртуальныхфотонов в состояния EM-вакуумав окрестности ядра (рис. 1).

При этом полагаем, что со стороны ЕМ-вакуума на все частицы постоянно воздействует изотропный поток виртуальных фотонов, равный J_{ν} в базовой системе координат. Введем также граничное состояние II, определяющее примыкающую непосредственно к границе атомного ядра область казимировской поляризации ЕМ- вакуума атомным ядром. Виртуальные фотоны локализованы в области казимировской поляризации атомного ядра "между" состояниями II и І. Будем их характеризовать локальной объемной концентрацией C и предельным ее значением C_0 для рассматриваемого ядра, а также введем константы скорости χ перехода этих виртуальных фотонов в состояние І. Будем полагать также, что в стационарном состоянии атомного ядра значение С постоянно во всей области казимировской поляризации. В то же время состояние I будем характеризовать относительной поверхностной концентрацией виртуальных фотонов или степенью ξ "заселенности" этого состояния, а также полагать, что помимо переходов в состояния ЕМ-вакуума эти виртуальные фотоны могут переходить в состояния "объемных" виртуальных фотонов (вводятся константы скорости к перехода их перехода в состояние II). Задача наша состоит в том, чтобы понять, как при движении частицы со скоростью и относительно ЕМ-вакуума изменяются концентрации $\xi = \xi(u)$ и C = C(u).

Учитывая введенные определения и вводя нормировочный множитель α_{ν} для характеристики воздействия потока виртуальных фотонов J_{ν} на ядро, уравнение баланса для переменных $\xi(u)$ и C(u) в стационарном случае при перемещении частицы в ЕМ- вакууме со скоростью *и* может быть представлено следующим образом:

$$\frac{d\xi}{dt} = -(k+\kappa)\xi + \alpha_V J_V (1-\xi) + \chi C(u)(1-\xi) = 0,$$
(10)

$$\frac{dC(u)}{dt} = -\chi C \left(1 - \xi\right) + \varkappa \xi \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) = 0.$$
(11)

Решения этой системы:

$$\xi = \frac{\chi C}{\chi C + \varkappa (1 - C/C_0)},\tag{12}$$

где

$$C = \frac{1}{2}C_0 \left[\sqrt{\left(\frac{k}{\kappa} + \frac{\alpha_V J_V}{\chi C_0}\right)^2 + 4\frac{\alpha_V J_V}{\chi C_0}} - \left(\frac{k}{\kappa} + \frac{\alpha_V J_V}{\chi C_0}\right) \right]. (13)$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

Так, в частных случаях получаем:

1) $k/\kappa \gg \alpha_V J_V / (\chi C_0)$ и $k/\kappa \sim 1$ (случай малых потоков виртуальных фотонов),

$$C \approx \frac{\alpha_V J_V \kappa}{\chi k} \left[1 - \frac{\alpha_V J_V \kappa}{\chi k C_0} \left(1 + \frac{\kappa}{k} \right) \right];$$
(13a)

2) $k/\kappa \ll \alpha_V J_V / (\chi C_0)$ и $k/\kappa \sim 1$ (случай больших потоков виртуальных фотонов),

$$C \approx C_0 \left[1 - \frac{k \chi C_0}{\alpha_V J_V \kappa} \left(1 + \frac{\kappa}{k} \right) \right].$$
(136)

Будем полагать, что для перемещения частицы в среде ЕМ-вакуума необходим обмен виртуальнми фотонами, локализованными в области казимировской поляризации движущейся частицы, с виртуальными фотонами ЕМ-вакуума. Фактически это означает, что виртуальные фотоны области казимировской поляризации играют роль, своего рода, "смазки", необходимой для перемещения частиц в ЕМ-вакууме как среде, формируемой виртуальными фотонами.

При заданной длине λ волны локализованного виртуального фотона его частота $\omega_{\text{eff}} = 2\pi u_{\text{eff}}/\lambda$ определяется эффективной скоростью света u_{eff} в области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электрона, так что виртуальному фотону с волновым числом $k = 2\pi/\lambda$ и частотой ω_{eff} , характеризующемуся энергией $\hbar\omega/2$, следует ставить в соответствие массу $\Delta m_{\lambda} =$ $= \hbar (2\pi c \lambda^{-1} - \omega_{\text{eff}})/2c^2$. Тогда при полной локализации виртуального фотона, когда $u_{\text{eff}} \rightarrow 0$, так что $\omega_{\text{eff}} \rightarrow 0$, имеем: $\Delta m_{\lambda} = \hbar \omega/2c^2$.

Будем полагать, что при возрастании величины и до релятивистских значений локализованные виртуальные фотоны будут "выдуваться" из области казимировской поляризации, фронтальной относительно перемещения частицы в ЕМвакууме, и "испаряться" в образующуюся "пустоту" в ЕМ-вакууме с противоположной стороны частицы. Такой унос виртуальных фотонов можно естественно связать с возрастанием константы скорости k = k(u) при $u \to c$. При этом величина уровня "смазки", за который можно принять величину С(и), должна уменьшаться (частица частично "оголяется"), и при $C(u) \rightarrow 0$, когда виртуальные фотоны во фронтальной области поляризации частицы и с ее противоположной стороны практически отсутствуют, частица в ЕМ-вакууме перемещаться не может. Фактически, ЕМ-вакуум воздействует как "вожжи" на частицу, стремящуюся вырваться из поляризующей ее оболочки, так что по мере роста скорости и возрастает потенциальная энергия такой системы.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

Будем полагать, что фронтальная и противоположная области поляризации ЕМ- вакуума в окрестности перемещающейся со скоростью и частицы при $u \rightarrow c$ трансформируется из сферической в сфероидную - в поверхность эллипсоида вращения, малая полуось b которого ориентирована по направлению скорости частицы, тогда как большая полуось такого эллипса остается равной радиусу а сферической области поляризации в случае частицы, покоящейся или перемещающейся при нерелятивистских скоростях. Происходящую при $u \to c$ деформацию области поляризации ЕМ-вакуума естественно характеризовать отношением сокращающейся в размере малой полуоси b к большой полуоси a, равным $b/a = \sqrt{1 - e^2}$, где e — эксцентриситет эллипса e, определяемый как отношение расстояния от его центра до каждого из фокусов к половине большой оси. Именно зависимость e = e(u) от величины скорости и можно рассматривать как показатель возрастания степени "оголенности" частицы и исчезновения "смазки" вследствие "потери" локализованных фотонов в области ЕМ-поляризации при $u \rightarrow c$. Очевидно, что $e \rightarrow 1$, когда $b \rightarrow 0$, и "оголенность" частицы возрастает до максимума. При этом величину

$$\eta = 1/(b/a) = (1 - e^2)^{-1/2}$$
 (9a)

можно рассматривать как фактор, характеризующий константу скорости потери областью ЕМполяризации локализованных фотонов, обеспечивающих "смазку" для перемещения частицы в ЕМ-вакууме.

При введении феноменологического соотношения e(u) = u/c для эксцентриситета эллипсоида вращения, форму которого принимает область поляризации ЕМ-вакуума в окрестности частицы, перемещающейся с релятивистской скоростью *и* относительно базовой системы отсчета, из сопоставления (9) и (9а) следует: $\eta = \eta_u$. Если ориентироваться на соотношения СТО и результаты соответствующих экспериментальных исследований, то следует принять $k = k_0 \eta_u$, где $k_0 \equiv \equiv k(0)$ и η_u – фактор Хевисайда (9). При этом величина потока J_V , а также параметры χ и к не должны зависеть от *u*. Тогда выражения (13) могут быть переписаны в виде:

$$C(u) = \frac{\alpha_V J_V \kappa}{\chi k_0} \sqrt{1 - u^2/c^2},$$

$$\xi(u) = \frac{\alpha_V J_V \eta_u^{-1}}{k_0 + \alpha_V J_V \eta_u^{-1}} = \frac{\alpha_V J_V \sqrt{1 - u^2/c^2}}{k_0 + \alpha_V J_V \sqrt{1 - u^2/c^2}}.$$
(13B)

Именно с уменьшением величины η_u^{-1} по мере роста скорости частицы и возрастанием потенци-

альной энергии системы при исчезновении "смазки", необходимой для перемещения тела в базовой среде, естественно связывать природу релятивистского возрастания инерционной массы и невозможность перемещения объекта в среде со световой скоростью, в соответствии с пониманием соотношения (9) Фейнманом [5]. Это означает, что в любой системе отсчета, движущейся с ненулевой скоростью относительно выбранной базовой системы отсчета, из-за деформации области казимировской поляризации в окрестности каждого атомного ядра, возрастает инерционная масса этого ядра. По этой причине космологические объекты, движущиеся относительно базовой системы с релятивистской скоростью, наблюдатель в базовой системе воспринимает как системы с возросшей массой [9].

Необходимо отметить, что до тех пор, пока движение частицы сопровождается обменом лишь виртуальными фотонами, т.е. происходит без диссипации, базовую ("равновесную") концентрацию C(u) виртуальных фотонов, локализованных в области казимировской поляризации атомных ядер (и электронов), просто невозможно изменить. В этом и состоит "закон инерции". Однако если при релятивистском движении реализуется динамический эффект Казимира [33-35] с непосредственным превращением виртуальных фотонов в реальные фотоны в области границ объектов, для поддержания движения частицы с неизменной скоростью при возрастания частоты $\omega_{\rm eff} \rightarrow \omega$ и изменения "качества" (потери массы) виртуальным фотоном требуется "подкачка" дополнительной энергии, т.е. такой процесс оказывается диссипативным.

В определенной степени такая энергия может поступать в область казимировской поляризации частицы при возрастании потока виртуальных фотонов со стороны ЕМ- вакуума [9], и феномен инерции может сохраняться до определенных скоростей перемещения релятивистской частицы.

2.4. Гравитация. Физическая сущность

Введение представлений о базовой системе координат, связанной с ЕМ-вакуумом расширяющейся Вселенной, и казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности атомных ядер позволило продвинуться в понимании гравитации. В рамках развиваемой методологии [9], гравитационное притяжение двух материальных объектов определяется взаимным притяжением атомных ядер этих объектов. Казимировсая зависимость (4) потенциальной энергии поляризации ЕМ-вакуума каждым атомным ядром вследствие бесконечного диапазона действия приводит к перекрыванию потенциальных полей каждой пары ядер и, как следствие, обусловливает формирова-

ние полей притяжения частиц – гравитационных полей. Рассмотрим для примера соответствующую казимировскую потенциальную энергию $U(\vec{\xi}; \vec{r_1}, \vec{r_2})$ двух притягивающихся частиц (атомных ядер) в точке с радиус-вектором $\vec{\xi}$. Пусть частицы характеризуются массами m₁ и m₂ и локализованы в точках с радиус-векторами $\vec{r_1}$ и $\vec{r_2}$, соответственно. Будем полагать, что рассматриваемые частицы (атомные ядра) принадлежат разным макроскопическим объектам, массы атомных ядер которых равны, соответственно, m_1 и m_2 , а размеры которых много меньше расстояния $\rho = |\vec{r_1} - \vec{r_2}|$ между выделенными частицами, так что макроскопические объекты фактически рассматриваются как точечные. Как и прежде, мы связываем систему координат с ЕМ-вакуумом. Тогда мы имеем:

$$U\left(\vec{\xi}; \vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}\right) = -\frac{\sqrt{2\hbar c}}{\left|\vec{\xi} - \vec{r}_{1}\right|} - \frac{\sqrt{2\hbar c}}{\left|\vec{\xi} - \vec{r}_{2}\right|}.$$
 (14)

Введем радиус-вектор \vec{R} центра масс частиц m_1 и m_2 , а также радиус-вектор $\vec{\rho}$ разности радиусоввекторов $\vec{r_1}$ и $\vec{r_2}$ соответствующих частиц:

$$\vec{R} = m_{12} \left(\frac{\vec{r_1}}{m_2} + \frac{\vec{r_2}}{m_1} \right), \quad \vec{\rho} = \vec{r_1} - \vec{r_2},$$
$$m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Тогда

$$U\left(\vec{\xi};\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}\right) = -\sqrt{2}\frac{\hbar c}{m_{12}} \times \left[m_{1}\left|\vec{\rho} + \frac{m_{1}}{m_{12}}(\vec{R} - \vec{\xi})\right|^{-1} + m_{2}\left|\vec{\rho} - \frac{m_{2}}{m_{12}}(\vec{R} - \vec{\xi})\right|^{-1}\right].$$
 (14a)

Если нас интересует только потенциальная энергия притяжения двух частиц, то для исключения из рассмотрения динамики системы в целом выберем $\vec{\xi} = \vec{R}$. Получаем в этом случае:

$$U(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})|_{\vec{R}=0} \equiv U(\rho) = -\frac{\sqrt{2}m_{1}m_{2}}{m_{12}^{2}}\frac{\hbar c}{\rho}.$$
 (146)

В соответствии с основной идеей Маха [7], каждая из масс m_1 и m_2 притягивается другими массами Вселенной, в том числе, и массами всех остальных атомных ядер, входящих в состав рассматриваемых макроскопических тел. Чтобы получить выражение Ньютона для потенциальной энергии притяжения масс m_1 и m_2 , необходимо сохранить произведение масс m_1 и m_2 в уравнении (14б) и принять во внимание эффект "препятствия сближению" ("оттаскивания") масс m_1 и m_2 из-за притяжения каждой из них всеми другими массами Вселенной, что, естественно, уменьшает силу притяжения масс m_1 и m_2 к их центру масс. Полагаем, что последний эффект можно учесть, выполнив процедуру усреднения множителя $1/m_{12}^2$ в формуле (146) с некоторой функцией распределения $f(m_{12})$ для получения интегрального эффекта "растаскивающего" воздействия всех масс Вселенной на массы m_1 и m_2 . Поскольку эта функция неизвестна, мы с учетом того, что распределение масс во Вселенной изотропно, просто вводим определение $\langle 1/m_{12}^2 \rangle \equiv 1/m_M^2$, где m_M — "масса Маха" [9]. Тогда, проводя такое усреднение в соотношении (146), получаем для потенциальной энергии $U_g(\rho)$ гравитационного притяжения двух масс m_1 и m_2 , находящихся на расстоянии ρ друг от друга в степениуга:

$$U_{g}(\rho) = -\frac{\sqrt{2\hbar c}}{m_{\rm M}^{2}} \frac{m_{\rm I}m_{\rm 2}}{\rho}.$$
 (14B)

Сопоставляя (14в) с соответствующей формулой Ньютона:

$$U_g(\rho) = -G \frac{m_1 m_2}{\rho}, \quad G = \frac{\sqrt{2\hbar c}}{m_M^2}, \quad (14\Gamma)$$

а также учитывая выражение (1) для массы Планка *m_{pl}*, получаем:

$$m_{\rm M} = \sqrt{2}m_{\rm Pl} \approx 2.53 \times 10^{-5} \ {\rm r.}$$
 (14д)

Выражение (14д) объясняет физическую сущность константы G и ее относительно небольшое значение вследствие макроскопического характера величины массы Маха, на много порядков превышающей массы атомных ядер, эффективно отражающей воздействие всех масс Вселенной на притяжение двух атомных ядер, отстоящих друг от друга на макроскопических расстояниях. Очевидно, что такое же выражение справедливо для потенциальной энергии притяжения каждого из остальных атомных ядер массой *m*₁ первого макроскопического тела к массе m₂ атомного ядра второго тела, как и для потенциальной энергии притяжения каждого из атомных ядер массой *т*₁второго макроскопического тела к макроскопической массе всех атомных ядер первого тела. Поэтому в дальнейшем в качестве масс m_1 и m_2 можно рассматривать произвольные, в том числе, макроскопические массы.

Как следует из (14г) и (14а), обобщенный закон тяготения, учитывающий произвольное по-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

ложение радиус-вектора \vec{R} центра масс притягивающих масс m_1 и m_2 , будет иметь вид [9]:

$$U_{g}\left(\vec{\xi};\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}\right) = -Gm_{12} \times \left[\frac{m_{1}}{\left|\vec{\rho} + \frac{m_{1}}{m_{12}}\left(\vec{R} - \vec{\xi}\right)\right|} + \frac{m_{2}}{\left|\vec{\rho} - \frac{m_{2}}{m_{12}}\left(\vec{R} - \vec{\xi}\right)\right|}\right]; \quad (14e)$$

$$G = \frac{\sqrt{2\hbar c}}{m_{M}^{2}}.$$

Отличие этого выражения от обычно используемого закона гравитации (случай $\vec{\xi} = \vec{R}$) может быть очень значительным в задачах небесной механики. С этой точки зрения, интерес представляют расчеты прецессии перигелия орбиты для каждой планеты Солнечной системы с использованием наиболее общего выражения (14е) для потенциальной энергии парного взаимодействия всех основных масс Солнечной системы. Это обстоятельство должно проявиться в наибольшей степени для Меркурия как ближайшей планеты к Солнцу, поскольку отклонение центра масс Солнца от барицентра (центра масс Солнечной системы) может составлять до 2% расстояния от Солнца до Меркурия в перигелии. Окончательный вывод можно сделать после соответствующих расчетов с использованием общего выражения (14е) для Обобщенного закона гравитации в системе отсчета, связанной с центром масс Солнечной системы. В этом случае, $\vec{\xi} = \vec{R}_b$, где \vec{R}_b – радиус-вектор барицентра. И следует иметь в виду, что из-за особенностей движения центра масс Солнца относительно барицентра Солнечной системы [36, 37] значение рассчитанной прецессии перигелия орбиты Меркурия должно меняться от века к веку.

Можно предположить, что представления об изотропном распределении массы во Вселенной, используемые при введении массы *m*_м и определении гравитационной постоянной G, определяемой этой массой, должны нарушаться для объектов вне орбит планет Солнечной системы, в частности, в Гелиопаузе, где солнечный ветер полностью подавлен галактическим ветром и другими компонентами межзвездной среды. При рассмотрении гравитационного взаимодействия таких объектов с Солнцем проявляется очевидная асимметрия: действующие на эти объекты, помимо Солнца, тела "внутренних областей" Солнечной системы оказывают заведомо большее гравитационное воздействие на такие объекты, нежели тела остающихся "внешних областей". Это означает, что гравитационная постоянная G*, определяющая взаимодействие объекта в удаленных областях солнечной системы с Солнцем,

должна быть немного больше ожидаемого значения G^* , а соответствующая масса Маха m_M^* меньше массы m_M .

По-видимому, в таких представлениях можно понять аномалии "Пионеров" - наблюдаемое отклонение траектории космических аппаратов "Пионер-10" и "Пионер-11" от расчетной траектории, рассчитываемой с использованием станлартной молели лля космических тел. Эти космические аппараты были запущены в 1972 г. и 1973 г., соответственно, и их траектории регистрировались до февраля 1998 г.. В течение многих лет ученые фиксировали, что траектории движения "Пионеров" отличались от расчетных. Каждый год эти космические аппараты пролетали расстояния на ~5000 км, меньшие ожидаемых. Был обнаружен дополнительный, линейно растущий со временем, "фиолетовый сдвиг" принимаемого сигнала, который интерпретировался как проявление очень слабой силы, не учитываемой в расчете. определяющей дополнительную постоянную составляющую ускорения аппаратов к Солнцу, достигающую $(8.74 \pm 1.33) \times 10^{-10} \text{ м/c}^2 [38].$

В настоящее время наиболее вероятной причиной такой аномалии считается технический вариант, согласно которому, зафиксированный эффект имеет тепловую природу и объясняется анизотропией интенсивности теплового излучения энергетических элементов аппарата [39]. Несмотря на аргументы, приведенные в пользу такого объяснения этой аномалии, остаются сомнения, поэтому вопросы о природе, временных и пространственных вариациях аномалии Пионеров остаются открытыми [40].

В то же время у запущенных позднее (в 1977 г.) космических аппаратов "Вояджер-1" и "Вояджер-2", траектории полета которых аналогичны траектории полета "Пионеров" и с которыми связь все еще поддерживается, таких отклонений траектории от рассчитанной нет. Это объясняется тем, что "Пионеры" двигались по баллистической траектории, т.е. находились в "свободном" полете, и их ориентация в пространстве стабилизировалась соответствующим вращением специальных устройств. Для "Вояджеров" желаемая ориентация обеспечивается включениями специальных двигателей, что корректирует траекторию этих аппаратов.

Если будущие экспериментальные исследования подтвердят сделанное выше заключение, было бы естественным полагать, что определяющий вклад в величину гравитационной постоянной Gв произвольной звездной системе, имеющей планеты, обеспечивает распределение массы во "внутренней области" этой системы, так что каждая звездно-планетная системы может характеризоваться своей массой Маха $m_{\rm M}$ и иметь свое конкретное значение G. Это фактически означает, что гравитационная постоянная не может рассматриваться как фундаментальная константа для всей Вселенной. Здесь следует указать, что такое заключение не противоречит упомянутым выше (см. [6], с. 68) аргументам самого Эйнштейна, который полагал, что введение гравитационной постоянной G в качестве количественного параметра тензора энергии следует рассматривать как простейший и вынужденный вариант.

Для более наглядного представления полученного результата приведем еще одно общее феноменологичское соотношение. Ранее С. Вайнберг [41] обратил внимание на приближенное равенство:

$$\hbar \approx \frac{1}{2\pi} G^{1/2} m_{\pi}^{3/2} R_H^{1/2}, \qquad (15)$$

где R_H — характерный ("хаббловский") радиус Вселенной [42]; m_{π} — масса π -мезона. Представим это соотношение для \hbar в виде точного равенства [9]:

$$\hbar = \frac{1}{2\pi} G^{1/2} m_Q^{3/2} R_H^{1/2}, \qquad (16)$$

где введен новый энергетический параметр $E_Q = m_Q c^2 \approx 209.5 \text{ МэВ}$, величина которого несколько отличается от соответствующего параметра для π мезона: $m_{\pi}c^2 \approx 140 \text{ МэВ}$. Тогда введенный параметр E_Q можно рассматривать как удельную энергию реорганизации ЕМ-вакуума, соответствующую элементарному кванту действия. Следует указать, что найденная величина E_Q оказывается соответствующей энергетическому масштабу λ_{QCD} , рассматриваемому в квантовой хромодинамике [42, 43]. Именно внутриядерные температуры, соответствующие энергии $E_{QCD} \sim 200 \text{ МэВ}$, являются критическими для фазового перехода: внутри ядра кварки более не связаны в нуклонах, и формируется кварк-глюонная плазма.

Выражение (16) удобно также представлять в виде:

$$G = 4\pi^2 \frac{\hbar^2 H}{m_O^3 c} = \frac{8\pi^2 c H}{m_Q} a_Q^2 = \frac{8\pi^2 c^2 a_Q^2}{m_Q R_H}.$$
 (16a)

Здесь $a_Q = 2^{1/2} \hbar/m_Q c \approx 1.3 \times 10^{-13}$ см = 1.3 Ферми – характерный размер, связанный с массой m_Q [9]. Найденной величине $m_Q = E_Q/c^2 \approx 3.72 \times 10^{-25}$ г придадим смысл стандартной или "элементарной массы ядерной материи", рассматривая эту массу, как и радиус Хаббла R_H Вселенной, универсальными параметрами совместно с \hbar и *c*. Мы полагаем, что введения четырех основных фундаментальных параметров \hbar , *c*, и R_H достаточно для

представления всех основных взаимодействий во Вселенной на феноменологическом уровне.

Здесь следует напомнить, что еще 40 лет назад Вайскопф [44] указывал, что "для описания природы явлений нам необходимо задать систему единиц, в которую входят три фундаментальные константы, величины которых не нуждаются в пояснении. Такими единицами вполне могут быть постоянная Планка, скорость света в вакууме и одна из масс". Вайскопф предлагал вводить в качестве фундаментальной константы массу, по-видимому, понимая, что гравитационная константа G не может рассматриваться как фундаментальная константа (именно на это, фактически, указывал и Эйнштейн [6] в работе 1921 г.). Представляемые соотношения (16) и (16а), рассматриваемые совместно с планковскими константами (1), и проводимый на их основе общий феноменологический анализ разнообразных явлений во Вселенной на всех диапазонах пространственных и временных масштабов дают автору не только основания полагать, что в качестве таковой массы следует вводить массу, но вводить помимо этого хаббловский радиус *R_H* Вселенной для характеристики динамики Вселенной в разные периоды ее эволюции [9].

Использование представленной совокупности основных универсальных констант \hbar , c, m_Q and R_H позволяет более "компактно" представить как величину $q_g^2 \equiv Gm_Q^2$, которую будем рассматривать как квадрат "элементарного гравитационного заряда", так и безразмерную постоянную α_g гравитационного взаимодействия, определяемую согласно:

$$\alpha_g = \frac{Gm_Q^2}{\hbar c} = \frac{m_Q^2}{\sqrt{2}m_{\rm Pl}^2} = (2\pi)^2 \frac{\hbar H}{m_Q c^2} =$$

$$= 2^{3/2} \pi^2 \frac{a_Q}{R_H} \approx 2.88 \times 10^{-40}.$$
(17)

В этом случае потенциальную энергию взаимодействия между двумя расположенными на расстоянии ρ друг от друга массами *m*₁ и *m*₂ удобно представить в виде:

$$U_{g}(\rho) = -G \frac{m_{1}m_{2}}{\rho} = -\frac{q_{g}^{2}}{\rho} \mu_{1}\mu_{2} = -\frac{q_{C}^{2}}{\eta_{g}\rho} \mu_{1}\mu_{2},$$

$$\mu_{i} \equiv \frac{m_{i}}{m_{Q}}, \quad q_{g}^{2} \equiv \frac{\sqrt{2}\hbar c}{\eta_{g}} = \frac{q_{C}^{2}}{\eta_{g}};$$
(18)

$$\eta_g = \frac{m_{\rm M}^2}{m_Q^2} = \frac{2m_{\rm Pl}^2}{m_Q^2} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{R_H}{a_Q} \approx 0.46 \times 10^{40}.$$
 (18a)

Поскольку гравитация как притягивающее взаимодействие возникает в результате перекрытия областей казимировской поляризации ЕМ-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

вакуума каждых двух атомных ядер материальных объектов, находящихся на макроскопических расстояниях, ее можно рассматривать как проявление вне атомных ядер казимировского взаимодействия $(q_c^2 = \sqrt{2}\hbar c)$, определяющего внутриядерные процессы. Величина η_g может быть определена как "гравитационная проницаемость" электромагнитного вакуума. Вселенная это Единая Система. Аномально большое значение введенного параметра η_g может означать, что в соответствии с идеей Маха массы Вселенной, находящиеся на "космологическом расстоянии", вносят заметный вклад в "гравитационное взаимодействие" любых двух рассматриваемых масс.

Выражения (17) и (18) позволяют лучше понять природу уникальной малости гравитационного взаимодействия — величины безразмерной константы α_g , которая на 38 порядков меньше постоянной α, тонкой структуры. Из выражения (17) становится понятно, что формальная причина такого различия состоит в малости отношения характерного размера области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности частицы с "элементарной массой", своего рода "затравки" гравитационного взаимодействия, к характерному размеру Вселенной. Тем самым на концептуальном уровне "оправдывается" название "Закон всемирного тяготения" для зависимости, описывающей гравитационное взаимодействие двух произвольных масс.

Следует указать, что использование введенных характерных значений a_Q и m_Q позволяет более "компактно" представить не только безразмерную константу гравитационного взаимодействия, но и планковские числа (1) и (1а):

$$a_{\rm Pl} = 2\pi a_Q \left(\frac{a_Q}{R_H}\right)^{1/2}, \quad t_{\rm Pl} = 2\pi \tau_Q \left(\frac{a_Q}{R_H}\right)^{1/2}, \quad (16)$$
$$m_{\rm Pl} = \frac{1}{2\pi} m_Q \left(\frac{R_H}{a_Q}\right)^{1/2}, \quad w_{\rm Pl} = \frac{m_Q c^2}{4\pi^2 \tau_Q} \frac{R_H}{a_Q}.$$

Соотношения (1б) проясняют космологическую сущность "малости" планковских параметров $a_{\rm Pl}$, $t_{\rm Pl}$, равно как и космологический масштаб величин $m_{\rm Pl}$ и $w_{\rm Pl}$, тем самым демонстрируя эвристическую обоснованность представления (16) для постоянной Планка. Более того, согласно (14д), планковская масса, первоначально введенная как чисто нумерологическое соотношение, приобретает вполне определенный физический смысл, количественно характеризуя роль всех масс Вселенной в наблюдаемых явлениях.

В заключение этого раздела приведем значения для безразмерных констант слабого и сильного ядерного взаимодействия, что позволит более полно представить генезис и диапазон интенсивности взаимодействий, реализуемых Вселенной одним и тем же фактором - воздействием ЕМ-вакуума на кирпичики мироздания – атомные ядра и электроны. Слабое ядерное взаимодействие обычно характеризуется константой Ферми G_F четырехфермионного взаимодействия,

равной $G_F = 1.23 \times 10^{-49}$ эрг см³ [43]. Величину квадрата элементарного заряда слабого взаимодействия ("слабого заряда" [43]) будем представлять в виде: $q_F^2 \equiv G_F/a_Z^2$, где $a_Z = 2^{1/2} \hbar/m_Z c \approx 2.91 \times 10^{-16}$ см — характерный размер, связанный с массой промежуточного Z^0 векторного бозона, $m_Z = 91.2 \ \Gamma \Rightarrow B/c^2 = 1.62 \times 10^{-22} \ r.$ Тогда величина соответствующей безразмерной константы равна:

$$\alpha_F = \frac{q_F^2}{\hbar c} = \frac{a_F^2}{a_Z^2} \approx 4.84 \times 10^{-2},$$
(19)

где $a_F = \left(G_F/\hbar c\right)^{1/2} \approx 0.64 \times 10^{-16}$ см, так что соотношение констант слабого ядерного и электромагнитного взаимодействий составляет $\alpha_F/\alpha_e \approx 6.6$. Здесь необходимо заметить, что при введении квадрата элементарного заряда q_F^2 слабого взаимодействия мы использовали для нормировки величину массы векторного бозона, как это принято в квантовой хромодинамике [43]. Использование в некоторых работах для этой цели массы протона с введением безразмерной константы α_{F} слабого ядерного взаимодействия, на ~4 порядка меньшей по величине, нежели введенная выше, представляется неадекватным. По этой причине значение постоянной α_F недооценивается на ~4 порядка (впервые, насколько известно автору, на это обстоятельство было обращено в работе [45]).

Еще один комментарий. Поскольку постоянная Ферми G_F , характеризует четырех- фермионное взаимодействие с участием внешних (по отношению к ядру) частиц - лептонов (электрона и нейтрино), вносящих определенную "слабость" в реализующиеся ядерные процессы, имеет смысл это обстоятельство учитывать явно, понимая, что постоянная тонкой структуры $\alpha_e = 1/137 \approx 0.73 \times 10^{-2}$ близка по величине, согласно (8а), степени перекрытия между казимировскими полями поляризации электрона на внутренней оболочке атома и собственно атомного ядра. Поэтому безразмерную постоянную Ферми α_F имеет смысл представлять в виде:

$$\alpha_F = \alpha_e \alpha_S = \sqrt{2} \frac{a_{Ve}}{a_B} \alpha_S, \qquad (20)$$

где $\alpha_s \approx 7.8$ — истинный параметр, характеризующий непосредственные, реализующиеся внутри ядерной материи взаимодействия кварков *и* и *d* с векторными бозонами W^{\pm} и Z^{0} , пионов с нуклонами. Поэтому параметр α_s имеет смысл рассматривать как "константу сильного внутриядерного взаимодействия". Это значение близко значению безразмерной постоянной α_{OCD} ядерного взаимодействия, вводимой в квантовой хромодинамике при низких энергиях ([43], с. 223). Что же касается параметра α_{g} , то его, как было пояснено выше, можно определять как "константу внешнеядерного гравитационного взаимодействия".

III. КАЗИМИРОВСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВАКУУМА И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА

Введение ЕМ-вакуума как базовой среды Вселенной и казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности ядер и электронов, а также представления о "казимировском поляроне" позволяют преодолеть некоторые из известных проблем в понимании квантовой механики.

3.1. О причинах введения в математический аппарат квантовой механики операторов наблюдаемых величин вместо самих этих величин. Физический смысл операторов в уравнении Дирака

Обсуждая проблемы физической сушности понятий и образов ортодокальной квантовой механики, мы изначально принимаем, что любая частица в каждый момент времени обладает вполне определенными физическими характеристиками (положением в пространстве, импульсом, механическим моментом, потенциальной энергией и т.п.) вне зависимости от присутствия соответствующих измерительных устройств. Конечно, некоторые величины нельзя измерить одновременно, хотя бы потому, что в одну точку пространства нельзя поместить два прибора. В связи с обсуждением в данном разделе проблем, относящихся к уравнению Дирака, следует сразу указать, что вопросы, связанные с физическими причинами существования предела скорости материальных объектов, равного скорости с света в вакууме, равно как и возрастания инерционной массы частиц при релятивистских скоростях, которые обычно не обсуждаются в специальной теории относительности (СТО), поясняются в разделе 2.3.

Причина введения в аппарат квантовой механики операторов состоит исключительно в том, что частицы реально не являются точками из-за казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности этих частиц. Естественно, что к таким объектам нельзя применять непосредственно обычный математический аппарат, включающий, в частности, процедуры дифференцирования. Именно поэтому квантовая механика как адекватная наука о микромире приобрела мате-

1106

матический аппарат с введением операторов, соответствующих наблюдаемым характеристикам, способным принимать разнообразные значения и направления в пространстве, и волновых функций $\psi(\vec{r},t)$, на которые вводимые операторы должны действовать. И именно в этом состоит *принцип соответствия* в квантовой механике. Согласно этому принципу, каждой физической ха-

гласно этому принципу, каждой физической характеристике обязан соответствовать оператор, и обратно: каждому оператору в квантовой механике должна соответствовать физическая характеристика, и формула преобразования оператора этой характеристики должна быть идентична формуле преобразования самой характеристики.

На важность последнего обстоятельства указывается в работе Вильфа [4] в связи с существующей проблемой квантовой электродинамики, которая практически не обсуждается в литературе. Речь идет об отсутствии квантово-механической обоснованности уравнения Дирака для свободной частицы, которое, как известно, было постулировано Дираком в 1928 г. В шредингеровском представлении оно имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{x},t)}{\partial t} = c \left[\sum_{j=1}^{3} \hat{\alpha}_{j} \hat{p}_{j} + m_{0} c \hat{\alpha}_{0} \right] \psi(\vec{x},t).$$
(21)

Здесь m_0 — масса покоя электрона; $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3)$ и t — пространственные координаты и время соответственно; $\hat{p}_j = -i\hbar\partial/\partial x_j$ — три оператора компонент импульса (по x_1, x_2, x_3); $\psi(\vec{x}, t)$ — четырёхкомпонентная комплексная волновая функция (биспинор); $\hat{\alpha}_0$, $\hat{\alpha}_1$, $\hat{\alpha}_2$, $\hat{\alpha}_3$ — линейные операторы над пространством биспиноров, которые действуют на волновую функцию. Эти операторы подобраны так, что каждая пара таких операторов антикоммутирует, а квадрат каждого равен единице:

 $\hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j = -\hat{\alpha}_j \hat{\alpha}_i$, где $i \neq j$, и индексы *i* и*j* меняются от 0 до 3;

 $\hat{\alpha}_{i}^{2} = 1$ для *i* от 0 до 3.

В обсуждаемом представлении эти операторы выражаются матрицами размера 4 × 4, называемыми альфа-матрицами Дирака. Необходимо подчеркнуть, что указанные операторы были введены как чисто математические образы, безотносительно к принципу соответствия:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \hat{\vec{\alpha}} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\vec{\sigma}} \\ \hat{\vec{\sigma}} & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \sigma_y &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Здесь 0 и $I - 2 \times 2$ нулевая и единичная матрицы, соответственно; σ_j (j = x, y, z) — матрицы Паули. Матрицы $\hat{\sigma}$ использовались Паули при введении

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

векторного оператора спина $\hat{\vec{s}} = (1/2)\hbar\hat{\vec{\sigma}}$ при выводе уравнения для двухкомпонентной волновой функции (спинора) $\phi(\vec{x},t)$ нерелятивистской частицы со спином 1/2 во внешнем электромагнитном поле:

$$i\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2}{2m_0}\varphi - \frac{e\hbar}{2m_0c}\vec{\sigma}\vec{H}\varphi + e\Phi\varphi.$$
(21a)

Здесь $\Phi(\vec{x},t)$ и $\vec{A}(\vec{x},t)$ – соответственно, скалярный и векторный потенциал электромагнитного поля, $\vec{H} = \text{гоt } \vec{A}$ – напряженность магнитного поля. Для разрешения проблемы введения для альфа-операторов соответствующих им физических характеристик Φ . Вильфом в работе [4] было введено вместо $\hat{\alpha}_0$ и $\hat{\alpha}$ два размерных оператора:

$$\hat{\tau}_{0} = \frac{2^{1/2}\hbar}{m_{0}c^{2}}\hat{\alpha}_{0} \equiv \tau_{0} \begin{pmatrix} I & 0\\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

$$\hat{R}_{j} = \frac{2^{1/2}\hbar}{m_{0}c}\hat{\alpha}_{0}\hat{\alpha}_{j} \equiv R_{0} \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma}\\ -\vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix},$$
(22)

которым были поставлены в соответствие некий временной интервал τ_0 (период) и некий радиусвектор \vec{R} точки сферы на некоторой сфере, ее центр соответствовал центру инерции "точечного" электрона, перемещение которого характеризовалось импульсом $\vec{p} = m_0 \vec{u}$, где m_0 и \vec{u} – соответственно, масса и вектор скорости электрона в базовой системе отсчета, связанной с ЕМ-вакуумом. С использованием этих операторов уравнение Дирака приобретало вид:

$$\left(i\hbar\hat{\tau}_{0}\frac{\partial}{\partial t}-\sum_{j=1}^{3}\hat{R}_{j}\hat{p}_{j}\right)\psi(\vec{x},t)=\hbar\psi(\vec{x},t).$$
(216)

Для стационарного состояния с энергией є получаем уравнение:

$$\left[\hat{\epsilon}\hat{\tau}_{0}-\hat{\vec{R}}\hat{\vec{p}}\right]\psi(\vec{x},t)=\hbar\psi(\vec{x},t).$$
(23)

Поскольку для состояний с определенным значением импульса оператор импульса совпадает с вектором импульса, то представляя четырехкомпонентного биспинор ψ через двухкомпонентные спиноры φ и χ , следуя А.С. Давыдову [46], получаем систему уравнений:

$$\varepsilon \tau_0 \hat{I} \varphi - R_0 \hat{\vec{\sigma}} \vec{p} \chi = 0, \qquad (23a)$$

$$-\varepsilon\tau_0\hat{I}\chi + R_0\hat{\sigma}\vec{p}\phi = 0.$$
(236)

Для разрешения системы уравнений (23а)–(23б) необходимо, чтобы ее определитель равнялся нулю. После ряда преобразований, учитывая операторное тождество:

$$\left(\vec{\sigma}\vec{A}\right)\left(\vec{\sigma}\vec{B}\right) = \vec{A}\vec{B} + i\vec{\sigma}\left[\vec{A}\vec{B}\right],$$

для произвольных векторов \vec{A} и \vec{B} , коммутирующих с $\hat{\sigma}$, получаем:

$$\varepsilon^{2} = \frac{1}{\tau_{0}^{2}} \left(2\hbar^{2} + R_{0}^{2}p^{2} \right) = m_{0}^{2}c^{4} + p^{2}c^{2} \equiv m^{2}c^{4}.$$
 (24)

Введение представлений об электроне как о "казимировском поляроне" позволяет поставить в соответствие введенным в работе [4] операторам

 $\hat{\tau}_0$ и \vec{R} более физически понятные характеристики электрона. Векторный оператор \vec{R} естественно связывается с представлениями об электроне не как о точечной элементарной частице, а как о "казимировском поляроне" с характерным размером $R_0 = 2^{1/2} \hbar/m_0 c$ области поляризации ЕМвакуума при $\vec{u} = 0$. Скалярному оператору $\hat{\tau}_0$ можно поставить в соответствие характерное время перестройки области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электрона при его движении в ЕМ-вакууме, происходящей за счет обмена виртуальными фотонами и играющего роль своего рода "смазки" при движении частицы в ЕМ-вакууме (см. раздел 2.3). При релятивистских скоростях электрона казимировская поляризация ЕМ-вакуума в направлении движения падает. В ультрарелятивистском случае $(u \rightarrow c)$, когда практически вся энергия связывается с движущейся массой и можно полагать $m = m_0 \eta_{\mu} \equiv$ $\equiv m_0 \left(1 - u^2/c^2\right)^{-1/2}$, величина характерного размера релятивистского полярона $R_u = R_0 \left(1 - u^2/c^2\right)^{1/2}$ в направлении его движения из-за потери доли "смазки" резко падает, возрастает сопротивление движению, вследствие чего возрастает инерционная масса (потенциальная энергия) электрона. Скалярному оператору $\hat{\tau}_0$ в этом случае ставится в соответствие уменьшающееся время $\tau_{0u} = \tau_0 \left(1 - u^2 / c^2\right)^{1/2}$ перестройки области казимировской поляризации ЕМ-вакуума, необходимой для движения электрона. Поэтому уравнение Дирака фактически следует рассматривать как уравнение для казимировского ЕМ-полярона, который можно определить как полярон Дирака-Вильфа, а не точечного электрона.

3.2. Физическая сущность образа волна-частица

Представление о волне де Бройля, как известно, не вписывается в уравнения квантовой механики и выражает лишь саму идею совмещения в одном объекте волновых и корпускулярных свойств. Вводимые в ортодоксальной квантовой механике волны-частицы де Бройля просто постулируются, и им вынужденно приписывается временная дисперсия. В силу последнего обстоятельства волна де Бройля должна распадаться на микроскопических расстояниях. "Именно это не позволило основоположникам квантовой механики связать волну де Бройля с каким-либо реальным свойством стабильного электрона. Но любой серийный электронный микроскоп просвечивающего типа работает вопреки ортодоксальной трактовке физики микромира. В практике электронной микроскопии приходится считать, что внутри микроскопа волна де Бройля фактически сопровождает электрон и без распада проходит значительное расстояние от катода до детектора. Электроны в пучке микроскопа демонстрируют корпускулярные и волновые свойства ОДНОВРЕМЕННО, а не "либо-либо", как принято утверждать" [47].

При введении ЕМ-вакуума как базовой среды и представлений о казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности элементарных частиц и атомных ядер возникает возможность рассмотрения образа волна-частица в рамках квантовой механики. Действительно, перемещение каждого такого ЕМ-полярона с массой *m* и характерным размером $a_V = 2^{1/2} \hbar/mc$ в ЕМ-вакууме со скоростью *и* фактически означает перемещение фиксируемой по размеру локальной гетерогенности ЕМ-вакуума с импульсом p = mu и энергией $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} = mc^2$, где m_0 – масса частицы при u = 0.

Полагаем, что именно с этой перемещающейся областью локальной гетерогенности ЕМ-вакуума как уединенной волны следует связывать вводимый в квантовой механике образ волны-частицы. Выполнение требования соответствия всех операторов, вводимых в уравнение Дирака для электрона, наблюдаемым характеристикам таких частиц, как это предлагает Вильф [4] при замене, согласно (22), части операторов в уравнение Дирака размерными операторами $\hat{\tau}_0$ и \hat{R}_j , фактически превращает, как отмечено выше, релятивистское уравнение Дирака в уравнение для ЕМ-полярона как волны-частицы "Дирака–Вильфа".

Как следует из анализа уравнения Дирака для электрона, длину вводимой волны λ_{DW} естественно связывать с характерным размером R_u казимировского полярона, т.е. полагать $\lambda_{DW} = 2^{1/2} \hbar/mc$, а циклическую частоту ω_{0u} релаксационной перестройки области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности переносимой частицы при ее смещении естественно связывать с вводимым в уравнении Дирака параметром τ_{0u} , так что $\omega_{0u} = 2\pi/\tau_{0u}$. Если характеризовать перемещение рассматриваемого возмущения ЕМ вакуума волновым числом $k_{DW} = 2\pi/\lambda_{DW}$, то для фазовой скорости u_{ph} возникающей в ЕМ- вакууме волны, продуцируемой
при перемещении ЕМ-полярона, получаем выражение: $u_{ph} = \omega_{0u}/k_{DW} = \lambda_{DW}/\tau_{0u} = R_0/\tau_0$. При этом для групповой скорости u_g "волны Дирака— Вильфа" как общей уединенной волны (переносимого ЕМ-полярона и сопровождающего этот перенос возмущения ЕМ-вакуума) получаем: $u_g = dE/dp = u$.

Поскольку в данном случае подстройка фазы общей уединенной волны не зависит от частоты и определяется постоянной величиной (отношением R_0/τ_0), то временная дисперсия отсутствует, и размывания волны-частицы Дирака—Вильфа электрона, других стабильных элементарных частиц и стабильных атомных ядер по мере их распространения не будет происходить.

Это полностью соответствует результатам работы Л. Бибермана, Н. Сушкина и В. Фабриканта [48], в которой было экспериментально подтверждено, что волновые свойства присущи не только потоку электронов, но и каждому электрону в отдельности. Было показано, что даже в случае неинтенсивного электронного пучка, когда каждый электрон проходит через прибор независимо от других, возникающая при длительной экспозиции дифракционная картина не отличается от дифракционных картин, получаемых при короткой экспозиции для потоков электронов, в миллионы раз более интенсивных. Электрон (его кинетическая энергия составляла $E_e = 72$ кэВ) проходил прибор за 8.5×10^{-9} с, затем в течение в 30000 раз (!) большего интервала времени (в среднем) прибор оставался пуст, и лишь после этого через него проходил новый электрон. Очевидно, что при таком огромном интервале времени между последовательными прохождениями вероятность одновременного прохождения хотя бы двух электронов ничтожна. Введенные представления об электроне как казимировском поляроне позволяют понять результаты этой классической, но мало цитируемой работы В.А. Фабриканта и его учеников, а также обосновать базовую гипотезу ортодоксальной квантовой механики об адекватности образа волна-частица Дирака-Вильфа применительно к элементарным частицам и атомным ядрам.

3.3. Физическая сущность квантово-механического туннелирования

Возникает вопрос, как в рамках развиваемых представлений о казимировской поляризации электрона и формировании казимировского ЕМполярона можно установить физическую сущность "квантово-механического туннелирования". Более конкретно, речь идет о понимании физических причин экспоненциальной зависимости коэффициента прозрачности *P* туннельного барьера электрона как ЕМ-полярона от параметров барьера — величины потенциальной энергии и толщины барьера, а также независимости Р от температуры. В качестве "потенциального барьера" будем рассматривать тонкий диэлектрический слой, а ЕМ-полярон диффузионным образом переносится через этот слой. Полагаем, что казимировская поляризация электронов обусловливает возможность их вхождения в объем любого макроскопического объекта, с неизбежностью пронизанного ЕМ-вакуумом, в данном случае, барьерного диэлектрического слоя. При этом исходная казимировская поляризация электрона при внедрении его в другую среду (диэлектрический слой) может измениться. Будем связывать барьерные свойства диэлектрического слоя, препятствующие движению в нем казимировского ЕМ-полярона, с существованием отталкивающего потенциального поля, которое создается распределенными по диэлектрическому слою центрами.

Ниже покажем, как соответствующее модельное рассмотрение [49] позволяет получить требуемое выражение для коэффициента прозрачности Р потенциального барьера. При этом величину Р будем определять как отношение плотности потока прошедших сквозь барьер ЕМ-поляронов к плотности потока ЕМ-поляронов, падающих на барьер. Следуя [49, 50], рассмотрим диффузионный перенос частиц, в рассматриваемом случае казимировских ЕМ-поляронов, находящихся в некоторой базовой среде, через барьерный диэлектрический слой толщины d ($0 \le x \le d$), где x = dкоордината, перпендикулярная к поверхности слоя. Ограничим себя рассмотрением модели хаотически распределенных в объеме слоя примесных центров с короткодействующим отталкивательным для переносимых частиц потенциалом $U(\vec{r})$, где $\vec{r}(x, \vec{\rho})$ — радиус-вектор диффундирующей частицы и $\vec{\rho}$ – двумерный радиус-вектор в плоскости (*y*, *z*). В этом случае эффективный отталкивательный потенциал, действующий на диффундирующую частицу, определяется пространственной конфигурацией примесных центров:

$$U(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} U_0 \left(\vec{r} - \vec{R}_j \right).$$
(25)

Здесь \vec{R}_j — радиус-вектор *j*-го примесного центра (*j* = 1, 2,, *N*) и *N* — общее число примесных центров в барьерном слое. Слагаемое $U_0(\vec{r} - \vec{R}_j)$ в выражении (25) определяется видом отталкивательного парного короткодействующего потенциала переносимой частицы с отталкивательным центром:

$$U_0\left(\vec{r}-\vec{R}_j\right) = u_0 \exp\left(-\frac{\left|\vec{r}-\vec{R}_j\right|}{a_s}\right),\tag{26}$$

где a_S — параметр короткодействующего потенциала ($a_S \ll d$). При этом полагаем, что плотность отталкивающих центров достаточно велика, чтобы исключить возможность проницаемости (реализации "порога протекания") частиц через достаточно "толстый" слой.

Ограничимся рассмотрением стационарного потока диффундирующих частиц через диэлектрический слой, и соответствующее уравнение переноса для частиц, характеризующихся локальной концентрацией $c(x, \vec{\rho})$, будем представлять в виде:

$$\operatorname{div} \left[D \operatorname{grad} + \mu \operatorname{grad} U(x, \vec{\rho}) \right] c(x, \vec{\rho}) = 0.$$
 (27)

Здесь D — коэффициент диффузии частиц в "однородной", не содержащей отталкивательных центров матрице; μ — подвижность частиц в локальных силовых полях. В дальнейшем полагаем,

 $D/\mu = k_{\rm B}T \equiv \beta^{-1}$, где T – абсолютная температура, $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана.

В соответствии с [31] (см. также раздел 2), будем рассматривать состояния переносимых частиц на межфазной границе с барьерным слоем как суперпозицию двух состояний: собственно состояния на межфазной границе – состояния І (характеризуется "поверхностными" концентрациями n_0 и n_d , соответственно, на межфазных границах x = 0 и x = d) и "смежного" состояния II (характеризуется "объемной" концентрацией с), с которого и "начинается" хаотическое блуждание – диффузионный перенос. Граничные условия в этом случае представляют собой уравнения материального баланса переносимых частиц между этими состояниями и диффузионной областью. Полагая, что прошедшие через барьерный слой частицы необратимо связываются, при стационарном режиме переноса, мы имеем [49]:

$$\begin{aligned} x &= 0: \quad \lambda_0 n_0 + \nu_0 n_0 = J_0 + \chi_0 c, \\ \lambda_0 n_0 &= \chi_0 c + J_M; \end{aligned}$$
 (28)

$$x = d: \quad \lambda_d n_d + \nu_d n_d = \chi_d c, \quad -\lambda_d n_d + \chi_d c = J_M; (29)$$

где J_M — поток частиц через барьерный слой; J_0 поток частиц из базовой среды на поверхность (x = 0) барьерного слоя; $\lambda_{0(d)}$, $\chi_{0(d)}$ и $v_{0(d)}$ — константы скорости соответствующих переходов из состояний I в состояния II, из состояний II в состояния I, из состояний I в базовую среду.

Разрешая (28) и (29) относительно граничных значений концентраций $c(0,\vec{\rho})$ и $c(d,\vec{\rho})$, а также учитывая

$$-D\frac{dc}{dx}\Big|_{x=0} = -D\frac{dc}{dx}\Big|_{x=d} = J_M$$

определяем граничные условия для частиц, диффундирующих через барьерный слой [53]:

$$x = 0: \quad (1 + \alpha_0) D \frac{dc}{dx} + J_0 = \kappa_0 c, \tag{30}$$

$$\kappa = d: -(1 + \alpha_d) D \frac{dc}{dx} = \kappa_d c, \qquad (31)$$

где

$$\kappa_{0(d)} = \alpha_{0(d)} \chi_{0(d)}, \quad \alpha_{0(d)} = \frac{\nu_{0(d)}}{\lambda_{0(d)}}.$$
(32)

Решение уравнения (27) имеет вид:

$$c(x,\vec{\rho}) = \exp\left[\beta U(0,\vec{\rho})\right] \left\{ \exp\left[-\beta U(x,\vec{\rho})\right]c(0,\vec{\rho}) - \frac{J_M}{D} \int_0^x \exp\left[-\beta \left(U(x,\vec{\rho}) - U(\xi,\vec{\rho})\right)\right]d\xi \right\}.$$
(33)

Будем полагать, что действующий на диффундирующие частицы хаотический потенциал $U(x, \vec{\rho})$ зависит только от двумерного радиуса-вектора $\vec{\rho}$ в плоскости (y, z), т.е. одинаков в каждом поперечном сечении *x*:

$$U(x,\vec{\rho}) = \varphi(\vec{\rho}). \tag{34}$$

В этом случае выражение для стационарного потока $J_M [J_M = (\vec{J})_x - x$ -я компонента вектора потока \vec{J} ; $(\vec{J})_y = (\vec{J})_z = 0$] через диэлектрический слой с учетом условий (28)–(32) имеет вид:

$$J_M = \frac{D}{d} \exp\left[-\beta \varphi(\vec{\rho})\right] [c(0,\vec{\rho}) - c(d,\vec{\rho})], \qquad (35)$$

$$c(0,\vec{\rho}) = \frac{1}{\kappa_0} [J_0 - (1 + \alpha_0) J_M], \qquad (30a)$$

$$c(d,\vec{\rho}) = \frac{1}{\kappa_d} (1 + \alpha_d) J_M.$$
(31a)

Выражение (35), полученное на основе предположения (34), фактически означает, что наибольший вклад в перенос частиц через барьерный слой будут формировать области, в которых чисто флуктуационно понижена концентрация отталкивательных центров, препятствующих проникновению диффундирующих частиц в этот слой. Тогда общее выражение для потока \overline{J}_M через барьерный слой, полученное на основе (35) и (30а) и (31а), после усреднения по всем положениям примесных рассеивающих центров, можно представить в виде:

$$\overline{J}_{M} = \frac{D}{d} \langle \exp[-\beta \varphi(\vec{\rho})] \rangle \times \\ \times \left\{ \frac{J_{0}}{\kappa_{0}} - \left[\frac{1 + \alpha_{0}}{\kappa_{0}} + \frac{1 + \alpha_{d}}{\kappa_{d}} \right] \overline{J}_{M} \right\},$$
(36)

где угловые скобки (...) означают усреднение по положениям хаотически распределенных рассеи-

вающих центров в барьерном слое. Наиболее просто процедура усреднения реализуется при пуассоновском распределении центров.

Для короткодействующего отталкивательного потенциала (26) [при условии $u_0\beta\exp(-d/a_S) \gg 1$] получаем [49, 50]:

$$\langle \exp\left[-\beta\varphi(\vec{\rho})\right]\rangle =$$

$$= \exp\left[-\pi\left(1 + \frac{2\gamma_E}{\ln\left(u_0\beta\right)}\right)Ca_S^2\ln^2\left(u_0\beta\right)d\right] \equiv f_S,$$
(37)

где C = N/Sd – объемная концентрация рассеивающих центров, γ_E – постоянная Эйлера. Окончательное выражение для потока \overline{J}_M (полагаем, что $\kappa_{0(d)}$ и $\alpha_{0(d)}$ не зависят от J_M) имеет вид:

$$\overline{J}_M = J_0 \left(1 + \alpha_0 + \frac{(1 + \alpha_d)\kappa_0}{\kappa_d} + \frac{\kappa_0 d}{Df_S} \right)^{-1}.$$
 (38)

В простейшем случае, когда

$$\kappa_0 = \kappa_d \equiv \kappa, \quad \alpha_0 = \alpha_d \equiv \alpha,$$

для коэффициента прозрачности получаем:

$$P_{S} = \frac{\overline{J}_{M}}{J_{0}} = \left[2(1+\alpha) + \frac{\kappa d}{Df_{S}}\right]^{-1}.$$
 (39)

При 2(1 + α) $\gg \kappa d(Df_Q)^{-1}$ величина P_S не зависит от выбора потенциала и определяется исключительно состоянием поверхности барьерного слоя:

$$P_S \approx \left[2(1+\alpha)\right]^{-1},\tag{40}$$

и проходящий через барьерный слой поток не зависит от толщины *d* этого слоя.

При 2(1 + α) « $\kappa d(Df_S)^{-1}$ из (39) и (37) следует выражение для коэффициента прозрачности барьерного слоя при рассматриваемом типе отталкивательного потенциала:

$$P_{S} = \frac{D}{\kappa d} \exp\left[-\pi \left(1 + \frac{2\gamma_{E}}{\ln(u_{0}\beta)}\right) \left(Ca_{S}^{2}\ln^{2}(u_{0}\beta)\right)d\right].$$
(41)

Таким образом, коэффициент прозрачности барьерного слоя представляется в виде экспоненциальной зависимости от параметров потенциалов отталкивания и от толщины слоя, в соответствии с общим характером таких зависимостей в квантовой механике. Смысл полученных расчетных зависимостей $P_S = P_S(d)$ состоит в том, что частица может эффективно проходить через достаточно тонкий барьерный слой только в тех областях барьера, в которых отталкивательные силы ослаблены вследствие неизбежно реализующегося при случайном распределении отталкивательных центров флуктуационного понижения их концентрации.

Качественно результат должен измениться лишь при сильной коррелированности в располо-

жении отталкивательных центров, в частности, при их равновесном распределении по объему барьерного слоя. Действительно, именно с сильной структурной неравновесностью пуассоновского распределения отталкивательных центров в барьерном слое может быть связана нетривиальная температурная зависимость фактора f_S , определяюшего обшее выражение (38) для потока частиц через барьерный слой (см. также [55]), в том числе, практически отсутствие (логарифмический характер) температурной зависимости при короткодействующем характере потенциала отталкивания. что считается свойственным процессам туннелирования в квантовой механике. Так что именно воздействия на переносимый ЕМ-полярон со стороны короткодействующих потенциалов отталкивания в барьерных слоях наиболее адекватно отражают сущность феномена, рассматриваемого в квантовой механике как туннелирование.

Несмотря на приводимое чисто классическое рассмотрение задачи проникновения ("растворение" в приповерхностном слое и последующая диффузия) чисто квантового объекта – казимировского ЕМ-полярона – через барьерный слой, полученное выражение для коэффициента P_S прозрачности барьерного слоя по существу близко соответствующему коэффициенту в квантовой механике. Действительно, оба выражения зависят от характеристик общего потенциального поля внутри барьерного слоя, эффективно не зависят от температуры и экспоненциально уменьшаются с увеличением его толщины. Автор полагает, что именно в силу указанных обстоятельств квантовая механика, физическая сущность которой, на что указывал Р. Фейнман, остается неясной, позволила создать базовые основы микро- и наноэлектроники, реализовать разработки многих технических устройств и установок. Очевидны успехи в приложениях квантовой механики и квантовой химии к расчетам атомных спектров и определению параметров электронной структуры сложных молекулярных систем.

В заключение этого раздела следует подчеркнуть, что предпринятая попытка выяснить физическую сущность квантовой механики преследует только одну цель — лучше понимать содержание результатов и степень адекватности устанавливаемых параметров, получаемых не только в рамках квантовой механики, но и в смежных областях квантовой химии, ядерной физике, космологии, физике полупроводников, физике низких температур.

3.4. Запутанные ("повязанные") состояния частиц в квантовой механике

Как известно, одним из центральных понятий в квантовой механике, если иметь в виду ее информационные аспекты и проблему квантовых компьютеров [51], является введенное Шредингером понятие "entangled states", т.е. "запутанные состояния", как обычно представляется в русском переводе, для которых волновая функция системы частиц не распадается на произведение индивидуальных волновых функций каждой из частиц. Более адекватным термином при переводе этого понятия на русский язык, как считал Б.Б. Кадомцев [51], и автор солидарен с ним, следует считать "повязанные" состояния. Соответствующие аргументы будут приведены ниже.

Введение образа "повязанные состояния" было вызвано публикацией статьи Эйнштейна. Подольского и Розена [52], известной под аббревиатурой ЭПР и рассматриваемой сегодня как парадокс ЭПР, в которой было указано на неполноту квантовой механики из-за ее несовместимости с понятием "объективной реальности" на основе мысленного эксперимента, заключающегося в измерении параметров микрообъекта косвенным образом, не оказывая на этот объект непосредственного воздействия. Известно, что квантовая механика предсказывает сильную корреляцию между измерениями состояния частиц, первоначально находящихся в "повязанном" состоянии, для которого волновая функция не распадается на произведение волновых функций каждой из частиц. Это могут быть измерения линейной или эллиптической поляризации двух "повязанных" (по состоянию поляризации) фотонов, измерения проекции спина частиц со спином 1/2, образующихся при распаде частицы с нулевым спином, на одно из пространственных направлений. В рамках квантовой механики должна реализоваться сильная внутренняя корреляция: измерение, проводимое с фиксацией состояния одной частицы, должно приводить к изменению волной функции второй частицы, даже если она находится достаточно далеко от первой частицы. Согласно [52], такой корреляции быть не должно: процесс измерения состояния первой частицы никоим образом не должен влиять на вторую систему в силу отсутствия какой-либо причинной обусловленности, и "никакое разумное определение реальности не должно допускать этого". Такая концепция, получившая название "локального реализма" вызвала резкое неприятие ряда физиков.

Как показали результаты последующих экспериментальных исследований [53–55], в частности, работы Аспекта с коллегами (изучавших корреляции поляризации пар фотонов при использовании анализаторов, которые переключались с темпом быстрее c/L, где c – скорость света, L –

расстояние между детекторами), обсуждаемые корреляции существуют в любой момент времени и информация о проводимых измерениях не переносится никаким сигналом (см. [51], с.123). Естественно, вопросы при этом остаются. Прежде всего, остается неясным: какова физическая сущность, генезис описываемых корреляций частиц, первоначально находящихся в "запутанном" состоянии? А также: указывают ли полученные результаты на нарушение принципа причинности, с чем никак не мог смириться Эйнштейн?

Как полагает автор, введение представлений о ЕМ-вакууме как базовой среде и о казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности атомных ядер и электронов позволяет снять все возникающие вопросы, если принять, что состояние с существенным перекрытием областей казимировской поляризацией двух или более частиц адекватно введенному Шредингером понятию "повязанного состояния" квантовых частиц. В таком случае более естественным представляется использование именно образа "квантовой повязанности", поскольку термин "запутанности" не несет никакого смыслового содержания применительно к "привязанным друг к другу" системам. При этом очевидна и нелокальность любых процессов с участием квантовых частиц, рассматриваемых как неточечные объекты, ЕМ-поляроны (или "казимировские поляроны"), с которыми связывается область казимировской поляризации ЕМ-вакуума. Для электронов характерный размер этой области составляет $a_{Ve} = 5.2 \times 10^{-11}$ см, а для протонов – $a_{Vp} = 2.82 \times 10^{-14}$ см.

В то же время фиксируемая сильная корреляция между измерениями состояния частиц, первоначально находящихся в "повязанном" состоянии, при котором измерение, проводимое с фиксацией состояния одной частицы, приводит к изменению волновой функции второй частицы, обусловливается сохранением перекрытия областей казимировской поляризации разлетающихся частиц и при увеличении расстояния между частицами из-за дальнодействующего характера казимировского взаимодействия. Именно на этой основе можно понимать указанные выше экспериментальные данные [53–55], которые никоим образом не нарушают принцип причинности. Естественно, что рассматриваемая корреляция должна нарушаться, когда вторая частица окажется в области более сильного "казимировского" воздействия со стороны какой-либо третьей частицы. Что же касается возможной протяженности взаимосвязанности казимировских областей множества частиц, то расстояния, на которых такие взаимосвязи проявляются, как демонстрируют феномены, могут достигать космологических масштабов.

Для понимания характера возникающей связи, меры (степени) "квантовой повязанности" или просто повязанности состояния двух частиц рассмотрим пример формировании единой системы из двух электронов, на которые не действуют какие-либо иные частицы или сторонние поля. В этом случае казимировская потенциальная энергия $U_e(\xi; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ двух электронов, локализованных в точках с радиус-векторами \vec{r}_1 и \vec{r}_2 и имеющих массы *m*, в точке с радиус-вектором ξ в ЕМ-вакууме имеет вид (ср. (14)):

$$U_{e}\left(\vec{\xi};\vec{r_{1}},\vec{r_{2}}\right) = -\frac{\sqrt{2\hbar c}}{\left|\vec{\xi}-\vec{r_{1}}\right|} - \frac{\sqrt{2\hbar c}}{\left|\vec{\xi}-\vec{r_{2}}\right|} + \frac{e^{2}}{\left|\vec{\xi}-\left|\vec{r_{1}}-\vec{r_{2}}\right|\right|}.$$
 (42)

Введем радиус-вектор \vec{R} центра масс рассматриваемых частиц, а также радиус-вектор $\vec{\rho}$ разности радиусов-векторов $\vec{r_1}$ и $\vec{r_2}$ соответствующих частиц:

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r_1} + \vec{r_2}), \quad \vec{\rho} = \vec{r_1} - \vec{r_2}.$$

Тогда

$$U_{e}(\vec{\xi};\vec{r_{1}},\vec{r_{2}}) = -2^{3/2}\hbar c \times \\ \times \left[\frac{1}{|2\vec{\xi} - 2\vec{R} - \vec{\rho}|} + \frac{1}{|2\vec{\xi} - 2\vec{R} + \vec{\rho}|}\right] + \frac{e^{2}}{|\vec{\xi} - \vec{\rho}|}.$$
 (42a)

Поскольку нас интересует только потенциальная энергия электронов, то для исключения из рассмотрения динамики системы в целом выберем $\vec{\xi} = \vec{R}$. Получаем в этом случае:

$$U_{e}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2})\Big|_{\vec{\xi}=\vec{R}} \equiv U_{e}(\rho) = -2^{5/2}\frac{\hbar c}{\rho} + \frac{e^{2}}{\rho} = -2^{5/2}\frac{\hbar c}{\rho}\Big(1 - \frac{e^{2}}{\hbar c}\Big) \approx -2^{5/2}\frac{\hbar c}{\rho}.$$
(426)

Полученный результат означает, что в электронных подсистемах кулоновское отталкивание практически не должно препятствовать формированию устойчивых объединенных систем не только двух, но и большего числа "повязанных" электронов. Так, для случая трех электронов соответствующая потенциальная энергия электронов, локализованных в точках с радиус-векторами \vec{r}_1, \vec{r}_2 и \vec{r}_3 , в точке с радиус-вектором $\vec{\xi}$ в ЕМ- вакууме имеет вид:

$$U_{e}\left(\vec{\xi};\vec{r}_{1},\vec{r}_{2},\vec{r}_{3}\right) = -\frac{\sqrt{2}\hbar c}{\left|\vec{\xi}-\vec{r}_{1}\right|} - \frac{\sqrt{2}\hbar c}{\left|\vec{\xi}-\vec{r}_{2}\right|} - \frac{\sqrt{2}\hbar c}{\left|\vec{\xi}-\vec{r}_{3}\right|} + \frac{e^{2}}{\left|\vec{\xi}-\left|\vec{r}_{1}-\vec{r}_{3}\right|\right|} + \frac{e^{2}}{\left|\vec{\xi}-\left|\vec{r}_{1}-\vec{r}_{3}\right|\right|} + \frac{e^{2}}{\left|\vec{\xi}-\left|\vec{r}_{2}-\vec{r}_{3}\right|\right|}.$$
(43)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

Введем радиус-вектор \vec{R} центра масс рассматриваемых частиц, а также относительные радиусвектора $\vec{\rho}$ и $\vec{\rho}_1$ согласно:

$$\vec{R} = \frac{1}{3}(\vec{r_1} + \vec{r_2} + \vec{r_3}), \quad \vec{\rho} = \vec{r_2} - \vec{r_3}$$
$$\vec{\rho}_1 = \vec{r_1} - \frac{1}{2}(\vec{r_2} - \vec{r_3}).$$

Приведем выражение для потенциальной энергии рассматриваемой системы из трех частиц в точке $\vec{\xi} = \vec{R}$, выбирая $\vec{R} = 0$. Тогда:

$$U_{e} \Big|_{\bar{\xi}=\bar{R}=0} = -3\sqrt{2}\hbar c \left\{ \frac{1}{2\rho_{1}} + \frac{2}{|3\bar{\rho} + 2\bar{\rho}_{1}|} + \frac{2}{|3\bar{\rho} - 2\bar{\rho}_{1}|} - \frac{e^{2}}{3\sqrt{2}\hbar c} \left[\frac{1}{\rho} + \frac{2}{|\bar{\rho} + 2\bar{\rho}_{1}|} + \frac{2}{|\bar{\rho} - 2\bar{\rho}_{1}|} \right] \right\}.$$
(43a)

Поскольку "казимировский размер электрона" является вполне определенной величиной, то слагаемые в квадратных скобках и первые три слагаемых в фигурных скобках должны иметь один порядок величины, так что вполне вероятно существование устойчивых систем трех "повязанных" электронов.

Очевидно, что по мере возрастания числа Z "повязанных" электронов в объединенных электронных системах, в частности, в электронных подсистемах атома, устойчивость таких образований должна уменьшаться вследствие возрастания эффектов кулоновского отталкивания: число электронных пар возрастает как Z(Z-1), тогда как энергия казимировского связывания электронной системы с ЕМ-вакуумом возрастает пропорционально Z. Основанные на таких заключениях оценки дают для максимального числа N_z электронов в ассоциатах: $N_Z \approx e^2 / \sqrt{2}\hbar c \sim 190$. Поэтому можно полагать, что именно казимировская поляризация электронных подсистем атомов всех элементов, составляющих Периодическую систему элементов Д.И. Менделеева, определяет их устойчивость, несмотря на кулоновское расталкивание электронов при высокой степени компактности электронных подсистем многоэлектронных атомов. На последнее указывает относительно небольшое возрастание размеров атомов – от атома водорода (~ 0.05нм) до атомов, количество электронов у которых превышает сотню (~0.15нм).

При квантово-механических расчетах энергетических состояний многоэлектронных систем, как известно, требуется антисимметризация соответствующих волновых функций. Естественно полагать, что указанное требование отражает феномен формирования единых электронных подсистем для каждого атома, связь в которых реализуется вследствие перекрытия областей казимировской поляризации электронов с определенным упорядочением по спинам (согласно [56], спин частицы можно рассматривать как момент, возникающий в результате циркуляции энергии или потока импульса в поле, ассоциированном с самой частицей), и при этом феномен квантовой повязанности обеспечивает устойчивость атомов, определяя необходимый перепад давления ЕМвакуума вне и внутри и электронных подсистем.

На последнее обстоятельство – устойчивость многоэлектронных систем – ранее обращалось внимание [57] в связи с феноменом образования заряженных электронных кластеров с высокой плотностью заряда в квантовых точках [58], а также с формированием высокоплотных по электронам токовых нитей в силовых приборах микроэлектроники при инициировании микродуговых разрядных процессов [59]. Полагаем, что именно давление Казимира определяло в этих системах с высокой электронной плотностью сцепление ("когезию") электронов, преодолевающее их кулоновское расталкивание. Не исключено, что казимировские эффекты проявляют себя и при образовании σ- и π-связей в химических соединениях, куперовских электронных пар, при туннелировании в ядерных процессах куперовских пар повязанных нуклонов [60].

В заключение этого раздела рассмотрим еще один вопрос, который после создания квантовой механики в литературе не обсуждается — вопрос о природе устойчивости атома. Прежде всего, полагаем, что в микромире каких-то специальных физических законов не существует, и электроны при круговом движении относительно ядра должны продуцировать тормозное излучение, как и электроны при своем движении в кулоновском поле ионов [61].

Естественно, устойчивость атома должна зависеть и от параметра, характеризующего вероятность перекрытия (взаимодействия) областей казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электрона и ядра. При исходной малости этого параметра, равного, согласно (8а), величине $a_{Ve}/a_B \approx 5.18 \times 10^{-3}$, необходимо также полагать, что при непосредственном "соприкосновении" областей казимировской поляризации ЕМвакуума в окрестности электрона и ядра для устойчивости атома с необходимостью должно реализоваться "проскальзывание" по Навье [62], при котором справедлива линейная связь тангенциальной компоненты скорости перемещения областей казимировской поляризации электрона относительно области поляризации ядра и касательных напряжений вдоль поверхности соприкосновения. Именно такие условия "проскальзывания" следует рассматривать как необходимые для устойчивости атома при сложной внутриатомной динамике электронной подсистемы, особенно при инициируемых возбуждениях.

Что касается потери энергии электронами на излучение вследствие их движения вокруг атомного ядра, эти потери компенсируются при неэквивалентном обмене виртуальными фотонами между областью казимировской поляризации электронов и ЕМ- вакуумом [9]. Необходимо указать, что, согласно развиваемым автором представлениям (см. [9, 63, 64]), Вселенная является открытой системой, динамика которой поддерживается сторонними источниками энергии планковской мошности. В этом случае нет необходимости вводить нефизические представления о "темной энергии" и "темной материи", разрешается остро стоящая проблема [65, 66] космологической постоянной ("проблема 120 порядков") [9, 64].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основная задача, которую ставил перед собой автор – понять, насколько выяснение физической сущности квантовой механики и природы гравитации в рамках наиболее общего феноменологического подхода может оказаться востребованным современной физической наукой. Здесь, прежде всего, имеются в виду пока непонятые проблемы "квантовой гравитации", поднимаемые М. Бронштейном более 80 лет назад, а также проблемы физической сущности "запутнных" ("повязанных") квантовых состояний. При этом феномен "запутанного" состояния исследован экспериментально вдоль и поперек, только физическая природа этого явления не ясна, хотя терминологически образ запутанного состояния восходит еще к Шредингеру. Поскольку сегодня одной из центральных задач квантовой физики является проблема реализации квантовых вычислений, использующих именно "запутанные" состояния, для чего в твердотельных матрицах конструируются специальные примесные центры, понимание феномена запутанности крайне актуально.

Как следует из проведенного анализа, решение обеих указанных проблем оказалось возможным лишь после получения ответа на базовый для понимания физической сущности квантовой механики вопрос, поднимаемый фактически еще Р. Фейнманом и Абдус Саламом — что такое "волна-частица". Тем более, что электронная микроскопия по мере проникновения в глубь природы, демонстрирует удивительный и более явный образ "волны-частицы", именно той "волны-частицы", существование которой еще в 40-е годы было блестяще продемонстрировано В.А. Фабрикантом с сотрудниками. Только вот понимания физической сущности образа "волна-частица" и путей введения такого образа в квантовую механику пока не было.

В рамках развиваемых феноменологических представлений такими волнами-частицами оказываются электроны, и атомные ядра, поляризующие ЕМ-вакуум в своей окрестности и формирующие при этом ЕМ-вакуумные казимировские поляроны. При этом электрон как казимировский полярон при учете по Вильфу требуемых правил соответствия для вводимых операторов оказывается тем объектом, для которого было фактически "построено" уравнение Дирака. Именно на основе введения представлений о волне-частице как о казимировском поляроне были поняты и оба обсуждаемых выше феномена – эффект запутанности (более адекватно - повязанности) квантовых состояний и природа гравитации.

Важно подчеркнуть, что феномен гравитации, определяемый перекрыванием областей казимировской поляризации атомных ядер двух макроскопических объектов, отстоящих друг от друга на макроскопических расстояниях, вплоть до межгалактических, допускает даже возможность своего рода экспериментальной проверки. Конечно, речь идет о гипотетической возможности о переводе космического аппарата "Вояджер-2", который был запущен в межзвездное пространство еще в конце 70-х годов прошлого столетия и траектория которого пока контролируется, в баллистический режим полета. В этом случае у аппарата должна появиться, как это фиксировалось у несколько ранее запущенных аппаратов "Пионер-10" и "Пионер-11", связь с которыми потеряна, дополнительная составляющая ускорения по направлению к Солнцу.

Что касается практического "выхода" открывающегося знания о гравитации, то наиболее интересными представляются упомянутые в тексте возможные приложения в области небесной механики (особенности динамики Луны, нерегулярность дрейфа перигелия планет в зависимости от траектории центра масс Солнца относительно барицентра Солнечной системы), а также в космологии. Среди недавно появившихся в литературе загадочных результатов, для разрешения которых можно использовать развитые в данной работе представления, можно иметь в виду феномен необычайно высокой синхронизации в динамике звездных объектов, разделенных миллионами и миллиардами световых лет (согласованность, фактически синхронизация вращательной динамики галактик, разделенных огромными расстояниями — до шести мегапарсек [67]; параллельность осей вращения группы квазаров, разделенных несколькими млрд световых лет [68]). Возможно, указанную необычайно высокую синхронизацию в динамике звездных объектов, раз-

По-видимому, самый неожиданный результат развиваемой феноменологии состоит в установлении физического единства собственно электромагнитных взаимодействий с гравитационными взаимодействиями, продуцируемыми взаимодействием ЕМ-вакуума с распределенными зарядами и локальными токами в ядерной материи, а также с ядерными взаимодействиями (сильными и слабыми). Именно последнее обстоятельство позволило установить генезис неожиданного феномена, привлекающего внимание исследователей последние 30 лет – реализации в природе ядерно-химических процессов (см. подробнее в [69, 70]), обычно определяемых как низкоэнергетические ядерные реакции (LENR). Процессы эти, инициируемые при энергиях на 5-6 порядков меньших, нежели реакции, традиционно рассматриваемые в ядерной физике, реализуются через слабые ядерные взаимодействия, вследствие чего связанные с ними энергетические потери определяются испусканием не гамма-квантов, а безопасных для окружения VV пар (URCA процесс Гамова-Шонберга).

Как было показано ранее [9], области казимировской ЕМ-поляризации электронов и ядер оказываются теми "воротами", через которые открывается возможность инициирования ядернохимических процессов при взаимодействии высокоэнергетичных (по химическим масштабам) электронов с кинетической энергией $E_{e} \sim 3-5$ эВ с ядрами (рассматриваются ядра, исходно не Кзахватные). После испускания нейтрино и взаимодействия векторного W⁻-бозона с одним из протонов ядра, при котором и-кварк этого протона превращается в d-кварк, ядерная материя этого ядра оказывается в возбужденном метастабильном состоянии из-за невозможности образования нейтрона из оставшегося и-кварка протона и двух d-кварков, и степень неустойчивости этого ядра (время жизни, характер релаксационной динамики), определяемая изменением казимировского давления ЕМ-вакуума, специфична для каждого из ядер. Очевидно, что при повышении энергии электронов до 10 эВ и более начинают преобладать ионизационные потери энергии, и указанная возможность инициирования ядерных процессов исключается. Следует отметить, что именно на основе представлений об инициировании метастабильных ненуклонных возбуждений ядерной материи при взаимодействии электронов указанных энергий с ядрами оказалось возможным понять феномен инициирования искусственной радиоактивности ряды примесных элементов в Pd- и Ni-катодах в условиях дейтеро- и протийсодержащей неравновесной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда [69]. При этом реализующиеся процессы, в частности, цепочки процессов типа $^{208}_{82}$ Pb $\rightarrow ^{198}_{78}$ Pt $\rightarrow ^{186}_{74}$ W, понять в обычно используемых в ядерной физике представлениях было невозможно. Здесь важно подчеркнуть, что речь идет не об "использовании" энергии ЕМ-вакуума, как иногда полагают, а об инициирования электронами в указанном узком диапазоне энергий перестроек ЕМ-вакуума в окрестности определенных атомных ядер, вследствие чего устойчивость таких ядер нарушается, и освобождается довольно значительная (~10 МэВ) энергия, запасенная в реагирующих атомных ядрах, причем примерно половина энергии уносится потоками уў пар.

Автор понимает всю дискуссионность представленного феноменологического взгляда на некоторые из открытых проблем современной фундаментальной науки, продвинуться в понимании которых удалось на основе выявления нового феномена — казимировской поляризации электронов и атомных ядер. Поскольку с этим феноменом оказался связанным ряд явлений и эффектов (формирование "повязанных" состояний, ядерно-химические процессы и др.), возникает необходимость широкого обсуждения этого образа, в том числе, в рамках возможных теоретических построений. В связи с этим уместно привести высказывание А.И. Герцена, относящееся к 1845 году: "Развитие науки, ее современное состояние обязывает нас к принятию кой-каких истин, независимо от того, хотим мы или нет; что однажды узнанные, они перестают быть историческими загадками, а делаются просто неопровержимыми фактами, как Эвклидовы теоремы, как Кеплеровы законы" ([71], 210 с).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Rutherford E.* // Phil. Magazine and J. of Sci. 1911. V. 21. № 125. P. 669.
- 2. *Салам А.* // Успехи физ. наук. 1969. Т. 99. № 4. С. 571.
- 3. *Фейнман Р.* Характер физических законов. Изд. второе. Пер. с англ. М.: Наука, 1987. 160 с.
- Вильф Ф. Опусы теоретической физики. М.: Когито-Центр,2004. 222 с.
- Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Вып. 1–2. М.: Книжный дом, 2009. Гл. 15, § 9. 440 с.
- Эйнштейн А. Сущность теории относительности / Собрание научных трудов. II. Работы по теории относительности. М.: Наука, 1966, 881 с.

- 7. *Мах Э.* Механика. Историко-критический очерк ее развитмя. Ижевск: Ижевская республиканская типография, 2000. 456 с.
- 8. Томилин К.А. Фундаментальные физические константы в историческом и методологическом аспектах. М.: Физматлит, 2006. 368 с.
- Timashev Serge F. Physical Vacuum as a System Manifesting Itself on Various Scales – from Nuclear Physics to Cosmology / arXiv:1107.1799v8 [physics.gen-ph].
- 10. *Горелик Г.Е. //* Успехи физ. наук. 2005. Т. 175. № 10. С. 1093.
- 11. *Тимашев С.Ф.* // Электрохимия. 1979. Т. 15. №. 5. С. 730.
- Englert B.-G., Schwinger J. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. N. 5. P. 2339.
- 13. *Тимашев С.Ф. //* Физика тв. тела. 1972. Т. 14. С. 171.
- 14. *Тимашев С.Ф. //* Там же. 1972. Т. 14. С. 2621.
- Хайдегеер М. Пролегомены к истории понятия времени / Пер. с нем. Е.В. Борисова. Томск: "Водолей", 1998, 384 с.
- Гуссерль Э. Идея феноменологии / СПб: ИС "Гуманитарная Академия". 2006, 224 с.
- 17. *Тимашев С.Ф.* Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: Физматлит, 2007. 248 с.
- 18. *Мигдал А.Б., Крайнов В.П.* Приближенные методы в квантовой механике. М.: Наука, 1966. 152 с.
- 19. Соколов А.А., Лоскутов Ю.М., Тернов И.М. Квантовая механика. М.: Просвещение, 1965. 638 с.
- Casimir H. // Proc. K. Ned. Akad. Wet. 1948. V. 51. P. 793.
- 21. Klimchitskaya G.L., Mohideen U., Mostepanenko V.M. // Rev Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 1827.
- 22. Jaffe R.L. //Phys. Rev. D. 2005. V. 72. P. 021301 (R).
- 23. Boyer T.H. // Phys, Rev. 1968. V. 174. P. 1764.
- 24. Davies B. // J. Math. Phys. 1972. V. 13. № 9. P. 1324.
- 25. *Milton K.A., DeRaad L.L., Jr, Schwinger J.* // Annals of Physics. 1978. V. 115. P. 388.
- 26. Balian R., Duplantier B. // Ibid. 1978. V. 112. P. 165.
- 27. *Тимашев С.Ф.* // РЭНСИТ. 2017. Т. 9. № 1. С. 37; http://rensit.ru/vypuski/article/200/9(1)37-51.pdf
- 28. *Тимашев С.Ф. //* Журн. физ. химии. 2015. Т.89. № 11. С. 1810.
- Timashev Serge. // Physical Science International Journal. 2017. V. 15 (2). P. 1; Article no.PSIJ.34889 ISSN: 2348-0130: http://www.sciencedomain.org/issue/2727
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Госиздат. Физматлит, 1963. 792 с.
- Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 238 с.
- Timashev S.F., Polyakov Yu.S., Misurkin P.I., Lakeev S.G. // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. № 4. P. 041128–1–17; http://arxiv.org/abs/1004.0235.
- 33. Dalvit D.A.R., Neto P.A.M., Mazzitelli F.D. Fluctuations, dissipation and the dynamical Casimir effect. http://arxiv.org/abs/1006.4790v2.
- Wilson C.M., Johansson G., Pourkabirian A. et al. // Nature. 2011. V. 479. P. 376. http://arxiv.org/pdf/1105.4714v1

том 96

2022

Nº 8

1117

- Dodonov V.V., Klimov A.B. Man'ko V.I. // Phys. Lett. A. 1989. V. 142. Issues 8–9. P. 511.
- 36. Joze P.D. //Astron. J. 1965. V.70. № 3. P. 193.
- Хлыстов А.И., Долгачев В.П., Доможилова Л.М. // Биофизика. 1992. Т. 37. № 3. С. 455.
- Anderson J.D., Laing P.A., Lau E.L. et al. // Phys. Rev. D. 2002. V. 65 (8). P. 082004.
- Turyshev S.G., Toth V.T., Kinsella G. et al. // Phys Rev Lett. 2012. V. 108. P. 241101; arXiv 1204.2507 v1.
- 40. Paul G. ten Boom. // ArXiv:1205.3312v3 [physics.genph].
- 41. *Weinberg S.* Cosmology. Oxford: University Press, 2008. 593 p.
- 42. *Клапдор-Клайнгротхаус Г.В., Цюбер К.* Астрофизика элементарных частиц. М.: Ред. УФН. 2000, 496 с.
- 43. *Bettini A*. Introduction to Elementary Article Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 431 p.
- 44. Weisskopf V.F. // Physics Today. 1981. V. 34. № 11, P. 69.
- 45. *Ахиезер А.И., Рекало М.П.* Элементарные частицы. М.: Наука, 1980. 256 с.
- 46. Давыдов А.С. Теория атомного ядра, М.: Госфизматлитиздат, 1958. 612 с.
- Fonyões C.H. / http://xn—7sbah6argjdeq8gqeg.xn c1avg/video-dokladov/100-elektronnaya-i-tunnelnaya-mikroskopiya-instrumenty-zdravogo-smysla-vmire-kvantovyh-paradoksov-sn-golubev.html
- 48. Биберман Л., Сушкин Н., Фабрикант В. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 66. С. 185.
- 49. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82.
 № 10. С. 1880.
- 50. *Бурлацкий С.Ф., Ошанин Г.С., Тимашев С.Ф. //* Хим. физика. 1990. Т. 9. № 9. С. 1283.
- Кадомцев Б.Б. Динамика и информация. М.: Ред. ж-ла "Успехи физических наук", 1997. 400 с. ISBN 5-85504-008-9
- Einstein A., Podolsky B., Rosen N. // Phys. Rev. 1935.
 V. 47. P. 777.
- Aspect A., Grangier P., Roger J. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 460.
- 54. Aspect A. // Nature. 2007. V. 446. P. 866.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- 55. Gröblacher S., Paterek T., Kaltenbaek R. et al. // Nature. 2007. V. 446. P. 871.
- 56. *Ohanian H.C.* // Amer. J. Phys. 1986. V. 54. № 6. P. 500.
- Puthoff H.E., Piestrup M.A. Charge confinement by Casimir forces // arXiv:physics/0408114, 2004].
- Zhitenev N.B., Brodsky M., Ashoori R.C., et al. // Sci. 1999. V. 285. Issue 5428. P. 715.
- 59. *Mesayets G.A., Proskurovsky D.I.* Pulsed Electrical Discharge in Vacuum. Springer-Verlag, New York, 1989.
- 60. Potel G., Barranco F., Vigezzi E., Broglia R.A. // Phys. Rev. C. 2021. V. 103, L021601.
- 61. Петров Е.Ю. Излучение электромагнитных волн движущимися заряденными частицами. Учебное пособие. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородск. гос. ун-та, 2019. 88с.
- 62. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
- 63. *Timashev Serge.* // Int. Journal of Astrophysics and Space Science, 2014. V. 2. № 3. P. 33. http://www.sciencepublishinggroup.com/journal/paperinfo.aspx?journalid = 302&doi = 10.11648/j.ijass.20140203.11
- 64. *Timashev Serge.* // Intern. J. Astrophysics and Space Sci. 2015. V. 3. № 4. P. 60. http://www.sciencepublishinggroup.com/journal/paperinfo.aspx?journalid = 302&doi = 10.11648/j.ijass.20150304.12
- 65. *Чернин А.Д.* // Успехи физ. наук. 2008. Т. 178. № 3. С. 267.
- 66. *Блинников С.И., Долгов А.Д.* // Там же. 2019. Т. 189. № 6. С. 561.
- 67. *Lee J.H., Pak M., Song H. et al.* // The Astrophysical Journal, 2019. V.884. N 2; arXiv:1908.10972v1
- 68. *Hutsemékers D., Braibant L., Pelgrims V., Sluse D.* // Astronomy and Astrophysics. 2014. V. 572. P.A18.
- *Тимашев С.Ф., Савватимова И.Б., Потешин С.С. и* др. // Письма в Журнал ЭЧАЯ. 2022. Т. 53. № 1. С. 59.
- Timashev Serge. // Int. J. Phys. Sci.1 2017. V. 5. N 2. P. 1. http://www.sciencedomain.org/issue/2727.
- 71. *Герцен А.И*. Сочинения. Том пятый. Былое и думы. Части 4–5. М.: Госхудлитиздат. 1956, 772 с.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ____ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1'128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВОГО ДЕНДРИМЕРА ЧЕТВЕРТОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛСИЛОКСАНОВЫМИ ГРУППАМИ

© 2022 г. Н. Н. Смирнова^{*a*}, А. В. Маркин^{*a*,*}, С. С. Сологубов^{*a*}, С. А. Миленин^{*b*}, Е. А. Татаринова^{*b*}, А. М. Музафаров^{*b*,*c*}

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^bИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

^сИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,

Москва, Россия

**e-mail: markin@calorimetry-center.ru* Поступила в редакцию 18.11.2021 г.

После доработки 18.11.2021 г. Принята к публикации 06.01.2022 г.

Впервые методами адиабатической вакуумной калориметрии в области температур 5–344 К и дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 310–560 К определена температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера четвертой генерации с концевыми триметилсилилсилоксановыми группами. Обнаружено аномальное изменение теплоемкости дендримера в области T = (46-68) К, а также переход в интервале T = (179-196) К, обусловленный его расстеклованием; определены и проанализированы термодинамические характеристики выявленных превращений. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции исследованного дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до 560 K, а также стандартная энтропия его образования при T = 298.15 К. Проведен сравнительный анализ термодинамических свойств дендримеров четвертой генерации, отличающихся природой молекулярного скелета и концевых групп.

Ключевые слова: карбосилановые дендримеры, прецизионная калориметрия, теплоемкость, расстеклование, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453722080210

Дендримеры представляют собой наноразмерные сферические макромолекулы, характеризующиеся монодисперсностью (по сравнению с классическими полимерами) и сверхразветвленной трехмерной архитектурой. Основными структурными элементами дендримеров являются ядро (исходная многофункциональная молекула), внутренняя сфера (повторяющиеся в геометрической прогрессии звенья, приводящие к образованию генераций G1, G2, G3 и т.д.) и внешний слой (концевые функциональные группы, расположенные на поверхности макромолекул и экспоненциально увеличивающиеся в зависимости от номера генерации) [1–3].

Дендримеры являются объектами интенсивных фундаментальных и прикладных исследований благодаря своей высокоупорядоченной контролируемой структуре и комплексу уникальных свойств [4–8]. Перспективы использования денд-

римеров в качестве катализаторов обусловлены точной геометрией макромолекул, а также возможностью варьирования числа каталитических центров, что открывает новые способы управления механизмами химических реакций [9, 10]. Кроме этого, дендримеры обладают хорошей растворимостью и биологической инертностью; за счет этого они способны выступать в роли молекулярных контейнеров, обеспечивая целевую доставку противоопухолевых лекарственных препаратов. Полученные результаты биомедицинских исследований дендримеров в настоящее время наиболее приближены к внедрению [11-14]. Рассмотрение дендримеров как ансамбля макромолекул. способных к самоорганизации и обладающих химической, механической и фотоокислистабильностью, тельной лежит В основе разработки материалов для фотоники и молекулярной электроники [15-17].



Рис. 1. Молекулярная структура карбосиланового дендримера четвертой генерации с концевыми триметилсилилсилоксановыми группами G4[OSi(CH₃)₃]₆₄.

Определение комплекса стандартных термодинамических характеристик дендримеров с различной природой ядра и поверхностного слоя методами прецизионной калориметрии в широком диапазоне температур позволяет установить и проанализировать практически важные зависимости свойств от состава и структуры соединений [18–29]. Информация о термодинамических свойствах дендримеров является теоретической основой при разработке технологий получения перспективных наноматериалов на их основе.

Настоящая работа является продолжением исследований и посвящена калориметрическому изучению карбосиланового дендримера четвертой генерации с концевыми триметилсилилсилоксановыми группами в температурной области 5-560 К. Исследование включает в себя определение теплоемкости дендримера в указанном интервале температур; выявление возможных физических превращений и определение их термодинамических характеристик; расчет стандартных термодинамических функций дендримера для области от $T \rightarrow 0$ до T = 560 K, а также стандартной энтропии его образования из простых веществ при T = 298.15 K; сравнительный анализ термодинамических свойств дендримеров четвертой генерации, отличающихся природой молекулярного скелета и концевых групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. На рис. 1 представлена структура исследуемого карбосиланового дендримера четвертой генерации с концевыми триметилсилилсилоксановыми группами G4[OSi(CH₃)₃]₆₄, где G4 – номер генерации дендримера, [OSi(CH₃)₃]₆₄ – фрагмент концевых групп дендримера и их количество. Образец был синтезирован в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (Москва). Полимерной матрицей для получения целевого дендримера являлся карбосилановый дендример третьей генерации с диаллилметилсилильными концевыми группами. Модификация его внешнего слоя была проведена по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстедта при комнатной температуре; в качестве модификатора был использован 1,1,1,3,5,5,5гептаметилтрисилоксан [30]. Состав и структура дендримера были подтверждены методами элементного анализа, ¹H, ¹³C и ²⁹Si ЯМР-спектроскопии, а также малоуглового рентгеновского рассеяния. Внутримолекулярная структура и макроскопические характеристики дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄ были оценены методом молекулярной динамики с использованием атомистических моделей. По результатам препаративной хроматографии было установлено, что содержание основного вещества в образце дендримера составляло около 99 мол. %. Молярная масса карбосиланового дендримера $G4[OSi(CH_3)_3]_{64}$ $(M(C_{432}H_{1116}O_{64}Si_{125}) = 10848.1$ г/моль) была рас-считана по таблице стандартных атомных масс, рекомендованной ИЮПАК [31].

Аппаратура и методики измерений. Термогравиметрический (ТГ) анализ карбосиланового дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄ был проведен с помощью термомикровесов TG 209 *F1 Iris* (NETZSCH, Германия) в температурном интервале 300–800 К (продувочный газ — высокочистый аргон; скорость потока газа — 25 мл/мин). Масса дендримера, загруженного в алюминиевый тигель, составляла 17.653 мг; скорость нагревания тигля с веществом составляла 5 К/мин. Результаты ТГанализа показали, что температура начала разложения исследуемого дендримера T = 560 К (потеря массы - 2%). Полученная ТГ-кривая дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄ представлена на рис. 2.

Температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера $G4[OSi(CH_3)_3]_{64}$ в области температур 5-344 К была определена с использованием адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 ("ТЕРМИС", Московская обл.). Подробное описание конструкции установки и методики измерений опубликовано в работах [32, 33]. Образец дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄ (m == 0.1579 г) был взвешен на аналитических весах Shimadzu AUX 220 (Япония) и помещен в тонкостенную титановую калориметрическую ампулу. Перед измерением теплоемкости небольшое количество сухого газообразного гелия особой чистоты (р ~ 5 кПа) было введено для улучшения теплопроводности калориметрической системы. В качестве хладагентов были использованы жидкие гелий и азот в интервалах температур 5-85 К и 83-344 К соответственно. Скорость нагревания ампулы с веществом составляла 0.2 К/мин. Калориметрические измерения были выполнены дважды в интервалах температур, где наблюдались физические превращения дендримера. Поверку надежности работы прибора проводили посредством измерения теплоемкостей эталонных образцов бензойной кислоты. синтетического сапфира и высокочистой меди в температурном интервале 5-350 К [34]. Установлено, что адиабатический калориметр позволяет определять теплоемкости соединений с относительной расширенной неопределенностью $U_{\rm r}(C_{\rm p}) = 0.02$ в области температур 5–15 К, $U_r(C_p) = 0.005$ в ин-тервале температур 15–40 К, $U_r(C_p) = 0.002$ в температурной области 40-350 К. Температуры и энтальпии фазовых и физических превращений были определены со стандартной неопределенностью $u(T_{\rm tr}) = 0.02$ К и суммарной относительной расширенной неопределенностью $U_{c,r}(\Delta_{tr}H) = 0.01$ соответственно.

Теплоемкость карбосиланового дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄ в температурном интервале 310– 560 К была определена с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 *F1 Phoenix* (NETZSCH, Германия). Методика проведения эксперимента и устройство прибора детально описаны в работах [35, 36]. Калибровка калориметра по температуре и по тепловому потоку была выполнена путем определения температур и энтальпий плавления высокочистых (99.99%) эталонных образцов индия, висмута, олова, ртути, бифенила и циклогексана [37]. Калибровочные эксперименты были проведены со скоростью нагревания 5 К/мин; в качестве продувочного газа был использован аргон высокой чи-



Рис. 2. Термогравиметрическая кривая карбосиланового дендримера четвертой генерации $G4[OSi(CH_3)_3]_{64}; \Delta m/m -$ потеря массы.

стоты со скоростью потока 25 мл/мин. Было установлено, что ДСК позволяет определить температуры и энтальпии фазовых и физических превращений со стандартной неопределенностью $u(T_{\rm tr}) = 0.5$ К и суммарной относительной расширенной неопределенностью $U_{\rm c,r}(\Delta_{\rm tr} H) = 0.01$ соответственно.

Определение теплоемкости с помощью ДСК состояло из трех последовательных измерений [38]:

 базовой линии (эталонный пустой тигель + + пустой тигель для образца);

• стандартного образца сапфира α-Al₂O₃ (эталонный пустой тигель + тигель с сапфиром в качестве образца);

• исследуемого образца (эталонный пустой тигель + тигель с образцом дендримера).

Все ДСК-измерения были проведены в температурном интервале 310-560 К со скоростью нагревания 5 К/мин (продувочный газ - высокочистый аргон; скорость потока газа - 25 мл/мин). Macca образца дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄, помещенного в алюминиевый тигель для ДСК-измерений, составляла 16.82 мг. Теплоемкость дендримера была определена по методу отношений (Ratio Method) в соответствии с методикой, описанной в международных стандартах (ISO 11357-4:2021; ASTM E1269-11(2018); DIN 51007: 2019-04); для анализа и обработки полученных результатов была использована программа NETZSCH Proteus Software. Установлено, что ДСК позволяет определить теплоемкости вешеств с относительной расширенной неопределенностью $U_{\rm r}(C_{\rm p}) = 0.02$ в области температур 310-560 K.



Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости карбосиланового дендримера четвертой генерации G4[OSi(CH₃)₃]₆₄: АЕ – аморфное (стеклообразное) состояние; FG – аморфное (расстеклованное) состояние; BCD – кажущаяся теплоемкость в интервале низкотемпературной аномалии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Кривая температурной зависимости теплоемкости карбосиланового дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄ представлена на рис. 3. Экспериментальные значения теплоемкости $C_{p,m}$ дендримера приведены в табл. 1 (серии 1–4 получены с использованием адиабатического вакуумного калориметра; серия 5 – с помощью ДСК).

Стандартные термодинамические характеристики низкотемпературной аномалии теплоемкости. Исследуемый дендример был охлажден от комнатной температуры до температуры начала измерений (T = 5 K) со скоростью 0.02 K/c. В результате нагревания образца в интервале T = (46 - 68) К выявлено аномальное изменение его теплоемкости (рис. 4), выражающееся в положитель-



Рис. 4. Низкотемпературная аномалия теплоемкости карбосиланового дендримера четвертой генерации G4[OSi(CH₃)₃]₆₄: BCD – кажущаяся теплоемкость; BD (пунктирная линия) – нормальный (интерполяционный) ход теплоемкости.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

ном отклонении от нормального (интерполяционного) хода кривой. Аналогичные аномалии были обнаружены ранее у карбосилановых дендримеров низких генераций с различными концевыми группами в том же диапазоне температур. Установлено, что проявление подобных аномалий имеет системный характер и определяется номером генерации дендримера, а также практически не зависит от природы молекулярного скелета и концевых групп. Комплексные калориметрические и спектральные исследования ряда дендримеров низких генераций [18–21, 24–29] указывают на то, что проявление этих превращений обусловлено тонкими структурными (конформационными) колебаниями метильных групп в макромолекулах дендримеров при их нагревании. Как было отмечено в литературе, подобные низкотемпературные аномалии следует относить к равновесным релаксационным переходам типа "порядок ∠ ской классификацией Веструма-МакКаллафа.

Рассчитанные значения термодинамических характеристик низкотемпературных аномалий дендримеров четвертой генерации приведены в табл. 2. Интервал ΔT определяли по температурной зависимости теплоемкости. За температуры начала ($T_{\text{нач}}$) и конца ($T_{\text{кон}}$) перехода принимали температуры начала и конца аномальной зависимости теплоемкости. Энтальпию $\Delta_{\text{tr}} H^{\circ}$ рассчитывали как разность интегралов по кривым кажущейся и нормальной теплоемкостей вещества $C_{\text{p}}^{\circ} = f(T)$ в интервале аномалии. Энтропию $\Delta_{\text{tr}} S^{\circ}$ вычисляли аналогичным способом по кривой $C_{\text{o}}^{\circ} = f(\ln T)$.

Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния. При последующем нагревании дендримера в ин-

СМИРНОВА и др.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости [кДж/(Кмоль)] карбосиланового дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄ ($M(C_{432}H_{1116}O_{64}Si_{125}) = 10848.1$ г/моль)

<i>Т</i> , К	C _{p,m}	Т, К	C _{p,m}	Т, К	C _{p,m}	Т, К	C _{p,m}	Т, К	C _{p,m}	Т, К	C _{p,m}
Cep	ия 1	41.98	3.360	93.91	7.878	208.30	17.80	193.97	17.52	433.5	23.0
5.13	0.143	44.98	3.616	96.44	8.061	210.97	17.82	196.12	17.61	436.5	23.0
5.33	0.156	47.31	3.842	98.97	8.244	213.63	17.85	Серия 5	5 (ДСК)	439.5	23.1
5.50	0.166	49.66	4.118	101.50	8.441	216.29	17.90	310.5	20.5	442.5	23.1
5.65	0.173	52.02	4.407	104.04	8.607	218.97	17.93	313.5	20.6	445.5	23.2
5.81	0.185	54.40	4.704	106.59	8.763	221.64	17.98	316.5	20.6	448.5	23.2
5.96	0.187	56.78	5.052	109.14	8.920	224.33	18.04	319.5	20.8	451.5	23.3
6.15	0.201	59.19	5.250	111.70	9.085	227.02	18.13	322.5	20.9	454.5	23.3
6.65	0.230	61.62	5.311	114.26	9.228	229.70	18.18	325.5	21.0	457.5	23.4
7.12	0.259	64.06	5.380	116.82	9.378	233.01	18.25	328.5	21.1	460.5	23.4
7.65	0.292	66.50	5.568	119.39	9.548	236.75	18.34	331.5	21.2	463.5	23.5
8.17	0.331	68.94	5.804	121.96	9.693	241.45	18.43	334.5	21.3	466.5	23.5
8.68	0.362	71.39	6.060	124.56	9.878	245.06	18.54	337.5	21.4	469.5	23.5
9.09	0.390	74.50	6.309	127.14	10.03	248.69	18.61	340.5	21.4	472.5	23.6
9.73	0.437	76.84	6.540	129.72	10.19	252.33	18.68	343.5	21.5	475.5	23.6
10.25	0.476	79.32	6.720	132.30	10.36	255.97	18.79	346.5	21.5	478.5	23.6
10.80	0.525	81.84	6.960	134.89	10.54	259.62	18.89	349.5	21.6	481.5	23.6
11.32	0.559	84.90	7.208	137.48	10.70	263.28	19.01	352.5	21.6	484.5	23.7
11.86	0.603	Cep	ия 2	140.08	10.86	266.95	19.13	355.5	21.7	487.5	23.7
12.31	0.646	46.02	3.745	142.67	11.01	270.62	19.21	358.5	21.8	490.5	23.8
12.85	0.687	47.22	3.848	145.27	11.21	274.30	19.33	361.5	21.8	493.5	23.8
13.32	0.729	48.41	3.966	147.87	11.41	277.97	19.41	364.5	21.8	496.5	23.8
13.85	0.777	49.12	4.057	150.48	11.55	281.65	19.49	367.5	21.9	499.5	23.8
14.33	0.821	50.56	4.242	153.09	11.72	285.32	19.61	370.5	21.9	502.5	23.9
14.82	0.867	51.72	4.356	155.70	11.90	288.98	19.71	373.5	22.0	505.5	23.9
15.23	0.9113	53.10	4.500	158.31	12.05	292.61	19.85	376.5	22.0	508.5	23.9
15.49	0.9373	54.21	4.679	160.93	12.20	296.34	19.96	379.5	22.1	511.5	23.9
15.88	0.9720	55.44	4.828	163.54	12.37	299.94	20.09	382.5	22.2	514.5	23.9
16.28	1.015	56.54	4.991	166.20	12.56	304.13	20.22	385.5	22.2	517.5	24.0
16.68	1.051	57.68	5.176	168.83	12.71	309.70	20.36	388.5	22.3	520.5	24.0
17.08	1.101	59.02	5.258	171.45	12.87	313.31	20.48	391.5	22.3	523.5	24.0
17.48	1.135	60.29	5.287	174.08	13.03	317.81	20.62	394.5	22.3	526.5	24.1
17.95	1.172	61.37	5.301	176.70	13.21	322.27	20.75	397.5	22.4	529.5	24.1
18.78	1.248	62.56	5.363	179.33	13.40	326.68	20.89	400.5	22.4	532.5	24.1
19.70	1.332	63.75	5.413	181.96	13.62	331.05	21.05	403.5	22.4	535.5	24.1
20.74	1.429	65.11	5.475	184.59	13.94	335.37	21.23	406.5	22.5	538.5	24.2
22.72	1.611	66.56	5.584	187.22	14.40	339.65	21.42	409.5	22.5	541.5	24.2
25.68	1.884	67.65	5.693	189.84	15.30	343.91	21.61	412.5	22.6	544.5	24.2
25.54	1.871	68.74	5.799	192.44	17.06	Cep	ия 4	415.5	22.7	547.5	24.3
27.03	2.024	69.94	5.894	195.04	17.62	182.25	13.72	418.5	22.7	550.5	24.3
29.57	2.255	Cep	ия 3	197.67	17.63	184.71	14.09	421.5	22.7	553.5	24.3
31.72	2.464	82.94	7.034	200.31	17.66	187.21	14.41	424.5	22.8	556.5	24.3
34.21	2.674	86.35	7.307	202.95	17.70	189.53	15.03	427.5	22.8	559.5	24.3
36.78	2.902	88.86	7.507	205.59	17.74	191.88	16.06	430.5	22.9	562.5	24.3
39.21	3.118	91.38	7.688								

Примечание. Стандартная неопределенность u(T) = 0.02 К в интервале T = (5.13-343.91) К, u(T) = 0.5 К в области T = (310.5-562.5) К. Относительная расширенная неопределенность $U_r(C_{p,m}) = 0.02$, 0.005, 0.002 и 0.02 в интервалах T = (5.13-14.82) К, T = (15.23-39.21) К, T = (41.98-343.91) К и T = (310.5-562.5) К, соответственно. Указанные неопределенности соответствуют уровню достоверности 0.95 ($k \approx 2$). В серии 5 (ДСК) приведено каждое третье значение теплоемкости; значения $C_{p,m}$ соответствуют расстеклованному состоянию дендримера.

Дендример	ΔT , K	$\Delta_{ m tr} H^{\circ},$ Дж/моль	$\Delta_{\rm tr} S^{\circ}, Дж/(К моль)$	Ссылка			
Карбосилановые дендримеры							
G4[OSi(CH ₃) ₃] ₆₄	46-68	2980	52.1	Данная работа			
G4[All] ₆₄	56-70	3537	57.7	[18]			
G4[But] ₆₄	50-70	5997	81.6	[19]			
Силоксановый дендример							
$G4[OSi(CH_3)_3]_{48}$	43-65	1778	50.2	[29]			

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики низкотемпературных аномалий теплоемкостей дендримеров четвертой генерации с различной природой молекулярного скелета и концевых групп

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния дендримеров четвертой генерации с различной природой молекулярного скелета и концевых групп

Дендример	ΔT , K	$(T_{\rm g}^{\circ} \pm 1), \mathrm{K}$	$\Delta C_{ m p}^{ m o}(T_{ m g}^{ m o}),$ Дж/(К моль)	$S_{\text{conf}}^{\circ} = S^{\circ}(0),$ Дж/(К моль)	Ссылка	
		Карбосилановые	дендримеры			
G4[OSi(CH ₃) ₃] ₆₄	179—196	191	3410	868	Данная работа	
G4[All] ₆₄	170-180	172	3660	931	[18]	
G4[But] ₆₄	175-195	186	3820	973	[19]	
Жидкокристаллический дендример						
G4[Und-MPhB] ₆₄	230-275	258	15700	3998	[23]	
Силоксановый дендример						
G4[OSi(CH ₃) ₃] ₄₈	157-187	176	1373	350	[29]	

тервале T = (179-196) К наблюдается его расстеклование (рис. 3, участок EF). Выявленный переход воспроизводился при охлаждении и повторном нагревании образца в том же температурном интервале.

Термодинамическими характеристиками расстеклования и стеклообразного состояния дендримера являются температурный интервал расстеклования ΔT , температура расстеклования T_{g}° , изменение (увеличение) теплоемкости при расстекловании $\Delta C_{\rm p}^{\circ}(T_{\rm g}^{\circ})$, конфигурационная энтропия S_{conf}° и остаточная энтропия $S^{\circ}(0)$. Полученные данные для исследованного дендримера, а также имеющиеся данные для дендримеров четвертой генерации приведены в табл. 3. Температура расстеклования T_{g}° была определена как точ-ка пересечения трех касательных к кривой C_{p}° = = f(T) в интервале расстеклования. Интервал расстеклования ΔT и увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^{\circ}(T_g^{\circ})$ определяли графически. Конфигурационную энтропию S_{conf}° рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [39]:

$$S_{\rm conf}^{\circ} = \Delta C_{\rm p}^{\circ}(T_{\rm g}^{\circ}) \ln(T_{\rm g}^{\circ}/T_{\rm K}), \qquad (1)$$

где $T_{\rm K}$ – температура Кауцманна [40], соотношение $(T_{\rm g}^{\circ}/T_{\rm K}) = 1.29$ [41]. При вычислении $S_{\rm conf}^{\circ}$ полагали, что приведенное соотношение справедли-

во для исследуемого соединения. При определении значения абсолютной энтропии дендримера принимали, что $S_{\text{conf}}^{\circ} = S^{\circ}(0)$.

Из сравнительного анализа данных, полученных в настоящей работе и ранее, можно сделать вывод, что температура расстеклования дендримеров зависит как от химической природы групп внешнего слоя, так и от структуры ядра. В случае силоксанового дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₄₈ с тремя ветвлениями от центрального атома кремния (рис. 5а) температура расстеклования составляет 176 К. Такое невысокое значение $T_{\rm g}^{\circ}$ обусловлено наличием гибких силоксановых фрагментов во внутренней сфере и на поверхностном слое дендримера [29]. Изученные карбосилановые дендримеры четвертой генерации имеют четыре ветвления от центрального атома кремния, что приводит к снижению их молекулярной подвижности и закономерному увеличению их температур расстеклования по сравнению с силоксановым дендримером. Такая тенденция наблюдается в случае дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄, изученного в данной работе ($T_{\rm g}^{\circ} = 191$ K), а также для карбо-силанового дендримера с концевыми бутильными группами G4[But]₆₄ ($T_{\rm g}^{\circ}$ = 186 K) [19]. Наибольшее значение температуры расстеклования (T_{σ}° = = 258 К) имеет жидкокристаллический дендри-



Рис. 5. Молекулярные структуры силоксанового (а) и карбосилановых (б) дендримеров четвертой генерации с различными концевыми функциональными группами.

мер четвертой генерации с концевыми метоксифенилбензоатными мезогенными группами G4[Und-MPhB]₆₄ (рис. 56), что объясняется сильными ориентационными взаимодействиями между ними и, как следствие, высокой жесткостью молекулы дендримера в целом [23]. Таким образом, изменение химической природы молекулярного скелета и поверхностного слоя дендримеров является эффективным инструментом регулирования их различных физико-химических характеристик.

Стандартные термодинамические функции. Кривую зависимости $C_p^\circ = f(T)$ сглаживали с помощью логарифмических полиномов, а затем экстраполировали от температуры начала измерений до $T \rightarrow 0$ по функции теплоемкости Дебая [42]:

$$C_{\rm p}^{\rm o} = n \mathbf{D}(\Theta_{\rm D}/T), \qquad (2)$$

где **D** – функция Дебая, n = 83 и $\Theta_{\rm D} = 34.97$ K – специально подобранные параметры. Уравнение (2) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения C_p° дендримера в интервале T = (6-9) K с погрешностью $\pm 1.3\%$.

По полученным значениям теплоемкости были рассчитаны стандартные термодинамические функции изученного карбосиланового дендримера G4[OSi(CH₃)₃]₆₄ (табл. 4). При расчете функций принимали, что уравнение (2) воспроизводит значения при $T \le 6$ К с погрешностью $\pm 1.3\%$. Расчет энтальпии $[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$ и энтропии $[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)]$ проводили численным интегрированием зависимостей $C_{p}^{\circ} = f(T)$ и $C_{p}^{\circ} = f(\ln T)$, соответственно. Расчет энергии Гиббса $[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$ осуществляли по уравнению Гиббса– Гельмгольца:

$$[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] - - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)].$$

Подробная методика расчета стандартных термодинамических функций опубликована в работе [43].

По значениям [$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$] изученного дендримера при T = 298.15 К (табл. 4), его остаточной энтропии (табл. 3) и абсолютных энтропий простых веществ ($C_{(rp)}$, $H_{2(r)}$, $O_{2(r)}$, $Si_{(\kappa)}$ [44]) была вычислена стандартная энтропия образования $\Delta_{\rm P}S^{\circ}$ карбосиланового дендримера в аморфном (расстеклованном) состоянии при той же температуре. Полученное значение $\Delta_{\rm P}S^{\circ}(C_{432}H_{1116}O_{64}Si_{125}, 298.15) = -(60699 \pm 298)$ Дж/(К моль) соответствует уравнению реакции:

$$\begin{array}{l} 432C_{(rp)} + 558H_{2(r)} + 32O_{2(r)} + 125Si_{(\kappa)} \rightarrow \\ & \rightarrow C_{432}H_{1116}O_{64}Si_{125(p)}, \end{array}$$

где (гр) – графит, (г) – газ, (к) – кристалл, (р) – расстеклованное состояние.

Т, К	$C_{ m p}^{\circ}(T),$ кДж/(К моль)	$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль	[<i>S</i> °(<i>T</i>) – <i>S</i> °(0)], кДж/(К моль)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)],$ кДж/моль			
Стеклообразное состояние							
5	0.132	0.182	0.0491	0.0637			
10	0.457	1.62	0.2361	0.739			
15	0.887	4.94	0.4992	2.55			
20	1.360	10.59	0.8210	5.832			
25	1.824	18.53	1.174	10.81			
30	2.298	28.84	1.548	17.61			
35	2.749	41.47	1.937	26.31			
40	3.184	56.31	2.332	36.98			
45	3.622	73.32	2.732	49.64			
50	4.159	92.68	3.140	64.32			
60	5.286	140.5	4.008	100.0			
70	5.905	195.5	4.856	144.4			
80	6.799	259.1	5.703	197.1			
90	7.598	331.2	6.551	258.4			
100	8.311	410.8	7.389	328.1			
110	8.966	497.2	8.213	406.2			
120	9.595	590.0	9.020	492.4			
130	10.22	689.1	9.813	586.5			
140	10.86	794.5	10.59	688.6			
150	11.51	906.3	11.36	798.4			
160	12.16	1025	12.13	915.8			
170	12.80	1149	12.88	1041			
180	13.41	1281	13.63	1173			
190	14.05	1418	14.38	1314			
191	14.11	1432	14.45	1328			
Расстеклованное состояние							
191	17.52	1432	14.45	1328			
200	17.66	1590	15.26	1462			
210	17.80	1768	16.13	1619			
220	17.97	1947	16.96	1784			
230	18.18	2127	17.76	1958			
240	18.40	2310	18.54	2139			
250	18.65	2495	19.29	2328			
260	18.91	2683	20.03	2525			
270	19.19	2874	20.75	2729			
280	19.48	3067	21.45	2940			
290	19.77	3263	22.14	3158			
298.15	20.02	3425	22.69	3341			
300	20.07	3462	22.82	3383			
310	20.39	3665	23.48	3614			
320	20.73	3870	24.13	3852			
330	21.07	4078	24.77	4097			

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции карбосиланового дендримера $G4[OSi(CH_3)_3]_{64}$ ($M(C_{432}H_{1116}O_{64}Si_{125}) = 10848.1$ г/моль)

Т, К	С°(Т), кДж∕(К моль)	[<i>H</i> °(<i>T</i>) — <i>H</i> °(0)], кДж/моль	[<i>S</i> °(<i>T</i>) — <i>S</i> °(0)], кДж/(К моль)	-[<i>G</i> °(<i>T</i>) - <i>H</i> °(0)], кДж/моль
340	21.39	4290	25.41	4348
350	21.60	4506	26.0	4605
360	21.8	4723	26.6	4868
370	21.9	4942	27.2	5138
380	22.1	5162	27.8	5413
390	22.2	5384	28.4	5694
400	22.4	5607	29.0	5981
410	22.6	5832	29.5	6274
420	22.7	6058	30.1	6572
430	22.9	6286	30.6	6875
440	23.1	6516	31.1	7184
450	23.2	6748	31.7	7498
460	23.4	6981	32.2	7817
470	23.5	7215	32.7	8141
480	23.6	7451	33.2	8470
490	23.8	7688	33.7	8805
500	23.9	7926	34.1	9144
510	23.9	8165	34.6	9487
520	24.0	8405	35.1	9836
530	24.1	8645	35.5	10189
540	24.2	8887	36.0	10546
550	24.2	9129	36.4	10909
560	24.3	9371	36.9	11 275

Таблица 4. Окончание

Примечание. Стандартные неопределенности $u(p) = 10 \ \kappa \Pi a$; $u(T) = 0.01 \ K$ в области температур 5–350 K; $u(T) = 0.5 \ K$ в интервале температур 350–560 K. Суммарные расширенные относительные неопределенности $U_{c,r}(C_p^{\circ}(T)) = 0.02, 0.005, 0.002 \ u$ 0.02; $U_{c,r}([H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]) = 0.022, 0.007, 0.005 \ u$ 0.022; $U_{c,r}([S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)]) = 0.023, 0.008, 0.006 \ u$ 0.023; $U_{c,r}([G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]) = 0.03, 0.01, 0.009 \ u$ 0.03 в температурных интервалах 5–15 K, 15–40 K, 40–350 K и 350–560 K, соответственно. Указанные неопределенности соответствуют уровню достоверности 0.95 ($k \approx 2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 0729-2020-0053), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00248) и Программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" (проект H-489-99_2021-2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Dendrimers and Other Dendritic Polymers / Ed. by *J.M.J. Fréchet, D.A. Tomalia.* John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2001. 688 p.
- Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F. Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications. WI-LEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2002. 635 p.

- Vögtle F, Richardt G., Werner N. Dendrimer Chemistry: Concepts, Syntheses, Properties, Applications. WI-LEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2009. 354 p.
- 4. Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 1665.
- 5. Tomalia D.A. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 294.
- Muzafarov A.M., Rebrov E.A. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 4935.
- Bronstein L.M., Shifrina Z.B. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 5301.
- Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татаринова Е.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2011. Т. 53. № 7. С. 1217.
- 9. van Heerbeek R., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M. et al. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3717.
- Astruc D., Boisselier E., Ornelas C. // Ibid. 2010. V. 110. P. 1857.

- Svenson S., Tomalia D.A. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2005. V. 57. P. 2106.
- 12. *Mintzer M.A., Grinstaff M.W.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 173.
- Yang J., Zhang Q., Chang H. et al. // Chem. Rev. 2015.
 V. 115. P. 5274.
- 14. Pedziwiatr-Werbicka E., Milowska K., Dzmitruk V. et al. // Eur. Polym. J. 2019. V. 119. P. 61.
- Cho M.J., Choi D.H., Sullivan P.A. et al. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 1013.
- 16. *Wu W., Ye C., Qin J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 7033.
- 17. *Zhang X., Zeng Y., Yu T. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2340.
- Лебедев Б.В., Рябков М.В., Татаринова Е.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 523.
- 19. Smirnova N.N., Stepanova O.V., Bykova T.A. et al. // Thermochim. Acta. 2006. V. 440. P. 188.
- Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Самосудова Я.С. и др. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 570.
- 21. Markin A.V., Sologubov S.S., Smirnova N.N. et al. // Thermochim. Acta. 2015. V. 617. P. 144.
- Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 14527.
- Samosudova Ya.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 98. P. 33.
- Sologubov S.S., Markin A.V., Smirnova N.N. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 125. P. 595.
- Смирнова Н.Н., Сологубов С.С., Сармини Ю.А. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 2030.
- 26. Сологубов С.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др. // Там же. 2018. Т. 92. № 2. С. 219.
- Sologubov S.S., Markin A.V., Sarmini Yu.A. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2019. V. 138. P. 3301.

- Маркин А.В., Сармини Ю.А., Сологубов С.С. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 171.
- 29. Sologubov S.S., Markin A.V., Sarmini Yu.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2021. V. 153. 106318.
- 30. Milenin S.A., Selezneva E.V., Tikhonov P.A. et al. // Polymers. 2021. V. 13. 606.
- 31. *Meija J., Coplen T.B., Berglund M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. P. 265.
- 32. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др. //* Приб. техн. экспер. 1985. № 6. С. 195.
- 33. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- 34. *Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al.* // Thermochim Acta. 1999. V. 331. P. 93.
- Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. Differential Scanning Calorimetry. Springer: Heidelberg, Germany, 2003. 310 p.
- Gabbott P. Principles and Applications of Thermal Analysis. Blackwell Publishing: Oxford, UK, 2008. 480 p.
- 37. Della Gatta G., Richardson M.J., Sarge S.M. et al. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 1455.
- Kaisersberger E., Janoschek J., Wassmer E. // Thermochim. Acta. 1989. V. 148. P. 499.
- Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
- 40. Kauzmann W. // Chem. Rev. 1948. V. 43. P. 219.
- 41. *Bestul A.B., Chang S.S.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3731.
- 42. Debye P. // Ann. Phys. 1912. V. 344. P. 789.
- Experimental Thermodynamics. Volume I. Calorimetry of Non-reacting Systems / Ed. by J. P. McCullough, D. W. Scott. Butterworth & Co. (Publishers) Ltd.: London, UK, 1968. 615 p.
- 44. *Chase M.W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 1–2. P. 1951.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ____ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ РАЗМЕР МАЛОЙ СИСТЕМЫ ЕЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРОМ?

© 2022 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^{*а*}Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия **e-mail: tovbinyk@mail.ru* Поступила в редакцию 24.12.2021 г. После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 27.12.2021 г.

Рассмотрено следствие из молекулярной равновесной теории малых систем для уравнения Клапейрона—Клаузиуса с учетом экспериментально измеренных времен релаксаций процессов переноса импульса и массы. Показано, что в соответствии с правилом фаз теплота фазового перехода для малых капель не зависит от ее радиуса. Т.е. размер малой системы не является ее термодинамическим параметром. Этот вывод находится в противоречии с существующими трактовками, следующими из термодинамических подходов на основе метастабильных капель Гиббса, в которых нарушается соотношение времен релаксаций импульса и массы, и в которых размер капли рассматривается в качестве термодинамического параметра. Объяснение этого противоречия связано с тем, что варьирование размера равновесной малой фазы изменяет величину поверхностного натяжения, которая не является внутренним свойством малой фазы. Тогда как в термодинамике изменение радиуса капли влияет на изменение внутреннего состояния малой фазы. Обсуждаются: подход Хилла, основанный на возможности использования метастабильных состояний в малых системах для построения уравнения Клапейрона—Клаузиуса, и степень корректности применения равновесных уравнений термодинамики для описания плавления малых кристаллов.

Ключевые слова: малые системы, уравнение Клапейрона–Клаузиуса, равновесные капли, метастабильные капли, времена релаксации, подход Хилла

DOI: 10.31857/S0044453722080258

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о характере изменения свойств малых систем при уменьшении их размера постоянно обсуждается в литературе. Раньше традиционным примером малых тел служили жидкие капли в пересыщенном паре и газовые пузырьки в жидких фазах [1, 2], а также микрокристаллы в жидких и паровых фазах. В последнее время обсуждение малых систем связано с необходимостью интерпретации активно развиваемых каталитических, мембранных и других нанотехнологий, а также с вопросами стабилизации синтезируемых наночастиц в различных активных средах [3-15]. Характеристики малых систем обсуждаются в терминах классической термодинамики Гиббса [16], на основе которой были построены все последующие уравнения для анализа влияния размера малой фазы на ее характеристики: Гиббса-Томсона, Кельвина, Оствальда-Френдлиха [17, 18]. Термодинамика Гиббса приводит к существованию метастабильных капель, и их размер является термодинамическим параметром.

Для обсуждения свойств малых систем рано стали привлекаться и атомистические представления о различиях в числах связей для атомов внутри малой системы и на ее поверхности [19— 21]. Одним из первых обзоров по данной теме является работа [22]. В этих работах обсуждение характеристик малых тел подразумевает реализацию равновесного состояния внутри рассматриваемых тел и их равновесную связь с окружающей средой, как в термодинамике Гиббса.

Свою термодинамику малых систем предложил Хилл [23–25], в которой дал промежуточный вариант построений между классической и статистической термодинамиками. Он также рассмотрел задачу плавления малых тел [24], как следствие из анализа модифицированного уравнения Клапейрона–Клаузиуса. Модификация данного уравнения происходит за счет учета влияния размера малой системы на ее внутреннее состояние. То есть размер малой системы также является термодинамическим параметром. Эта точка зрения продолжает использоваться при рассмотрении малых систем до настоящего времени (см. например, работу [26]).

В работах [27-29] было показано, что строгая статистическая термодинамика привела к обнаружению равновесных капель, которые обладают внутренними свойствами малых фаз, совпадающими со свойствами сосуществующих с ними макрофаз. То есть внутреннее давление и химический потенциал в жидкой капле совпадает с давлением и химическим потенциалом окружающего пара. В этих условиях варьирование радиуса капли не меняет фазовые состояния сосуществующих пара и жидкости, поэтому размер малой подсистемы не может быть термодинамическим параметром всей системы, так как в этом случае для малых систем сохраняется правило фаз, сформулированное Гиббсом для макросистем [16]. Равновесные капли невозможны в термодинамике Гиббса.

Чтобы разобраться с данным противоречием напомним молекулярный подход к сферическим каплям (раздел 2), и его следствия по отношению к размеру малой системы как термодинамического параметра для равновесных (раздел 3) и метастабильных (раздел 4) капель. После этого обсудим, что означает термодинамика Хилла (раздел 5), и какие существуют возможности для интерпретации экспериментальных данных по плавлению микрокристаллов (раздел 6).

2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ МАЛЫХ ТЕЛ

Расчеты статистических распределений частиц в модели решеточного газа (МРГ) известны с середины тридцатых годов прошлого столетия [30-32]. В рамках данной теории были получены наиболее более точные результаты по фазовым переходам [33-37]. На основе МРГ активно исследовались объемные и поверхностные свойства смесей разной природы. обеспечивая равноточное их описание условия расслаивания и величины поверхностного натяжения (ПН) для плоской границы раздела фаз [38–44]. МРГ была первым молекулярным подходом к теории поверхностных явлений, который был применен как для простых газов и жидкостей, а также для металлов и сплавов [43, 44]. В работе [45] был сформирован переход от плоской границы раздела фаз к сферической капле.

Объем системы разбивается на отдельные элементарные ячейки или узлы объема $v_0 = \gamma_s \lambda^3$. Ячейки объединим в монослои ширины λ . Все размеры в системе (радиус капли, ширину переходной области и т.д.) будем измерять в единицах λ . Узлам, расположенным в одном монослое q, присваивается тип q. Узел типа q характеризуется числами своих ближайших соседей z_{qp} , $1 \le q$, $p \le \kappa$, находящихся как в том же самом монослое p = q, так и в соседних монослоях $p = q \pm 1$, для любого

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

узла в монослое *q*; к — число монослоев в плоской переходной области между паром и жидкостью,

$$\sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} = z,$$

где z – координационное число решетки. Для объемного слоя число ячеек во всех монослоях одинаково и числа $z_{q,p}$ постоянны: $z_{q,q-1} = z_{q,q+1} \equiv z_1$, $z_{q,q} = z - 2z_1$.

Переход на искривленную границу связан с использованием соседних связей $z_{qp}(R)$ через аналогичные числа для плоской решетки $z_{qq\pm1}$ в виде: $z_{qq-1}(R) = z_{qq\pm1}(1 - \alpha/R), z_{qq+1}(R) = z_{qq\pm1}[1 + (2 - -\alpha)/R + (1 - \alpha)/R^2], z_{qq}(R) = z_{qq} - 2z_{qq\pm1}(1 - \alpha)(1 + 1/(2R))/R$, где α является параметром теории. Случай $\alpha = 1$ отвечает термодинамическим построениям [16]. Величина α может быть построена независимым образом с помощью более точной молекулярной модели [46]. При $R \to \infty$ числа $z_{qp}(R)$ переходят в выражения для плоской границы раздела [38–44]. Диапазон размеров капли может варьироваться от молекулярных ассоциатов до макрокапель, т.е. до размера новых фаз.

Уравнения на локальное заполнение θ_q узлов монослоя q переходного области между паром и жидкостью в сферической капле при учете эффектов прямых корреляций ближайших взаимодействующих молекул в квазихимическом приближении, выражаются как [45–47]

$$\exp(\beta\mu_q) = \frac{\theta_q}{1 - \theta_q} \prod_p (S_{qp})^{z_{qp}(R)},$$
$$S_{qp} = 1 + t_{qp}x, \quad x = \exp(-\beta\varepsilon) - 1,$$
$$t_{fg} = 2\theta_g / (\delta_{fg} + b_{fg}), \quad \delta_{fg} = 1 + x_{fg}(1 - \theta_f - \theta_g), \quad (1)$$

$$b_{\rm fg} = \left(\delta_{\rm fg}^2 + 4x_{\rm fg}\theta_{\rm f}\theta_{\rm g}\right)^{1/2},$$

где $\beta = (k_{\rm B}T)^{-1}$, $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана, T – температура; $\mu_q = \beta^{-1} \ln(a_q P_q)$ – локальный химический потенциал молекул в слое q, который связан с профилем плотности $\{\theta_q\}$, $a_q = \beta F_q/F_0$; F_q , F_0 – статсуммы молекул в узле типа q решеточной системы и в паре, $1 \le q \le \kappa$, κ – ширина переходной области, ε – параметр латерального взаимодействия ближайших молекул; $z_{qp}(R)$ – число связей между соседними молекулами в искривленных сферических слоях q (радиуса R) и p = q, $q \pm 1$, $1 \le q \le \kappa$; $t_{qp} = \theta_{qp}^{AA}/\theta_q$ – условная вероятность нахождения молекулы в ячейке слоя p рядом с ячей-

кой слоя а

$$\sum_{i=A}^{V} \theta_{qp}^{ij} = \theta_p^j, \quad \sum_{j=A}^{V} \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i, \quad \sum_{i=A}^{V} \theta_q^i = 1.$$
(2)

С учетом нормировок (2) на функции θ_q^i и θ_{qp}^{ij} (i,j = A и V) система уравнений (1), (2) является замкнутой. Для заданной температуры *T* по правилу Максвелла [30–32] в объемной фазе определяем равновесное давление P_0 и числовые плотности сосуществующих фаз $\theta^{(L)}$ и $\theta^{(V)}$, жидкой и паровой, соответственно. В число к включаются монослои от каждой из сосуществующих фаз: индекс q = 1 отвечает плотной фазе ($\theta_1 = \theta^{(L)}$), а индекс $q = \kappa$ отвечает паровой фазе ($\theta_k = \theta^{(V)}$). Система уравнений (1) относительно локальных плотностей θ_q имеет размерность равную числу слоев ($\kappa - 2$) переходной области между паром и жидкостью. Она решается итерационным методом Ньютона при заданных значениях плотности пара (θ_v) для q = 1 и жидкости (θ_f) для $q = \kappa$.

Уравнения (1) отражают химическое равновесие во всех локальных областях системы (сосуществующих фазах и в монослоях переходной области между ними), что соответствует по временам релаксации процессов переноса импульса и массы приоритету переноса химического потенциала над переносом импульса [27].

В зависимости от задания внутреннего давления и химического потенциала в капле будем иметь равновесные капли, если

$$P_1 = P_{\kappa} \quad \mu \quad \mu_1 = \mu_{\kappa}, \tag{3}$$

или метастабильные капли, если давления

$$P_1 \neq P_{\kappa} \quad \text{i} \quad \mu_1 \neq \mu_{\kappa}, \tag{4}$$

когда давления внутри капли и в окружающем паре связаны уравнением Лапласа

$$P_1 = P_{\kappa} + 2\sigma/R. \tag{5}$$

То есть система уравнений (1) и (2) имеет разные концентрационные профили $\{\theta_q\}_{q=1}^{q=\kappa}$ в зависимости от граничных условий (3)–(5). Зная эти решения $\{\theta_q\}_{q=1}^{q=\kappa}$, находится величина ПН.

Для обсуждения вопроса о природе размера капли достаточно ограничиться простейшим выражение для ПН σ , выраженным через концентрационные профиль переходной области пар — жидкость [27, 47]:

$$\sigma = \frac{1}{F_{\rho_e}} \left(\sum_{1 \le q \le \rho_e} F_q(M_q^V - \mu_1^V) + \sum_{\rho_e < q \le \kappa} F_q(M_q^V - \mu_\kappa^V) \right),$$

$$M_q^V = -\beta^{-1} \left\{ \ln \theta_q^V + \frac{1}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \ln [\theta_{qp}^{VV} / (\theta_q^V)^2] \right\}.$$
(6)

В формуле (6) используется *средняя* величина давления M_q^V в неоднородной системе выраженная через химический потенциал вакансий. В сосуществующих фазах q = 1 и $q = \kappa$ величина $\mu_{l,\kappa}^V$

получается из формулы для M_q^V , при $\theta_p = \theta_q$, величина $z_{qp}(R)$ определена выше, а доля узлов F_q в монослое с номером q зависит от радиуса капли как (R + q - 1), номер слоя ρ_e определяет положение эквимолекулярной поверхности. При $q \le \rho_e$ слои характеризуются повышенной плотностью, при $q > \rho_e$ – слои с пониженной плотностью.

Радиус ρ_e эквимолекулярной поверхности для равновесных капель определяется обычным образом

$$\sum_{q=1}^{\rho_e} F_q(R)(\theta_q - \theta_1) + \sum_{q=\rho_e+1}^{\kappa} F_q(R)(\theta_q - \theta_\kappa) = 0, \quad (7)$$

где индекс q = 1 относится к капле, индекс $q = \kappa$ относится к пару. Эта поверхность является разделяющей поверхностью, которая разделяет промежуточную область на две подобласти, относящие к жидкости и пару соответственно.

Анализ размерной зависимости $\sigma(R)$ в рамках молекулярной теории позволяет дать ответы на все вопросы по свойствам малых тел. Такая детальная информация отсутствует в любом варианте термодинамики.

3. СЛЕДСТВИЯ ИЗ СУЩЕСТВОВАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ КАПЕЛЬ

Проведенный анализ размерной зависимости $\sigma(R)$ [27–29, 45–47] показал сохранение для малых систем: 1) свойств объемных фаз при изменении радиуса капли, 2) правила фаз для искривленных границ (как для макросистем), 3) уравнения Клапейрона–Клаузиуса.

1) Сохранение свойств объемных фаз. Первая постановка (3) задачи о нахождении концентрационного профиля капли (1) полностью тождественна постановке задачи как для плоской границы: граничными условиями являются плотности сосуществующих объемных фаз жидкости и пара. То есть для капли любого радиуса граничными условиями являются условия механического и химического равновесия объемных фаз. Для нахождения профиля требуется решение системы, состоящей из ($\kappa - 2$) уравнений, $1 \le q_e \le \kappa$. Решение показало [27], что такой профиль существует, и он удовлетворяет естественному требованию: при $R_e \rightarrow \infty$ он переходит в профиль плоской границы раздела фаз. Соответственно, и ПН $\sigma_{eq}(R/T)$ капли переходит в ПН плоской макроскопической границы. Такое решение полностью соответствует теории Янга-Ли, так как в нем отсутствует какая-либо информация о состояниях системы вне кривой бинодали. Равновесные капли являются предельным случаем обычного расслаивания макроскопических сосуществующих жидких и паровых фаз, когда доля

новой жидкой фазы мала. Они являются промежуточным состоянием вещества при переходе от молекулярных ассоциатов через капли разного размера к макроскопическим фазам, по мере увеличения их размера, при одинаковых фиксированных внешних условиях *T*, *P*. Природа межмолекулярного потенциала, действующая в системе молекулярных ассоциатов, предполагает отсутствие насыщения, что означает отсутствие предела для степени ассоциации [1], отсюда следует, что физическая основа для смены понятий ассоциатов и капель, по сути дела, отсутствует. Тем не менее, понятия ассоциаты и капли имеют четкие различия, связанные с термодинамическим поведением указанных объектов.

Ассоциаты и/или кластеры представляют собой молекулярные образования, размер которых недостаточно велик, чтобы данному образованию можно было приписать существование ПН в термодинамическом смысле данного понятия. Тогда как понятие капли относится к такому образованию, для которого строго определено понятие ПН. Для любого типа капель термодинамический критерий на исчезновение фазы при любой температуре выражается как $\sigma(R) = 0$ – он автоматически означает исчезновение поверхностного вклада в любом термодинамическом потенциале.

Разделение понятий кластера и капель на основе свойств величины ПН малого тела позволяет однозначно сформулировать принципиальное различие между ними, состоящее в том, что у кластеров отсутствуют внутренние области с некоторой (пусть небольшой) однородной по свойствам областью, как в объемной фазе (именно наличие такой области является определением "фазы"). Тогда как у капель такая область, как признак фазы, существует, и ПН положительно. Отсюда непосредственно следует критерий на минимальный размер капли R_0 , как минимального размера фазы, равенство нулю поверхностного натяжения $\sigma(R_0) = 0$.

Кластеру всегда отвечают значения $\sigma < 0$. Расчет σ должен быть выполнен как для избыточной величины свободной энергии внутри переходной области между фазами. Поэтому описание собственных свойств кластеров относится к термодинамике смесей молекул, а не к термодинамике фазовых превращений, так как для отдельных компонентов смеси нет смысла вводить понятие ПН. В этом случае для характеризации состояния кластера используют *косвенные* признаки — внутреннюю структуру, временную стабильность состояний, энергетические характеристики и т.д., которые имеют конкретный условный, а не термодинамический, смысл.

Критерий $\sigma > 0$ фиксирует фазовое состояние малого тела: капли или микрокристалла (когда речь идет о достаточно низких температурах), ес-

ли следовать общности термодинамических построений для любых конденсированных фаз. Наличие некоторой однородной области фазы внутри капли означает, что в состоянии равновесия в самой капле обязательно реализуются три типа равенств по температуре, давлению и химическому потенциалу. Последнее равенство означает отсутствие диффузионных торможений внутри капли. Молекулы внутри капли и в переходной области имеют разное среднее число соседей и, как следствие, разную среднюю энергию, энтропию и т.д. Однако в состоянии полного термодинамического равновесия внутренние и внешние молекулы также должны быть связаны между собой условием химического равновесия, которое гарантирует отсутствие направленных перемещений молекул между центром капли и ее наружными областями.

Таким образом, в термодинамическом отношении понятия кластеры и капли кардинально отличаются и их нельзя смешивать. Здесь мы оперируем дискретно-молекулярным описанием капель в статистической термодинамике, а не в рамках описания капли в классической термодинамике, в которой граница раздела фаз задается математической поверхностью (что исключает возможность расчета ПН и определения его знака).

2) Правило фаз для малых систем. Расчет равновесных капель реализуется при сохранении свойств объемных фаз для любых радиусах капли. Это сохранение свойств объемных фаз означает, что в правиле фаз Гиббса $n \le k + r (k - число ком$ понентов, <math>n - число фаз) в отсутствие внешних полей величина r = 2 отвечает T и P при любой кривизне границы раздела фаз.

В ряде публикаций в качестве третьей r = 3 переменной выступает площадь поверхности раздела (см. [18, 48, 49] и даже в комментариях к [16] на стр. 506). Такое утверждение является ошибочным из-за смешения математической формы записи поверхностных термодинамических потенциалов и их физического смысла. Любая раздела граница фаз является "неавтономной фазой": ее влияние распространяется только на некоторую приповерхностную область, и не влияет на внутренние свойства фаз, в отличие от внешних полей, действующих на все молекулы внутри заданного объема. Поэтому свойства неавтономных фаз не могут быть параметрами состояния системы, т.к. они обязательно функционально зависят от параметров состояния объемных сосушествующих фаз и должны подчиняться тем же самым условиям термического, механического и химического равновесия в каждой точке переходной области, как и сами сосуществующие фазы. В итоге, как для плоской, так и для искривленной границы любой кривизны равновесной фазы, правило фаз Гиббса не меняется.

3) Уравнение Клапейрона—Клаузиуса для малых систем. Из сохранения правила фаз для малых систем также следует сохранение для них уравнения Клапейрона—Клаузиуса. Традиционно это уравнение используют для описания температурной зависимости давления насыщенного пара в двухфазной системе. Уравнение выводится для объемной фазы [50] из условия химического равновесия $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$, которое неявно определяет уравнение кривой равновесия P(T). Дифференцируя выражение $\mu(P,T)$ по T и P в двух фазах, как $d\mu_{1,2}(P,T) = [\partial\mu_{1,2}(P,T)/\partial P]dP + [\partial\mu_{1,2}(P,T)/\partial T]dT$, получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2 / \partial T_P - \partial \mu_1 / \partial T_P}{\partial \mu_1 / \partial P_T - \partial \mu_2 / \partial P_T} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1},$$
(8)

так как по уравнению Гиббса–Дюгема $d\mu = -sdT + vdP$, и здесь величины $s = -\partial \mu/\partial T_{|P}$ и $v = \partial \mu/\partial P_{|T}$ отнесены на одну молекулу. Вводя $\lambda = T(s_2 - s_1)$ – теплоту фазового перехода, $\Delta v = v_2 - v_1$ – изменение объем при фазовом переходе 1-го рода, перепишем (8) как $dP/dT = \lambda/(T\Delta v)$. Таким образом, уравнение Клапейрона–Клаузиуса связывает теплоту фазового перехода первого рода, изменение удельного объема и наклон кривой в точке равновесия в точке перехода. На практике оно используется для определения изменения температуры фазового перехода с изменением давления.

Для малых систем химическое равновесие $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$ реализуется независимо от радиуса равновесной капли *R* или теплота фазового перехода также оказывается независимой от радиуса *R*. Или радиус капли не является термодинамическим параметром всей системы. С изменением радиуса меняется величина ПН, относящаяся к переходной области границы раздела фаз, при условии, что вся система подчиняется фиксированной величине химического потенциала. При радиусе малой системы $R < R_0$ исчезает сама малая система как фаза и уравнение Клапейрона-Клаузиуса теряет смысл. (В последнем случае расчет величины dP/dT для смеси ассоциатов возможен на основе уравнения состояния неидеального газа.)

4. СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КАПЕЛЬ

Подробные сведения о метастабильных каплях приведены в [27]. Здесь обсуждается только вопрос о роли их размера.

1) Метастабильные капли в теории — это уравнения (1), (2), (4), (5) — подобны равновесным каплям (1)—(3). Молекулярная теория дает для них аналогичную зависимость ПН $\sigma_{met}(R)$ от размера капли *R*. Как и для равновесных капель, величина *R* относится к внутренней однородной области капли (к ней добавляется переходная область шириной к от жидкой фазы до однородного пара). По мере увеличения размера $\sigma_{met}(R) \rightarrow \sigma_{bulk}(R)$, как и для равновесных капель. При уменьшении размера величина $\sigma_{met}(R_0)$ обращается в ноль при том же значении $R = R_0$, как и для равновесных капель. То есть признак появления фазы в молекулярной теории является общим для равновесных и неравновесных капель.

2) Отличие между равновесными и метастабильными каплями в теории меньше, чем различия между метастабильными каплями в теории и в термодинамике [16]. В термодинамике [16] для метастабильных капель вводятся условия $P_{\kappa} \neq P_1$, $\mu_{\kappa} = \mu_{1}$, которые оказываются несовместными с системой уравнений (1) и (2) в молекулярной теории, так как противоречат уравнениям состояния, связывающих μ_1 с P_1 и μ_{κ} с P_{κ} внутри каждой из сосуществующих фаз. Фиксация величины химического потенциала $\mu_q = \mu_1 = \mu_\kappa = \text{const B ypaB-}$ нениях для слоев q переходной области автоматически определяет по уравнению состояния при данном T значение давления внутри капли (P_1), если задано давление в паровой фазе P_{κ} при любом *R*. Подключение к системе уравнений (1) и (2) в этих условиях уравнения Лапласа (5) приводит к избыточным связям.

3) Максимальное количественное отличие между метастабильными каплями в теории и в термодинамике состоит в том, что в термодинамике при уменьшении размера R давление уходит к нефизическим величинам в бесконечность (5), тогда как теория приводит к ограниченности величины давления как функции P(R).

4) Наконец, наибольшее различие по физическому смыслу между метастабильными каплями в теории и в термодинамике заключается в том, что метастабильные капли в термодинамике противоречат теории Янга–Ли, тогда как метастабильные капли в теории согласуются с ней. Это происходит из-за того, что изменение давления внутри капли, вносимое уравнением Лапласа (5), вызывает изменение величины химического потенциала (4), так как существование в теории локальных уравнений состояния для любой локальной области системы (будь то внутренняя область капли или узлы переходной области) однозначно связывают между собой локальные значения давления и химического потенциала. В термодинамике уравнение состояния отсутствует, и это приводит к использованию в ней параметров системы, находящихся внутри бинодали – что противоречит теории Янга–Ли.

Тем не менее, сам факт использования уравнения Лапласа в обеих метастабильных каплях однозначно вызывает изменение внутренних свойств

том 96

малой фазы, или оба типа метастабильных капель одинаково влияют на состояние малой фазы, поэтому размер капли является термодинамическим параметром.

В качестве примера выпишем, как меняется уравнение Клапейрона–Клаузиуса для метастабильных капель, стартуя также из условия химического равновесия $\mu_1(P,T,R) = \mu_2(P,T,R)$, где дополнительно введен символ радиуса *R* малой системы. Дифференцируя химический потенциал по трем независимым параметрам, перепишем их равенство как

$$\frac{\partial \mu_{1}}{\partial P}_{|T,R} dP + \frac{\partial \mu_{1}}{\partial T}_{|P,R} dT + \frac{\partial \mu_{1}}{\partial R}_{|T,P} dR =$$

$$= \frac{\partial \mu_{2}}{\partial P}_{|T,R} dP + \frac{\partial \mu_{2}}{\partial T}_{|P,R} dT + \frac{\partial \mu_{2}}{\partial R}_{|T,P} dR,$$
(9)

что, соответственно, дает три связи при условии фиксации переменных: R = const, T = const, P = = const:

$$\frac{dP}{dT_{|R}} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T_{|P,R}} - \frac{\partial\mu_1}{\partial T_{|P,R}}\right)}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P_{|T,R}} - \frac{\partial\mu_2}{\partial P_{|T,R}}\right)} = \frac{s_2(R) - s_1(R)}{v_2(R) - v_1(R)}, \quad (10)$$

где в явном виде введен размер малой системы R, так как $d\mu(R) = -s(R)dT(R) + v(R)dP(R)$, а величины $s(R) = -\partial\mu(R)/\partial T(R)_{|P}$ и $v(R) = \partial\mu(R)/\partial P(R)_{|T}$ отнесены на одну молекулу в объеме радиуса R. Уравнение (10) заменяет уравнение (8) для макросистемы. В дополнение к этому уравнению нужны дополнительные связи между размером фазы и текущими значениями давления и температуры

$$\frac{dR}{dP_{|T}} = [v_1(R) - v_2(R)]/(\Delta \mu / \Delta R),$$

$$\frac{dR}{dT_{|P}} = [s_2(R) - s_1(R)]/(\Delta \mu / \Delta R).$$
(11)

Знаменатель в выражениях (11) $\Delta \mu / \Delta R = = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial R_{|T,P}} - \frac{\partial \mu_1}{\partial R_{|T,P}}\right)$ отражает различие в размерных зависимостях химпотенциала сосуществующих фаз. Вводя теплоту фазового перехода для малой системы $\lambda(R) = T(R)(s_2(R) - s_1(R))$, и изменение объема при фазовом переходе 1-го рода в малой системе $\Delta v(R) = v_2(R) - v_1(R)$, перепишем (10) как $dP(R)/dT(R) = \lambda(R)/(T(R)\Delta v(R))$. Выписанные выражения отличаются от аналогичного уравнения Клапейрона–Клаузиуса для равновесных капель (8), так как появляются выражения на барическую и температурную зависимость размера малой фазы. Для описания их влияния требуется их совместное решение.

Напомним, что в работах [27, 51] показано: уравнение Лапласа появляется в системе только при исключении химического равновесия. Оно отражает механическое равновесие, которое является только первым этапом установления полного фазового равновесия. Эти частные равновесия разнесены по времени и для корректного анализа реализации фазового равновесия Гиббса необходимо учитывать соотношения времен релаксаций при переносе импульса и массы, измеряемые экспериментально [27, 52, 53]. Поэтому именно в использовании уравнения Лапласа заключено главное противоречие при рассмотрении размера малой фазы в равновесных или неравновесных условиях. Это уравнение также используется во всех уравнениях для малых систем в термодинамике: в так называемом уравнении Гиббса-Томсона для изобарных процессов, в уравнении Кельвина для изотермических процессов и в уравнении Оствальда-Френдлиха для степени пересыщения в растворах. Все они в одинаковой мере оказываются некорректными в отношении трактовки размера малой системы, как термодинамического параметра.

Более того, из этого уравнения раздела 2 также следует, что применение любого молекулярного метода описания малых систем (теории капиллярности, функционала плотности, стохастических методов Монте-Карло и молекулярной динамики, см. [27, 38]), содержащего явное использование уравнения Лапласа или неявное в виде приоритета давления над химическим потенциалом, всегда будет приводить к тому, что размер малой системы будет термодинамическим параметром.

5. ПОДХОД ХИЛЛА К МАЛЫМ СИСТЕМАМ

1. Исходные положения [23–25]. В подходе Хилла за основу берется следующее выражение для свободной энергии Гиббса

$$G = Ng(P,T) + a(P,T)N^{2/3} + b(T)\ln N + c(P,T),$$
(12)

где первый объемный вклад g(P,T) зависит от температуры и давления, второй вклад отражает вклад поверхности $N^{2/3}$ системы, здесь N – число частиц в системе. Два последних члена в (12) отвечают вращению малой системы как целого (например, коллоидной частицы).

Для макроскопической системы G = Ng, и $\mu = G/N = \partial G/\partial N_{P,T} = g$, а также $-S = \partial G/\partial T_{P,N} = N \partial g/\partial T_P$, $\partial \mu/\partial T_P = -S/N$, где S = Ns.

Так как для малой системы макроскопическая термодинамика больше не применима, и выписанные уравнения для химпотенциала μ и энтропии *S* = *Ns* больше не являются правильными, то предлагается путь обобщения термодинамики на малые системы через введение нового типа химического потенциала, представляющего собой *среднее значение* $\hat{\mu} = G/N$ термодинамического потенциала Гиббса (12). За символом μ остается прежний смысл частной производной по числу частиц в макросистеме. Выражение (12) состоит из трех типов вкладов: объемного, поверхностного и вклада от всей системы в целом. Оба химических потенциала имеют разные производ-

ные:
$$\partial \hat{\mu} / \partial N_{|P,T} = \frac{\partial G / \partial N - G}{N^2} = \frac{\mu - \hat{\mu}}{N}$$
 и $\partial \mu / \partial N =$
= $\partial^2 G / \partial N^2_{|P,T}$, $\frac{\partial \hat{\mu}}{\partial T_{|N,P}} = \frac{-S}{N}$ и $\frac{\partial \mu}{\partial T_{|N,P}} = -\frac{\partial S}{\partial N_{|P,T}}$, но

в пределе макросистем оба определения химического потенциала совпадают. Таким образом, введение среднего потенциала Гиббса $\hat{\mu}$, приходящегося на одну частицу малой системы стало ключевым моментом подхода Хилла. Дальнейшая работа проводится новым химпотенциалом $\hat{\mu}$, который по своему построению (12) автоматически включает в себя вклад поверхности малой системы. Раньше вклад поверхности присутствовал в макроскопической термодинамике только как граница раздела макрофаз.

Общее число частиц малой системы (это число мономеров/молекул/атомов в зависимости от типа задачи) равно N. Система имеет на границе число частиц $N^{2/3}$, что отражает ее монослойную природу. Именно в этом включении поверхности заключается возможность обсуждения малых систем. Данная формулировка фактически выделяет малую систему, ничего не формулируя про окружающую ее среду.

2. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Среди разных примеров малых систем, обсуждаемых в [24], важную роль играют системы, находящие в инертном растворителе. Именно такая система рассмотрена при переходе от макроскопического уравнения Клапейрона-Клаузиуса на малые системы [24]. Используя введенный потенциал Гиббса (12), рассмотрим, следуя Хиллу, влияние отличий для малых систем от макроскопических. В тексте ниже использованы введенные выше символы 1 и 2 для сосуществующих фаз вместо символов А и В у Хилла, приближенно рассматривавшего фазовое равновесие по аналогии с химическим равновесием между двумя модельными состояниями системы. (Такая же термодинамическая аналогия использована для макросистем при анализе смещений химических и фазовых равновесий [49, 53].)

Теперь основное построение выполняется в предположении равенства новых химпотенциалов для малых систем $\hat{\mu}_1 = \hat{\mu}_2$. В этом случае

$$-s_{1}dT + v_{1}dP + \frac{\mu_{1} - \hat{\mu}_{1}}{N}dN =$$

$$= -s_{2}dT + v_{2}dP + \frac{\mu_{2} - \hat{\mu}_{2}}{N}dN,$$
(13)

где $s_1 = S_1/N$, и т.д., величины, отнесенные к одной молекуле в соответствующей фазе.

Из соотношения (13) при фиксации трех независимых переменных (T, P, N) появляются выражения

$$\frac{\partial P}{\partial T_{|N}} = \frac{\Delta s}{\Delta V}, \quad \frac{\partial T}{\partial N_{|P}} = \frac{\Delta \mu}{N\Delta s}, \quad \frac{\partial P}{\partial N_{|T}} = -\frac{\Delta \mu}{N\Delta V}, \quad (14)$$

где Δ означает использование разности величин, отнесенных к сосуществующим фазам, как и для макросистем, но с тем отличием, что здесь речь идет о двух метастабильных состояниях. Первое уравнение в (14) есть аналог уравнения Клапейрона—Клаузиуса для малых значений числа частиц N, а два новых уравнения (второе и третье), которых нет в макросистеме, описывают взаимосвязь числа N с изменением температуры при фиксированном давлении, и числа N с изменением давления при фиксированной температуре (уравнения аналогичные (11)).

Обсуждаемый равновесный процесс реализуется в закрытой системе при постоянных значениях давления и температуры. В результате, обратимая теплота перехода равная $Q = \Delta H - T\Delta S$ относится к переходу между двумя *метастабильными* состояниями системы при условии отсутствия вклада от окружающей среды (или растворителя).

Далее обсуждается приложение построенных уравнений к плавлению кристаллов. В первом приближении (при учете только первой поправки к поверхностным вкладам по отношению к макросистеме с P_{∞} и без учета движения малой системы как целого)

$$\Delta \mu = \mu_{\text{liq}} - \mu_{\text{sol}} = \Delta g(P_{\infty}, T) + 2N^{-1/3} \Delta a(P_{\infty}, T)/3.$$

Здесь полагается, что данная температура T относится к равновесию двух метастабильных состояний, отвечающих условию $\hat{\mu}_1 = \hat{\mu}_2$ при фиксированных значениях P_{∞} и N, т.е. $\Delta \hat{\mu} = 0$, что дает $\Delta \mu = -N^{-1/3} \Delta a (P_{\infty}, T)/3$. Разлагая температуру в ряд по степени отклонения от температуры фазового перехода для макросистемы T_{∞} , получаем в первом приближении уравнение на связь температуры фазового перехода и числа частиц малой системы $\partial T/\partial N_{|P_{\infty}} = -N^{-4/3} \Delta a (P_{\infty}, T)/(3\Delta s_{\infty})$, где $\Delta s_{\infty} = -d\Delta g (P, T)/dT_{\infty}$ относится к удельной энтропии макроскопической системы. Интегрируя это выражение, находим искомую связь

$$T = T_{\infty} + N^{-1/3} \Delta a(P_{\infty}, T_{\infty}) / \Delta s_{\infty}.$$
 (15)

Аналогичными построениями было получено выражение на изменение давления как функции числа частиц малой системы при постоянном значении температуры T_{∞}

$$P = P_{\infty} - N^{-1/3} \Delta a(P_{\infty}, T_{\infty}) / \Delta v_{\infty}.$$
 (16)

Из выражения (12) следует, что величина *а* пропорциональна ПН σ . Для сферической малой системы Хилл получил, что $a = \sigma (6\pi^{1/2}v)^{2/3}$, и $\Delta a = 6^{2/3}\pi^{1/3}\Delta(\sigma v^{2/3})$ [24]. Эти выражения позволяют строить корреляции по экспериментальным данным.

3. Анализ построений Хилла. Подход Хилла представляет собой промежуточный вариант межлу классической и статистической термодинамиками. В основе термодинамики Хилла находится допущение о существенном вкладе поверхности, которая влияет на значение потенциала Гиббса, рассматриваемой малой системы. Выражение (12) является схематическим — оно пригодно для термодинамики, в которой часто подразумевают использование монослойных границ, но не для статфизики. Оно связано с переносом на малые системы уравнения, отражающего поверхностные вклады, как для макросистем, тогда как последние два слагаемых относятся к реальным малым частицам, обладающим своими степенями свободы как целое. Такая структура выражения не является корректной (ее следовало бы разделить на две части – отдельно вклад поверхности и отдельно вклад одной целой частицы зависимости от сути задачи). Ниже остановимся на более важном для нас поверхностном вкладе.

Уменьшение размера вещества увеличивает долю поверхностных частиц по сравнению с их общим количеством. Учет поверхностных вкладов необходим, когда площадь поверхности *A* настолько развита, что вклад поверхности в термодинамические потенциалы становятся соизмеримым с вкладом объемных фаз (либо граница становится объектом термодинамического анализа). Для объемной фазы потенциал Гиббса *G* записывается как $G = \sum_{i} \mu_{i} m_{i} = U - TS + PV$; для плоской границы этот потенциал имеет вид $G = \sum_{i} \mu_{i} m_{i} = U - TS + PV - \sigma A$ (для искривленной границы сферической капли $G = \sum_{i} \mu_{i} m_{i} = U - TS + P^{\alpha}V_{\alpha} + P^{\beta}V_{\beta} - \sigma A$) [18, 38], где использованы обычные обозначения для внутренней энергии *U*, энтропии *S*, температуры *T*, давления *P*,

гии *U*, энтропии *S*, температуры *T*, давления *P*, объема *V*, μ_i и m_i – химический потенциал и масса компонента *i*, σ – ПН. В данной записи потенциала Гиббса *G* существенное значение имеет понятие неавтономности границы раздела фаз: наличие границы, свойства которой формально записываются как и свойства объемных фаз, не влияет

на свойства объемных фаз. Этот принципиальный факт определяет условия появления уравнений фазового равновесия для объемных фаз и введения величины ПН [16].

Способ введения химического потенциала $\hat{\mu}$ через выражение (11) приводит к тому, что малая система становится неоднородной — она состоит из двух типов вкладов (свойства поверхности естественно отличаются от свойства внутренней части).

С этим также связан вопрос о границе малой системы (число N относится к числу мелких частиц внутри малой системы), а граница, окруженная инертным растворителем, состоит из $N^{2/3}$ мелких частиц, представленных монослоем. Такой вариант является промежуточным по отношению к математической поверхности Гиббса и к многослойным молекулярным моделям. Отсутствие информации в (12) об окружении малой системы приводит к необходимости рассматривать изолированные малые системы, что несовместно с понятием фазового равновесия Гиббса [16].

Для равновесного состояния малого тела следует выделять две ситуации. Есть равновесие молекул в центре капли и молекул в паре (это фазовое равновесие Гиббса). Если нет фазового равновесия центра с паром, то малое тело изолировано. Тогда важен вопрос: есть ли химическое равновесие внутри самой малой фазы или нет. Если равновесие внутри малой фазы есть, то можно ввести средний химпотенциал, зависящий от ее размера и структуры. Если – нет, то нельзя говорить о термодинамических характеристиках, как об однозначно определенных. Они зависят от конкретного пути перехода от начального состояния капли к конечному. В частности, надо априори определить, что такое расплавленное состояние нанокристалла. В отсутствие равенства химического потенциала внутри малой фазы и в ее окружении речь может идти только об оценке термической стабильности кристалла при изменении температуры (N = const).

Введение $\hat{\mu} = G/N$ означает влияние границы на внутреннее состояние фазы малого тела. Данное влияние означает нарушение понятия неавтономности границы по отношению к ее внутреннему состоянию. Такая форма записи возможна в отсутствие обмена частицами между каплей и окружающей фазой. Она означает независимость (автономность) границы от состояния окружающей среды, но с внутренней областью малого тела граница может быть равновесна. Это позволило ввести понятие среднего значения химического потенциала малого тела.

Введение автономной границы означает нарушение теории конденсации Янга—Ли, так как используются параметры состояния системы внутри кривой бинодали. Допуская операции с метастабильными состояниями, как с равновесными, оправдание Хилла заключается в том, что все существующие подходы статфизики ориентированы на макросистемы, а он делает переход к малым системам с метастабильными состояниями, которые он ассоциировал с размытыми фазовыми переходами [23]. Однако размытые фазовые переходы по своей сути отражают недостаточность временного интервала для реализации полного фазового перехода или они есть результат формирования ассоциатов, не способных к формированию малых фаз.

Другой недостаток подхода Хилла является традиционным для термодинамики: величина ПН в уравнении (12) вводится независимой от размера малой фазы (функция a(P,T) не зависит от N), поэтому формально выражение (12) относится к макроскопической (плоской) границе.

Таким образом, подход Хилла показал, что помимо прямого использования уравнения Лапласа, метастабильные состояния можно получить, изолируя объем малой системы и включая ее поверхностный вклад в химический потенциал частиц системы (с нарушением понятия неавтономности границы раздела фаз).

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ вопроса о том, является ли размер малой фазы ее термодинамическим параметром, свелся к вопросу, при каких ситуациях рассматриваемая система является метастабильной. Если реализуется полное фазовое равновесие, то радиус капли не может быть ее термодинамическим параметром, так как варьирование радиуса влияет на изменение величины ПН, оставляя свойства внутри фаз неизменными. Если полного фазового равновесия нет, то система является неравновесной и для ее описания естественно требуется большее число параметров, чем для равновесной. В этом отношении появление дополнительной зависимости состояния системы от размера капли не является чем-то неординарным. Вопрос, однако, в том, что трактовка такой зависимости от размера капли, как правило, присутствует в ситуациях, когда используются равновесные трактовки и уравнения на равновесные распределения компонентов изучаемых систем. В этом действительно есть принципиальная проблема, так как по сути дела некорректно используются равновесные трактовки.

Напомним, что полное фазовое равновесие по Гиббсу состоит из трех частных равновесий: механического, термического и химического, описывающих отсутствие потоков импульса, энергии и массы [16, 27, 53]. Каждое из указанных частных равновесий имеет свой характерный масштаб времени релаксации в своему предельному значению: τ_{imp} , τ_{ener} , τ_{mass} . Все существующие экспериментальные данные указывают на следующие их соотношения $\tau_{imp} \leq \tau_{ener} \leq \tau_{mass}$ для газа, и которые для плотных фаз переходят в соотношения $\tau_{imp} \ll \ll \tau_{ener} \ll \tau_{mass}$.

Присутствие малых капель в паровой фазе относит такую систему к плотным фазам, и ее поведение в изотермических условиях определяется соотношением $\tau_{imp} \ll \tau_{mass}$. Для реальных капель большинство процессов их генерации, отличающиеся большими скоростями процессов и плотностями окружающих сред, может приводить на малых временах к формированию метастабильных или, точнее, неравновесных капель и микрокристаллов (они не находятся в равновесии с окружением), которые затем релаксируют к своему равновесному состоянию.

Прямой численный анализ показал [27], что сформировавшие в начальный момент неравновесные капли могут перейти в равновесные за достаточно малый интервал времени, который находится на грани возможности экспериментальной регистрации.

Для твердых тел в объемной фазе времена $\tau_{imp} \ll \tau_{mass}$ отличаются до 10–15 порядков больше, поэтому многие твердые кристаллы остаются неравновесными вплоть до геологических масштабов времени [54, 55]. Так, вакансионное равновесие замораживается при понижении температуры и делает невозможным достижение системой равновесного состояния. Полученные оценки характерных времен релаксаций плотности твердых элементов в сферических образцах радиуса от 1 см до 1 нм показали, что простейший вакансионный механизм не может быть реализован за реальные времена проведения экспериментов (до нескольких лет). Процесс полностью тормозится при температурах порядка $T \sim (0.5 - 0.7) T_{\text{плав}}$ для радиусов $10^{-2} - 10^{-1}$ см и при $T \sim (0.3 - 0.5) T_{\text{плав}}$ для $10^{-7} - 10^{-6}$ см, здесь $T_{\text{плав}}$ – температура плавления вещества при одной атмосфере. Иными словами, всегда существует температурный интервал (это и есть область значений температур порядка $(1/3-1/2)T_{\text{плав}}$), ниже которого экспериментально невозможно достичь равновесного состояния даже для очень малых тел [54, 55]. В этой связи важную роль играет трактовка экспериментальных зависимостей как функция размера и температуры: термодинамическая или теплофизическая, не только для малых тел, но и для макроскопических образцов.

Экспериментальные данные о связи между размером малых кристаллов и их температурой плавления T_{melt} хорошо известны в литературе (см. например, [3–14, 56–64]). Однако эта информация не может иметь характер термодина-мической информации. Она, как правило, явля-

ется теплофизической с плохо определенными состояниями в начальной и конечной точками процесса плавления. Вопрос, что делать с такой неравновесной информацией, до настоящего времени не обсуждался. Большинство имеющихся трактовок оперируют равновесными моделями или в лучшем случае динамическими критериями, хотя уже сам факт перехода на разные виды молекулярных моделей фактически однозначно указывает на отказ от использования безмодельных уравнений термодинамики.

Сегодня в основе большинства подходов находится грубая оценка влияния поверхности на значение скрытой теплоты плавления, суть которой легко видна на примере средней энергии на частицу, как меры плавления. Такая оценка используется при обсуждении понижения T_{melt} с уменьшением размера частицы (причем всегда отсутствует связь с химпотенциалом). Запишем выражение для потенциальной энергии малой частицы *E* как $4\pi R^3 z \epsilon/3$ и вычтем энергию поверхностного монослоя, имеющего половину связей от их числа в объеме $4\pi R^2 z \epsilon/2$, тогда будем иметь $E = 4\pi R^3 z \varepsilon/3 - 4\pi R^2 z \varepsilon/2 = 4\pi R^3 z \varepsilon/3(1 - 1.5/R) - c$ уменьшением радиуса *R* увеличивается влияние поверхности и средняя энергия уменьшается. Соответственно, $T_{\text{melt}}(R) = T_{\text{melt}}(bulk)(1 - 1.5/R)$ чем меньше размер частицы, тем меньше $T_{\rm melt}$, так как потенциальная энергия атома напрямую связана с тепловой энергией, необходимой для потери механической устойчивости твердого тела. (По той же причине поверхности объемных материалов могут плавиться при более низких температурах, чем объемные материалы [65].) Данная структура совпадает с выражениями (15) и (16); она же соответствует [19-22] и более поздним работам.

Ситуация во многом усложняется тем, что даже для объемной фазы вопрос о методах описания плавления твердых тел не решен однозначно [66–69]. За основу описания преимущественно используются механические представления, например, критерий Линдемана [70], отражающего механическую устойчивость кристалла, а не условия расслаивания фаз Гиббса. Эта тема требует отдельного рассмотрения, поэтому кратко охарактеризуем ее как следующую.

При анализе процесса плавления надо различать механизмы неравновесности: динамической неустойчивости или концентрационного перераспределения дефектов (например, вакансий, атомов и ионов, меняющих, в том числе, нестехиометричность твердого тела) в зависимости от способа реализации переходов с формированием стекол, явлениями гистерезиса, и т.д. Отдельно следует выделить подходы, связанные с частичным внутренним изменением состояния малой системы, типа предварительного поверхностного плавления кристалла. В этом случае процесс заведомо не относится к чисто термодинамическим подходам, так как в него всегда вводится детализирующая схема процесса, что вызывает необходимость введения дополнительных параметров модели для его описания. Далее ситуация усложняется, когда трактуются малые нанокристаллы находящиеся на подложках — их присутствие требует такого же детального учета, как и описание плавления поверхности самого нанокристалла.

Наконец, если при интерпретации экспериментальных данных используются однослойные модели границы, то возникают проблемы с термодинамическими трактовками [38, 69, 70]. Однослойные модели границы имеют смысл только для идеальных регулярных растворов, в которых отсутствует расслаивание фаз и появление границ. С молекулярной точки зрения однослойные модели автоматически приводят к метастабильным состояниям, так как в них отсутствует уравнение состояния [27].

Переход к малым размерам в основном не меняет природу процесса плавления, а размер нанокристалла становится термодинамическим параметром или нет в зависимости от способа описания условий равновесия. Если за основу описания процесса фазового перехода твердое—флюид берется равенство химических потенциалов, то размер не может быть термодинамическим параметром (как в разделе 3). Если за основу берется механическое равновесие в отсутствие химического равновесия, то он становится термодинамическим параметром (как в разделах 4 и 5), тогда для интерпретации неравновесной информации требуются кинетические модели.

Таким образом, для равновесных малых систем размер фазы не является термодинамическим параметром, однако в неравновесных/метастабильных системах он является таковым. Этот вывод имеет отношение ко всем искривленным границам фаз, и ко всем методам численного анализа. Если есть уравнение Лапласа или неявное использование приоритета давления над химическим потенциалом, то это всегда будет приводить к тому, что размер будет термодинамическим параметром. Гарантией работы с равновесными системами является прямое использование условия равенства химического потенциала во всех областях переходной области границы при расчете концентрационного профиля. Отсутствие явного условия равенства химического потенциала означает приоритет механики над химпотенциалом, что приводит в любом используемом методе расчета к появлению метастабильных состояний, и размер станет термодинамическим параметром.

Переход во времени к равновесию для системы пар—жидкость реализуется быстро, особенно для малых капель, и его сложно измерить экспериментально. Для системы твердое—флюид время релаксационного перехода может быть значительно больше, тогда оно попадает в диапазон измеряемых характеристик. Поэтому для описания состояния системы твердое тело—флюид в большинстве ситуациях требуется использование кинетических уравнений в силу неравновесности твердого тела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
- 2. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл—жидкость—пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 210 с.
- Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
- 4. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
- Haruta M., Date M. // Appl Catal. A: General. 2001. V. 222. P. 427.
- Daniel M.-C., Austric D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
- 7. Haruta M. // Gold Bull. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27.
- 8. *Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю. и др. //* Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 10. С. 2215.
- Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- Chang Q. Sun // Progress in Solid State Chemistry. 2007. V. 35. P. 1.
- Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М. и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1– 2. С. 47.
- Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended edition. Berlin – Heidelberg – New York: Springer. Science+Business Media Inc., 2007.
- 13. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
- Суздалев И.П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. Москва. Красанд, 2011. 475 с.
- 15. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2011. 463 с.
- Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- 17. *Thomson J.J.* Applications of dynamics to physics and chemistry. London, England: Macmillan and Co., 1888.
- 18. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
- 19. *Павлов П.Н.* // Журн. рус. физ.-хим. общества. 1908. Т. 40. С. 1022.
- Pawlow P.N. // Z. für physikalische Chemie. 1909. B.
 65. S. 1.545.
- 21. Pawlow P.N. // Ibid. 1910. B. 68. S. 316.

- Couchman P.R., Jesser W.A. // Nature. 1977. V. 236. № 3. P. 481.
- 23. Hill T.L. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3182.
- 24. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
- Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
- 26. *Шевкунов С.В.* // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 3. С. 382.
- 27. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2019.)
- 28. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010, № 4. С. 663.
- 29. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1882.
- 30. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp.Inc., 1956.)
- Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966.
 520 с. (Huang K. Statistical Mechanics. New York-London: Wiley, 1966)
- Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело, М.: Наука, 1990. 284 с.
- 33. Onsager L. // Phys Rev. 1944. V. 65. P. 117.
- 34. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с. (Baxter R.J. Exactly Solved Model in Statistical Mechanics, London: Academ. Press, 1982.)
- 35. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
- 36. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
- 37. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 3. С. 339.
- Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Ono S. and Kondo S., 1960, Molecular Theory of Surface Tension in Liquids, Handbuch der Physik, V. X (Springer).
- 39. Lane J.E. // Austral. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
- 40. *Пиотровская Е.М., Смирнова Н.А.* // Вестн. ЛГУ. 1977. № 10. С. 94.
- 41. *Товбин Ю.К.* /// Коллоидн. журнал. 1983. Т. 45. № 4. С. 707.
- 42. Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К. // Там же. 1985. Т. 47. № 6. С. 1110.
- 43. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 334 с.
- 44. Термодинамика равновесия жидкость—пар / Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Под ред. Морачевского А.Г. Л.: Химия, 1989.
- 45. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.

ЯВЛЯЕТСЯ ЛИ РАЗМЕР МАЛОЙ СИСТЕМЫ

- 46. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б.* // Там же. 2016. Т. 90. № 11. С. 1684.
- 47. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2127.
- Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с. (Rubo R. Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1968.)
- Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с
- 50. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с
- 51. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
- 52. Товбин Ю.К. // Там же. 2018. Т. 92. № 1. С. 5.
- Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
- 54. *Товбин Ю.К., Комаров В.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 12. С. 2620.
- 55. *Товбин Ю.К., Комаров В.Н.* // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 2. С. 337.
- 56. Buffat Ph. Borel J.-P. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 2287.
- 57. Ercolessi F, Andreoni W., Tosatti E. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 7. P. 991.
- 58. Teraoka Y. // Surface Science. 1993. V. 281. P. 317.

- 59. Sakai H. // Ibid. 1996. V. 351. P. 285.
- 60. Xie D., Wang M.P., Qi W.H., Caoa L.F. //Materials Chemistry and Physics 2006. V. 96. P. 418.
- 61. *Qi W.H., Wang M.P.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 88. P. 280.
- 62. Qi W.H. // Physica B. 2005. V. 368. P. 46.
- 63. *Suna J., Simona S.L.* // Thermochimica Acta. 2007. V. 463. P. 32.
- 64. Sun Ch. Q., Wang Y., Tay B.K. et al. // J. Phys. Chem. B 2002, 106. P. 10701.
- 65. *Nanda K.K., Sahu S.N., Behera S.N. //* Phys. Rev. A. 2002. V. 66. P. 013208.
- 66. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Мир. 1982. 375 с.
- 67. *Павлов В.В.* Затвердевание и его молекулярная модель. М.: Наука, 1985. 200 с.
- *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
- 69. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей: Зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных твердых телах. М.: Наука, 1984. 230 с.
- 70. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 384 с.

УДК 544.723.212

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ВЫСОКОКИПЯЩЕГО ВЕЩЕСТВА ГИБКИМИ УГЛЕСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2022 г. Ю. А. Суворова^{*a,b,**}, Н. П. Козлова^{*b*}

^аАО "Корпорация "Росхимзащита", Тамбов, Россия ^ьФГБОУ ВПО "Тамбовский государственный технический университет", Тамбов, Россия

*e-mail: syvorovaya@mail.ru Поступила в редакцию 20.12.2021 г. После доработки 19.01.2022 г. Принята к публикации 22.01.2022 г.

Экспериментально исследована кинетика адсорбции высококипящего вещества (метилового эфира салициловой кислоты – МЭСК) гибкими углесодержащими материалами в потоке воздуха, содержащего МЭСК с концентрацией 20 мг/м³. Определены адсорбционные емкости, скорости адсорбции МЭСК экспериментальным образцом композитного материала на основе дробленого фурфурольного активного угля и металлоорганического каркаса в сравнении с промышленно выпускаемым образцом углеродного волокнистого материала. Установлено, что скорость адсорбции находится в линейной зависимости от разницы концентраций, найдены константы скорости.

Ключевые слова: кинетика адсорбции, гибкий углесодержащий материал, активный уголь, металлоорганический каркас, адсорбционная емкость, скорость адсорбции

DOI: 10.31857/S0044453722080222

Перспективными материалами для разработки средств индивидуальной защиты персонала от токсичных химических веществ (ТХВ) являются защитные сорбционные гибкие углесодержащие материалы. Активные угли, обладая высокой пористостью с широким диапазоном размеров пор и развитой внутренней поверхностью, являются универсальными адсорбентами для широкого спектра ТХВ, что обуславливает их массовое применение для промышленной и санитарной очистки газовых сред от вредных примесей уже на протяжении столетия.

Как показывает анализ научно-технической информации, в последние десятилетия проводятся исследования, направленные на создание защитных сорбционных материалов с включением в их состав металлоорганических каркасных соединений (metal organic frameworks, MOF) [1, 2]. МОГ являются одними из перспективных химических веществ для создания облегченных защитных сорбшионных материалов благодаря своей высокоразвитой пористой структуре с возможностью получения требуемого размера и формы их микро- и мезопор путем варьирования неорганическим фрагментом структуры и органическим лигандом. Кроме того, некоторые типы МОГ обладают способностью каталитически деструктировать ТХВ [2].

Таким образом, включение МОГ в состав защитных сорбционных материалов в качестве адсорбентов дополнительно к активному углю должно придать им преимущества, связанные как с увеличением адсорбционной емкости за счет увеличения внутренней активной поверхности, так и с приобретением качественно новой характеристики — способности каталитически деструктировать ТХВ.

В АО "Корпорация "Росхимзащита" получен экспериментальный образец гибкого защитного материала на основе дробленого активного угля из полимерного сырья марки ФАД (фурфурольный активный дробленый уголь), производства АО ЭНПО "Неорганика", обладающего высокой удельной поверхностью по БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера) (1100 г/м²) и пористостью (суммарный объем пор – 1.1 см³/г, объем микропор – 0.6 см³/г) [3], и порошка МОГ Сг-МІL-101 (удельная поверхность по БЭТ – 2563 м²/г [4]), равномерно распределенные на тканой подложке.

Для дальнейшего проектирования средств индивидуальной защиты человека на основе нового композитного материала на основе дробленого фурфурольного угля и MOF Cr-MIL-101 необходимо изучение его адсорбционных характеристик.



Рис. 1. Схема установки для исследования кинетики адсорбции: *1* – компрессор для подачи воздуха, *2* – испарительгусек с МЭСК, *3* – адсорбер с материалом, *4* – поглотитель Полежаева с этиловым спиртом, *5* – счетчик газа.

Целью настоящей работы является исследование кинетики адсорбции высококипящего вещества и определение адсорбционных характеристик (адсорбционной емкости и скорости адсорбции) разработанного композитного материала на основе дробленого фурфурольного угля и MOF Cr-MIL-101 по сравнению с промышленно выпускаемым аналогом.

Практически все известные методики оценки адсорбционных характеристик в условиях, близких к условиям эксплуатации сорбционных материалов, основаны на испытании адсорбентов зернистой формы в насыпном виде [5, 6] с определением времени защитного действия до достижения критической концентрации загрязняющего вещества за слоем адсорбента. Несмотря на появляющиеся в последнее время работы по созданию сорбентов для средств защиты человека в виде гибких материалов, имеющих улучшенные сорбционные характеристики по сравнению с зернистыми аналогами [7], нет единого подхода к исследованию их сорбционных характеристик.

Для оценки адсорбционной емкости и скорости адсорбции у разработанного композитного материала через слой этого материала пропускали поток воздуха, содержащего пары высококипящего вещества, с последующим определением его количества в воздухе за слоем композитного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве высококипящего вещества использовали метиловый эфир салициловой кислоты (МЭСК) с чистотой 99% с температурой кипения 223.3°С при 760 мм рт.ст., молекулярной массой 152.14 г/моль, летучестью 71.61 × 10⁻² мг/дм³ при температуре 20°С [8].

Исследования проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1. Образец материала закрепляли в адсорбере перпендикулярно потоку подаваемого воздуха, как показано на рис. 2. Адсорбер с образцом материала присоединяли к линии подачи воздуха с парами МЭСК. Воздух на выходе из адсорбера периодически направляли в поглотитель Полежаева с этиловым спиртом, в последнем осуществлялась абсорбция паров МЭСК из воздуха этиловым спиртом в течение 5 мин.

Концентрацию МЭСК в смеси с этиловым спиртом определяли методом газожидкостной хроматографии [8] с использованием хроматографа "Хроматэк-Кристалл 5000".

Концентрацию МЭСК (*C*, мг/м³) в воздухе вычисляли по формуле:

$$C = \frac{mv}{wV_{20}},\tag{1}$$

где m – количество МЭСК, содержащееся в объеме пробы смеси этилового спирта и МЭСК, мг; v – общий объем пробы смеси этилового спирта и МЭСК, см³; w – объем раствора пробы смеси этилового спирта и МЭСК, вводимой в хроматограф, см³; V – объем воздуха, отобранного для анализа (прошедшего через поглотитель Полежаева) и приведенного к стандартным условиям, м³.

Адсорбционную емкость, *А*, мг/г вычисляли по формуле:

$$A = \sum_{i=1}^{N} A_i, \tag{2}$$

$$A_i = \frac{(C_{\rm bx} - C_{\rm bbix})}{M} V_i, \tag{3}$$

где A_i — количество адсорбированного образцом материала МЭСК в исследуемый период времени, мг/г; N — число временных интервалов отбора



Рис. 2. Схема адсорбера: *1* – образец материала, *2* – корпус, *3* – опорное кольцо, *4* – прижимной винт; *5*, *7* – уплотнительное кольцо, *6* – крышка, *8* – штуцер подвода воздуха, *9* – штуцер отбора проб воздуха с МЭСК (на входе), *10* – штуцер отбора проб воздуха за образцом материала (на выходе).

проб воздуха на выходе из адсорбера $\Delta \tau$, ч, при этом общее время эксперимента

$$\tau = \sum_{i=1}^{N} \Delta \tau_i,$$

 $C_{\rm вx}$ — концентрация МЭСК в воздухе на входе в адсорбер, мг/м³; $C_{\rm выx}$ — концентрация МЭСК в воздухе на выходе из адсорбера, мг/м³; V_i — объем ГВС, проходящий через адсорбер в исследуемый период времени, м³, M — масса исследуемого образца углесодержащего материала, г.

Условия проведения испытаний: концентрация МЭСК в подаваемом в адсорбер воздухе – (20 ± 5) мг/м³, объемная скорость воздуха – (110 ± 10) дм³/ч, площадь образца материала – 20 см², относительная влажность воздуха (55 ± 5)%, температура воздуха (25 ± 1)°С. Эксперименты проводили до достижения условия $C_{\text{вых}} = 0.6 C_{\text{вх}}$.

Исследовались образцы разработанного авторами материала и промышленно выпускаемого аналога: образец № 1 — экспериментальный образец композитного материала на основе дробленого фурфурольного угля и MOF Cr-MIL-101; об-



Рис. 3. Кривые адсорбционной емкости (A, мг/г) гибких углесодержащих материалов: 1 – образец № 1, 2 – образец № 2.

разец № 2 – образец сорбционно-активного углеродного волокнистого материала на основе гидратцеллюлозных волокон марки УВИС-АК-Т компании Uvicom, применяемый для изготовления средств индивидуальной защиты в химической, металлургической и других отраслях промышленности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены кривые адсорбционной емкости, рассчитанной по формуле (3) за каждый час измерений. Сравнение значений адсорбционной емкости образцов показало, что у разработанного материала (образец № 1) данные показатели превышают показатели промышленно выпускаемого аналога (образец № 2). Адсорбционная емкость экспериментального образца композитного материала на основе дробленого фурфурольного угля и МОГ Сг-МІL-101 остается выше, чем у сорбционно-активного углеродного волокнистого материала УВИС-АК-Т, на протяжении всего времени эксперимента, при этом по окончании эксперимента наблюдается двукратное превышение данного показателя.

На основе полученных данных рассчитана скорость адсорбции $\Delta A/\Delta \tau$, мг/(г ч), как отношение разностей адсорбционных емкостей ($A_{i+1} - A_i$, мг) к временному интервалу снятия показаний ($\tau_{i+1} - \tau_i = 1$ ч), отражающая количество адсорбируемого из воздуха МЭСК в единицу времени единицей массы адсорбционного материала.

Кривые скорости адсорбции представлены на рис. 4. Как видно из данных, скорость адсорбции у образца № 1 выше в 3 раза, чем у образца № 2 практически на протяжении всего эксперимента, за исключением последних четырех часов, когда скорости адсорбции двух образцов становятся примерно одинаковыми.



Рис. 4. Кривые скорости адсорбции ($\Delta A/\Delta \tau$, мг/(г ч)) гибких углесодержащих материалов: *I* – образец № 1, *2* – образец № 2.

Скорость адсорбции, как показали расчеты, находится в линейной зависимости от разницы концентраций МЭСК на входе и выходе из адсорбера (рис. 5), что хорошо согласуется с литературными данными [6]:

$$\Delta A / \Delta \tau = \beta \Delta C, \tag{4}$$

где β – константа скорости адсорбции, $\Delta C = C_{\rm bx} - C_{\rm balk}$, мг/м³.

Линейной аппроксимацией полученных данных найдены значения констант скоростей адсорбции в уравнении (4) для образцов исследуемых материалов: для образца № $1 - \beta = 0.32$, а для образца № $2 - \beta = 0.12$.

Таким образом, как показывает проведенное исследование, композитный материал на основе дробленого фурфурольного угля и MOF Cr-MIL-101 имеет более высокие адсорбционные характеристики по сравнению с сорбционно-активным углеродным материалом на основе гидратцеллюлозных волокон марки УВИС-АК-Т компании Uvicom при испытании в потоке воздуха, содержащего МЭСК: у полученного авторами композитного материала адсорбционная емкость выше в 2 раза, а скорость адсорбции превосходит в 3 раза. Это дает основания утверждать, что при дальнейшем проектировании средств индивидуальной защиты персонала от ТХВ на основе нового композитного материала могут быть существенно улучшены его тактико-технические характеристики, в частности, уменьшена масса изделий при сохранении требуемого уровня защиты.

При исследовании кинетики адсорбции высококипящего вещества гибкими углесодержащими материалами выведены линейные зависимости скорости адсорбции от разницы концентраций адсорбируемого вещества до и после слоя композитного адсорбента, найдены константы



Рис. 5. Графики зависимости скорости адсорбции $(\Delta A/\Delta \tau, \text{ мг/(г ч)})$ от разницы концентраций $(\Delta C, \text{мг/м}^3)$: 1 -образец № 1, 2 -образец № 2.

скорости адсорбции МЭСК на полученном в работе композитном адсорбенте. Разработанная методика исследований может быть применена для проведения сравнительной оценки адсорбционных характеристик сорбентов, предназначенных для средств защиты человека и выполненных в виде гибких материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Завьялов В.В., Кужелко С.В., Завьялова Н.В. и др. // Вестн. войск РХБ защиты. 2019. Т. З. № 3. С. 217.
- Deneff Jacob I., Walton Krista S. // Chem. Eng. Science. 2019. P. 220. URL: https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.012
- 3. Суворова Ю.А., Матвейкин В.Г., Самарин В.Д. и др. // Безопасность жизнедеятельности. № 1. 2021. С. 9.
- Suresh M., Raju B. David, Rama Rao K.S. et al. // J. of Chem. Sc. V. 126. 2014. P. 527–532. URL: https://doi.org/10.1007/s12039-014-0590-3
- 5. ГОСТ 17218-71. "Угли активные. Метод определения времени защитного действия по бензолу".
- 6. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высш. школа, 1969. 416 с.
- Мухин В.М., Чебыкин В.В., Галкин Е.А. и др. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. М.: издательский дом "Руда и металлы", 2003. 280 с.
- МУК 4.1.0.272-4.1.0.340-96 "Измерение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Сборник методических указаний. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Газохроматографическое измерение концентрации метилсалицилата в воздухе рабочей зоны".

_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ

УДК 544.03

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС НА ОСНОВЕ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНА КАК СИСТЕМА ДОСТАВКИ НИФЛУМОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Е. С. Делягина^{*a,b*}, М. А. Агафонов^{*a*}, А. А. Гарибян^{*a*}, И. В. Терехова^{*a,**}

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия ^bИвановский государственный университет, Иваново, Россия *e-mail: ivt@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 30.12.2021 г. После доработки 24.01.2022 г. Принята к публикации 25.01.2022 г.

Металл-органический каркас, полученный на основе γ-циклодекстрина и катионов K⁺ методом диффузии паров антирастворителя, предложен как система доставки нифлумовой кислоты – нестероидного противовоспалительного соединения, имеющего ограниченную растворимость в водной среде. Рассмотрены способы загрузки нифлумовой кислоты в каркас, полученные композиты охарактеризованы с привлечением методов РФА, низкотемпературной сорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии. Рассмотрено влияние инкапсулирования в металл-органический каркас на кинетику высвобождения нифлумовой кислоты и ее мембранную проницаемость.

Ключевые слова: металл-органический каркас, циклодекстрин, нифлумовая кислота, инкапсулирование, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0044453722080088

Металл-органические каркасы (MOFs) – кристаллические структуры, состоящие из органических лигандов, координированных ионами металлов [1], и представляющие собой большой класс перспективных гибридных материалов, которые имеют различные области применения [2]. В настоящее время получено множество различных металл-органических каркасов, но только некоторые из них могут быть использованы в качестве систем доставки лекарств. Для данного применения МОF должны обладать рядом свойств, таких как биосовместимость, высокая удельная поверхность и стабильность [3–5].

К числу таких соединений относятся металлорганические каркасы на основе циклических олигосахаридов природного происхождения циклодекстринов (CD) [6-8]. Циклодекстрины, образующиеся путем ферментативного расщепления крахмала, состоят из остатков D-глюкопиранозы, связанных α(1-4)-гликозидной связью таким образом, что молекула напоминает форму полого усеченного конуса. Шиклодекстрины полностью биосовместимы и могут быть использованы в качестве систем доставки лекарств [9, 10]. Полученные относительно недавно металл-органические каркасы на основе циклодекстринов (CD-MOF) обладают развитой удельной поверхностью, которая определяется наличием пор разного диаметра, благодаря чему они способны не

только адсорбировать молекулы лекарственных соединений, но и влиять на их физико-химические свойства [11-14]. Например, известно включение в CD-MOF нестероидных противовоспалительных средств (НПВС) – лекарственных препаратов, которые обладают обезболивающим. жаропонижающим и противовоспалительным действием и широко используются в лечении самых разных заболеваний. НПВС плохо растворяются в водных средах и занимают одно из ведущих мест по количеству и тяжести побочных эффектов. В связи с этим, поиск эффективных систем доставки НПВС является одной из актуальных задач, для решения которой могут быть предложены CD-MOF. Как известно из литературы, в CD-MOF могут быть загружены ибупрофен [15, 16], фенбуфен [17], диклофенак [18]. На примере ибупрофена показано, что молекулы лекарства сначала заполняют узкие цилиндрические поры (0.78 нм) каркаса, а затем поры большого размера (1.7 нм) [15]. В работе [16] отмечено "взрывное" высвобождение ибупрофена, загруженного в *у*CD-MOF, а именно 70% лекарства высвобождается за 30 мин.

Нифлумовая кислота (NIF), относящаяся к группе НПВС, применяется для снятия боли при ревматоидном артрите, а также в лечении многих других воспалительных заболеваний. Она плохо растворима в водной среде (10^{-5} — 10^{-4} M [19]), что
побуждает к поиску эффективных солюбилизаторов и носителей. В литературе в качестве систем доставки NIF применяются коллагеновые матриксы [20], наноэмульсии на основе твинов [21], микросферы с содержанием полиэтиленгликолей [22]. CD-MOF могут быть альтернативными биосовместимыми носителями. В связи с этим, цель данной работы заключалась в изучении процесса иммобилизаци нифлумовой кислоты в металлорганический каркас на основе γ-циклодекстрина (γCD-MOF) и последующем выявлении влияния γCD-MOF на фармакологически значимые свойства этого лекарственного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

уCD-MOF был получен методом диффузии паров антирастворителя. Водный раствор у-циклодекстрина и КОН, взятых в мольном соотношении 1:8, был помещен в кристаллизатор, заполненный антирастворителем (алифатическим спиртом), в котором циклодекстрин не растворяется [6]. Выпавший в осадок уCD-MOF промывался спиртом и активировался вакуумной сушкой (80°С, 24 ч). γCD-МОГ был загружен нифлумовой кислотой методами сорбции из раствора $(\gamma CD-MOF/NIF-1)$ И соосаждения $(\gamma CD -$ MOF/NIF-2). Определенное спектроскопическим методом (Shimadzu UV-1800) содержание лекарственного соединения в полученных композитах уCD-MOF/NIF-1 и уCD-MOF/NIF-2 составило 1.4 мас. %, и 3.3 мас. % соответственно.

Изучение адсорбции NIF на γ CD-MOF проводилось в среде этанола при 25°C. Количество адсорбированной нифлумовой кислоты (Q_e) рассчитывали по формуле:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{g_{\gamma \text{CD-MOF}}},\tag{1}$$

где C_0 — начальная концентрация раствора NIF (мг/мл); C_e — концентрация NIF в момент равновесия (мг/мл); V — объем раствора NIF (мл); $g_{\gamma CD-MOF}$ — количество γCD -MOF (г).

Исследование методом рентгенофазового анализа проводилось на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS с использованием медного излучателя (Cu K_{α} , $\lambda = 1.5418$ Å, напряжение 40 кВ, сила тока 40 мА). Изотермы адсорбции-десорбции азота были получены на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор Quantachrome (NOVA Series 1200е). ИК-спектры регистрировались на ИК-фурье-спектрометре VERTEX 80v (Bruker).

Высвобождение NIF, находящейся в чистом виде, в составе композита γCD-MOF/NIF и физической смеси с γ-циклодекстрином, было исследовано при 37°С с применением стандартизированного фармакопейного тестера растворения Labindia по известной методике "вращающаяся корзинка" (USP1) [23]. Профили высвобождения представляют собой зависимости $\omega = f(t)$, где ω – количество NIF, перешедшее в среду растворения (мас. %); t – время (мин). Концентрация NIF определялась спектрофотометрически (Shimadzu UV-1800).

Исследование мембранной проницаемости NIF проводилось с помощью диффузионной ячейки Франца в фосфатном буферном растворе (pH 7.4) при 37°С. В донорную камеру загружался раствор NIF или композита уCD-MOF/NIF, в акцепторную – буферный раствор. Между двумя камерами помещалась целлюлозная мембрана (MWCO 12 кДа). Отбор проб проводился из акцепторной камеры с временным интервалом 30 мин, причем отобранный объем пробы компенсировался чистым буферным раствором. Концентрация NIF в акцепторной камере определялась спектрофотометрически (Shimadzu UV-1800). На основе полученных результатов строились зависимости количества NIF, перешедшего через мембрану, от времени, тангенс угла наклона которых представляет собой коэффициент массопереноса (J).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нифлумовая кислота была загружена в уCD-MOF методами сорбции из спиртового раствора и соосаждения. Полученные композиты уСD-MOF/NIF-1 и уСD-MOF/NIF-2 были охарактеризованы с привлечением различных методов физико-химического анализа. На рис. 1 γCD-MOF, представлены дифрактограммы уСD-MOF/NIF-1 и уСD-MOF/NIF-2. Как видно, основные рефлексы уСД-МОГ сохраняются на дифрактограммах обоих композитов, при этом отсутствуют рефлексы NIF, наиболее выраженные при 21.5° и 26° [24]. Данные РФА свидетельствуют о том, что NIF в составе уCD-MOF/NIF не образует отдельной фазы и не вызывает изменений в кристаллической структуре носителя.

Исходный γ CD-MOF имеет развитую удельную поверхность, значение которой по методу БЭТ составило 872 м²/г. Включение NIF в γ CD-МOF приводит к понижению удельной поверхности до 751 м²/г (для γ CD-MOF/NIF-1) и 192 м²/г (для γ CD-MOF/NIF-2), что коррелирует с содержанием лекарственного соединения в композитах. Как было определено в работе [6], γ CD-MOF имеет поры разного диаметра – малые (0.78 нм) и большие (1.7 нм). Размеры молекулы NIF (1.0 × 0.69 нм), приближенно рассчитанные в программе Gaussian 09, соответствуют размерам пор каркаса, т.е. лекарственное соединение может включаться в них. Однако удельная поверхность обоих композитов не уменьшается до нуля, vCD-MOF/NIF-2

γCD-MOF/NIF-1

25

vCD-MOF

30

300

Рис. 1. Дифрактограммы уCD-MOF и композитов γCD-MOF/NIF.

15

20

20, град

что указывает на существование вакантных пор, не занятых NIF (рис. 2). Предположительно, при загрузке соосаждением NIF способна занимать внутренние поры *у*CD-МОF, что сказывается на существенном различии в удельной поверхности образцов, загруженных разными способами.

Для более детального изучения адсорбции NIF на уCD-MOF была получена изотерма адсорбции (рис. 3), представляющая зависимость между количеством адсорбированных частиц на единицу массы адсорбента и равновесной концентрацией адсорбата в растворе. Для выявления механизма адсорбции NIF на уСD-МОF, изотерма адсорбции была описана с помощью математических моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Исходя из полученных расчетов, сорбция NIF на уCD-МОГ лучше описывается моделью Фрейндлиха ($R^2 > 0.98$), которая предполагает многослойную адсорбцию на неоднородных поверхностях. По мере увеличения концентрации адсорбата его содержание на поверхности адсорбента также увеличивается и, соответственно, энергия сорбции экспоненциально уменьшается [25].

Для установления природы адсорбции использовалась модель Дубинина-Радушкевича [26]:

$$\ln Q_e = \ln Q_{\rm max} - K_{\rm DR} \varepsilon^2, \qquad (2)$$

где К_{DR} – постоянная изотермы Дубинина–Радушкевича (моль²/Дж²); є – потенциал Поляни (Дж/моль), который можно рассчитать по уравнению:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right),\tag{3}$$



vCD-MOF

γCD-MOF/NIF-1

Рис. 2. Изотермы сорбции/десорбции азота на уСД-МОГ и композитах γCD-MOF/NIF.

где R – газовая постоянная; T – температура; c_e – равновесная концентрация NIF. Зависимость $\ln Q_a$ οτ ε² показана на рис. 3.

Свободная энергия сорбции NIF на үCD-МОF может быть рассчитана из соотношения:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{\rm DR}}}.\tag{4}$$

Свободная энергия адсорбции Е обычно используется для выявления типа адсорбции: для химической адсорбции E = 8 - 16 кДж/моль, для физической адсорбции E < 8 кДж/моль [27]. Полученная энергия адсорбшии составила 4.4 кДж/моль. что позволяет предположить, что поглощение NIF на уCD-MOF является физической сорбцией.

Для изучения взаимодействий между NIF и уCD-МОГ были сняты ИК-спектры рассматриваемых образцов (рис. 4). ИК-спектры композитов уCD-MOF/NIF-1 и уCD-MOF/NIF-2 демонстрируют сохранение всех полос, характерных для исходных уCD-MOF и NIF. Кроме того, ИКспектры композитов и физической смеси совпадают. Полученные результаты указывают на физическую адсорбцию NIF на уCD-MOF, т.е. удерживание NIF в уСD-МОF происходит за счет вандерваальсовых взаимодействий.

Интересно было проследить влияние γCD-МОГ на фармакологически значимые свойства NIF. С этой целью процессы растворения NIF и композита үCD-MOF/NIF-2 (как наиболее эффективно загруженного) были изучены на тестере растворимости. Для сравнения была рассмотрена физическая смесь NIF с ү-циклодекстрином (ү-CD + NIF). В качестве сред растворения были использованы буферные растворы, моделирующие среду желудка (рН 1.6) и кишечника (рН 6.8) и

0

5

10





Рис. 3. Изотерма адсорбции NIF на γCD-MOF в среде этанола при 25°С (а) и зависимость, построенная по модели Дубинина–Радушкевича (б).

позволяющие максимально приблизить результаты исследований *in vitro* к прогнозируемому поведению препаратов *in vivo*. Профили высвобождения изображены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, в солянокислом буфере (pH 1.6) в течение 1 ч высвобождается 14% чистой NIF, а в течение 6 часов – 40%. В фосфатном буферном растворе (pH 6.8) растворимость NIF несколько выше, и в течение 1 часа высвобождается 40% кислоты, тогда как полное высвобождение было достигнуто за 8 ч. Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость высвобождения NIF зависит от кислотности среды. Указанный процесс медленнее протекает в кислой среде. Возможно, это связано с разным ионным состоянием NIF в зависимости от pH среды. При значениях pH, соответствующих кислотности желудка, преобладает катионная форма нифлумовой кис-



Рис. 4. ИК-спектры NIF, физической смеси (γ CD + NIF), композитов γ CD-MOF/NIF-1 и γ CD-MOF/NIF-2.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

лоты, тогда как анионная форма присутствует при pH > 5 [28, 29]. Таким образом, переход анионных форм NIF в раствор является более благоприятным.

Как следует из рис. 5, скорость высвобождения NIF из композитов уCD-MOF/NIF-2 значительно увеличивается как в кислой, так и в щелочной средах. Полное высвобождение NIF наблюдается уже через 20 мин. Увеличение скорости высвобождения из композитов можно объяснить тем, что NIF включается в каркас и находится в его порах в молекулярном виде. При контакте с растворителем происходит разрушение структуры металл-органического каркаса, и NIF сразу переходит в раствор как в чистом виде, так и в составе комплексов включения с у-циклодекстрином. Однако роль комплексообразования не первостепенная, что подтверждается поведением физической смеси (γ-CD + NIF). Кинетика процессов растворения чистой NIF и физической смеси (ү-CD + NIF) близка (рис. 5).

Мембранная проницаемость — второе по значимости свойство, которое определяет биодоступность лекарственного препарата. Поэтому, интересно проследить, как будет влиять γ -циклодекстрин на мембранную проницаемость NIF, которая высвобождается из композита. На рис. 6 приведены значения коэффициентов мембранной проницаемости кислоты (*P*) через модельную целлофановую мембрану (MWCO 12 кДа), рассчитанные по выражению:

$$P = \frac{J}{C_0},\tag{5}$$

где c_0 — исходная концентрация NIF в донорной камере.

Сравнительный анализ значений *P* (рис. 6) показывает уменьшение проницаемости в 1.5 раза в



Рис. 5. Профили высвобождения нифлумовой кислоты при 37°С и рН 6.8 (а), 1.6 (б).

случае композита. Данный факт можно объяснить комплексообразованием NIF с γ -циклодекстрином. Уменьшение *P* в этом случае вызвано понижением коэффициента диффузии нифлумовой кислоты за счет увеличения размера ее частиц при образовании комплексов включения с циклодекстрином.

Для выявления влияния комплексообразования с циклодекстрином на проницаемость NIF через мембрану нами дополнительно была снята зависимость P от концентрации γ -циклодекстрина (рис. 7). Как видно из рис. 7, увеличение концентрации γ -циклодекстрина в растворе ведет к плавному снижению проницаемости нифлумовой кислоты с постепенным выходом на плато. Данный эффект связан, прежде всего, с наличием взаимодействия между лекарством и циклодекстрином. Взаимодействие нифлумовой кислоты с циклодекстрином ведет к уменьшению доли свободных молекул лекарства в растворе, что вызывает ослабление концентрационного градиента и уменьшение коэффициентов проницаемости. Не



Рис. 6. Коэффициенты проницаемости нифлумовой кислоты (pH 7.4, 37°C).



Рис. 7. Зависимость коэффициента проницаемости нифлумовой кислоты от концентрации γ-циклодекстрина (pH 7.4, 37°C).

исключается прохождение образующихся комплексов через используемую мембрану, однако со скоростью меньшей, чем у самой кислоты.

В заключение, включение нифлумовой кислоты в металл-органический каркас на основе у-циклодекстрина методом соосаждения является более эффективным по сравнению с сорбцией из раствора. Нифлумовая кислота, иммобилизованная в каркас, проявляет улучшенные показатели растворимости за счет нахождения в носителе на молекулярном уровне, т.е. при разрушении каркаса она переходит в раствор в виде отдельных молекул и комплексов включения с ү-циклодекстрином. При растворении уCD-MOF/NIF в одной среде происходит разрушение композитов, и кислота высвобождается в раствор в виде комплекса включения с циклодекстрином. Вследствие комплексообразования происходит контролируемое концентрацией циклодекстрина понижение коэффициента проницаемости кислоты через модельную целлюлозную мембрану. Обнаруженное снижение мембранной проницаемости

не является критическим и не должно сильно отразиться на биодоступности препарата.

Исследование выполнено в рамках поддержанного федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования "Ивановский государственный университет" гранта № 60-21Г. Эксперименты РФА, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, ИК-спектроскопия выполнены на оборудовании ЦКП "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований" при ИХР РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Симагина А.А., Полынский М.В., Виноградов А.В. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 9. С. 831. https://doi.org/10.1070/RCR4797
- Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А. и др. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 3. С. 280. https://doi.org/10.1070/RCR4554
- Li H., Eddaoudi N., O'Keefi M. et al. // Nature. 1999.
 V. 402. P. 276. https://doi.org/10.1038/46248
- Forgan R.S., Smaldone R.A., Gassensmith J.J. et al. // Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 406. https://doi.org/10.1021/ja208224f
- He S., Wu L., Li X. et al. // Acta Pharm. Sin. B. 2021.
 V. 11. P. 2362. https://doi.org/10.1016/j.apsb.2021.03.019
- Smaldone R.A., Forgan R.S., Furukawa H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 8630. https://doi.org/10.1002/anie.201002343
- Roy I., Limketkai B., Botros Y.Y. et al. // Acc. Chem. Res. 2020. P. 105. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00537
- Rajkumara T., Kukkara D., Kima K.-H. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 72. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.048
- 9. *Kumar A., Kumar D., Gautam M. et al.* // Lett. Drug. Des. Discov. 2013. V. 10. № 9. P. 853. https://doi.org/10.2174/15701808113109990016
- Gidwani B., Vyas A. // Biomed. Res. Int. 2015. P. 198268. https://doi.org/10.1155/2015/198268
- Moussa Z., Hmadeh M., Abiad M.G. et al. // Food Chem. 2016. V. 212. P. 485. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.06.013
- Zhang G., Meng F., Guo Z. et al. // J. Microencapsul. 2018. V. 35. № 3. P. 249. https://doi.org/10.1080/02652048.2018.1462417

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

- Ke F., Zhang M., Qin N. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 10420. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03604-7
- Roy I., Stoddart J.F. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. P. 1440. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00695
- Bernini M.C., Fairen-Jimenez D., Pasinetti M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2014. V. 2. P. 766. https://doi.org/10.1039/C3TB21328E
- 16. Li H., Lv N., Li X. et al. // Nanoscale. 2017. V. 9. P. 7454. https://doi.org/10.1039/C6NR07593B
- Liu B., He Y., Han L. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 1654. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01658
- Abuçafya M.P., Caetanoa B.L., Chiari-Andréoa B.G. et al. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2018. V. 127. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.02.009
- Pobudkowska A., Domańska U. // Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 2014. V. 20. № 1. P. 115. https://doi.org/10.2298/CICEQ120531116P
- Barbaresso R.C., Rău I., Zgârian R.G. et al. // Chimie. 2014. V. 17. № 1. P. 12. https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.07.007
- Thapa R., Sai K., Saha D. et al. // J. Mol. Liq. 2021.
 V. 334. P. 115998. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115998
- Bédouet L., Moine L., Servais E. et al. // Int. J. Pharm. 2016. V. 511. № 1. P. 253. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.06.128
- 23. *Fagerberg J.H., Tsinman O., Sun N. et al.* // Mol. Pharm. 2010. V. 7. № 5. P. 1419. https://doi.org/10.1021/mp100049m
- 24. Zapała L., Kosińska-Pezda M., Byczyński Ł. et al. // Thermochim. Acta. 2021. V. 696. P. 178814. https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178814
- 25. Vijayakumar G., Tamilarasan R., Dharmendirakumar M. // J. Mater. Environ. Sci. 2012. V. 3. P. 157.
- 26. Nguyen C., Do D.D. //Carbon. 2001. V. 39. P. 1327. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00265-7
- Fu J., Zhu J., Wang Z. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 542. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.131
- Iervolino M., Quaglia F., Miro A. et al. // J. Drug. Del. Sci. Tech. 2004. V. 14. № 1. P. 93. https://doi.org/10.1016/S1773-2247(04)50011-4
- 29. *Takács-Novák K., Avdeef A., Box K.J. et al.* // J. Pharm. Biomed. Anal. 1994. V. 12. P. 1369.

_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕМ 425

© 2022 г. М. И. Федорова^{*a*}, А. В. Левина^{*a*}, Ю. А. Заходяева^{*a*,*}, А. А. Вошкин^{*a*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия *e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г. После доработки 28.12.2021 г. Принята к публикации 29.12.2021 г.

Предложено решение по переработке печатных плат, содержащих широкий ряд цветных и благородных металлов. Изучена экстракция ионов Ni(II), Zn(II), Al(III) и Fe(III) из кислых смешанных растворов в системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия. На основании состава печатных плат и экспериментальных данных по экстракции ионов цветных металлов из смешанных растворов при различном содержании хлорида натрия в системе разработана принципиальная технологическая схема переработки отработанных печатных плат. Представленная технологическая схема включает в себя последовательное кислотное выщелачивание металлов, экстракцию в экологически безопасной системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия, а также осаждение гидроксидов металлов, позволяющих осуществить комплексную переработку металлической фракции печатных плат.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, двухфазные водные системы, печатные платы, электронные отходы, "зеленая" химия

DOI: 10.31857/S0044453722080106

Увеличение количества высокотехнологичных изделий, используемых в современном мире, а также стремление общества к приобретению более совершенных электронных устройств взамен устаревшим приводят к накоплению ненужной старой техники, требующей дальнейшей переработки. Одним из основных компонентов электронного оборудования являются печатные платы, необходимые для создания контакта между компонентами устройств. Состав печатных плат разнообразен и включает в себя металлическую (~30% от общей массы печатной платы) и неметаллическую фракции [1]. Наибольший интерес представляет переработка металлической фракции, поскольку она содержит в своем составе такие металлы, как Cu (10-80%), Al (0.7-10%), Zn (0.1-8%), Ni (0.2-3%), Fe (0.1-10%), Au (0.001-0.05%), Pd (0.01%), Pt (0.007%) [2-8]. Стоит отметить, что содержание благородных металлов в таких отходах сравнимо с их содержанием в рудах [9]. Таким образом, переработка отработанных печатных плат является решением проблемы загрязнения окружающей среды и повторного использования ценных металлов, что позволяет снизить нагрузку на добычу металлов из первичных источников.

К традиционным методам переработки отработанных печатных плат относят: сжигание, механическое, гравитационное, магнитное или электростатическое разделение [10], выщелачивание минеральными кислотами [11, 12] с введением окислителей [2, 13], комплексообразователей органического (например, тиомочевина [14], глицин [15]) или неорганического (цианаты щелочных металлов [16] и др.) происхождения, биовыщелачивание [17, 18] и последующее экстракционное разделение металлов из полученных растворов.

Одним из первых этапов переработки печатных плат является растворение твердого материала. Ввиду высокого содержания меди в данных изделиях и дороговизне золота значительная часть работ в настоящее время направлена на разработку способов получения концентратов данных металлов. Для отделения ионов Cu и Au от сопутствующих элементов (Ni, Zn, Al, Cd, Ag, Sn и др.) авторами [19] было предложено ступенчатое выщелачивание с последующей жидкостной экстракцией. На первой стадии выщелачивания (3M HNO₃, 30°C, 120 мин) в раствор переходят Cu, Ni, Zn, Al, Cd, Pd, Pb; на второй стадии (3M H₂SO₄, 2M NaBr, 70°C, 60 мин) растворяются золото, олово и серебро. В работах [17, 19] была изу-

Таблица 1. Исходные концентрации ионов металлов в солевой фазе, моль/л

Ni	Zn	Al	Fe	Pt	Pd
0.0211	0.0173	0.366	0.00487	4.2×10^{-4}	3.0×10^{-3}

чена экстракция ионов Cu и Au c использованием гидроксооксимов и замещенных амидов. Авторами было установлено, что из растворов выщелачивания, содержащих ионы Ni, Zn, Pb и др. Au и Cu могут быть извлечены количественно.

Альтернативным способом извлечения металлов из растворов выщелачивания печатных плат может являться экстракция в двухфазных водных системах, зарекомендовавших себя в качестве экологически безопасных экстракционных систем [20-26]. Так в работе [25] показана возможность комплексной экстракции металлов (Ni, Co, Mn, Cu, Zn, Al и Fe) в системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и нитрата натрия, эффективность извлечения составляет более 60%. В работе [24] было изучено межфазное распределение ионов переходных металлов из нитратных и хлоридных сред в системе на основе катамина АБ с добавлением соляной, серной или азотной кислот. Было установлено, что Fe(III) извлекается более, чем на 90% за одну ступень экстракции в двухфазной водной системе на основе нитрата аммония и катамина АБ с добавлением серной кислоты. Авторами [23] было изучено межфазное распределение ионов Pt(IV) и Pd(II) в системе с полипропиленгликолем 425 (ППГ 425) и хлоридом натрия. Было установлено, что при содержании хлорида натрия в солевой фазе 3.2 моль/л достигается $\beta_{Pt/Pd} = 71.5$. В работе [26] показано, что золото количественно извлекается из кислых растворов выщелачивания электронных отходов с помощью системы на основе триблоксополимера L64 и сульфата лития.

В описанных выше работах для извлечения и разделения ионов металлов использовали экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров и неорганических солей без введения дополнительных реагентов. В ряде работ [20, 22, 27-29] двухфазные водные системы показали себя не только как эффективные экстракционные системы, но и как экологически безопасная альтернатива органическим разбавителям, которые применяются в традишионных вариантах экстракции. Так, системы на основе полипропиленгликоля 425 [20, 22, 27] используются как разбавители для солей четвертичных аммониевых оснований и роданида калия и могут быть применены для решения задач извлечения и разделения ионов металлов Fe(III), Zn(II), Co(II), Ni(II), Al(III).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

Таким образом, целью данной работы является исследование экстракции ионов Ni, Zn, Al и Fe в системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия для разработки технологической схемы переработки отработанных печатных плат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления модельного раствора, состоящего из хлоридов никеля(II), цинка(II), алюминия(III) и железа(III), были взяты точные навески, взвешенные на аналитических весах AND HR-100AZ, соответствующих солей квалификации "х.ч." в 1.4 М растворе соляной кислоты. Исходные концентрации ионов металлов в солевой фазе были выбраны на основании данных по элементному составу печатных плат [2] и представлены в табл. 1.

Двухфазная водная система была приготовлена с использованием полипропиленгликоля 425 (Acros Organics) в концентрации 30 мас. % и хлорида натрия квалификации "х.ч.".

Экстракцию ионов металлов проводили при температуре 25° С в градуированных центрифужных пробирках в термостатированном шейкере Enviro-Genie (Scientific Industries, Inc.) при скорости вращения 30 об./мин до установления термодинамического равновесия в течение 20 мин.

Концентрацию ионов Ni(II), Zn(II), Al(III), Fe(III) в исходном растворе и равновесных солевой и полимерной фазах после экстракции определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Thermo Electron Corp., США).

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии трех экспериментов и обработаны методами математической статистики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из литературы известно [30], что металлы способны растворяться в разбавленных растворах минеральных кислот. При растворении металлической фракции печатных плат в 2М соляной кислоте в раствор количественно переходят ионы Fe, Zn, Ni и Al. В твердом остатке остаются ионы Cu, Au, Pt и Pd. Далее осадок отфильтровывают и обрабатывают ЗМ раствором азотной кислоты, при этом в раствор переходит Си. Далее растворение золота проводят по методике, описанной в [31] с использованием раствора тиомочевины (25-100 г/л) при рН = 0.5-2.0 при пропускании электрического тока. Твердый остаток, содержащий Pt и Pd, растворяют в 8М соляной кислоте с добавлением 30%-го раствора пероксида водорода при температуре 55°C в течение 2 ч со степенями извлечения 90 и 94%, соответственно [32].



Рис. 1. Принципиальная схема последовательного растворения отработанных печатных плат.

В раствор переходят ионы Pt и Pd в виде комплексных металлокислот [32, 33]. Увеличением времени растворения может быть достигнуто количественное извлечение Pt и Pd. Платина и палладий из полученной смеси могут быть разделены осаждением хлоридом аммония. Предварительно раствор выщелачивания подвергается упариванию для удаления кислоты [32]. На рис. 1 представлена принципиальная схема осуществления последовательного растворения отработанных печатных плат. На основании предложенного ступенчатого выщелачивания печатных плат возникает задача разделения ионов Ni(II), Zn(II), Al(III) и Fe(III) в полученных растворах.

Ранее в работах [27, 34] было показано, что Fe и Zn в системе с полипропиленгликолем 425 и хлоридом натрия экстрагируются в виде анионных хлоридных комплексов. При этом ионы Al(III) и Ni(II) не извлекаются, поскольку находятся в растворе в виде катионных аквакомплексов. Поэтому экстракционная система на основе ППГ-425 и хлорида натрия позволяет отделить ионы Fe(III), Zn(II) от Al(III) и Ni(II).

На первом этапе экстракционного разделения нами было предложено решение по извлечению и концентрированию ионов цветных металлов и железа из 1.4 М солянокислого раствора выщелачивания. Поскольку ионы Fe(III) и Zn(II) экстрагируются по анионообменному механизму, нами было изучено межфазное распределение ионов Fe(III), Zn(II), Al(III) и Ni(II) из их смеси в экстракционной системе полипропиленгликоль 425 (30 мас. %) – хлорид натрия – вода в зависимости от содержания хлорида натрия (рис. 2). Из рис. 2 видно, что при содержании хлорида натрия в системе 10 мас. % степень извлечения ионов Fe(III) составляет 99.98% и Zn(II) – 83.3%, что указывает на возможность отделить ионы Fe(III) и Zn(II) от Al(III) и Ni(II) с высокими значениями коэффициентов разделения (табл. 2). Дальнейшее разделение пар Fe/Zn и Al/Ni может быть осуществлено путем осаждения гидроксидов металлов [35].

На основании полученных результатов и обработанного массива литературных данных нами была разработана принципиальная технологическая схема переработки отработанных печатных плат (рис. 3).



Рис. 2. Зависимости степени извлечения ионов металлов от содержания хлорида натрия в системе.

ЭКСТРАКЦИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Рис. 3. Принципиальная технологическая схема экстракционной части переработки печатных плат.

Таким образом, разработанная принципиальная технологическая схема решает задачу переработки отработанных печатных плат и позволяет разделить исследуемые металлы с получением их концентратов, используя экологически безопасные реагенты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучено межфазное распределение ионов Ni(II), Zn(II), Al(III), Fe(III) в лвухфазной волной системе на основе полипропиленгликоля 425 и хлорида натрия. Показана возможность разделения ионов исследуемых металлов на индивидуальные компоненты путем введения экологически безопасного полимера без использования токсичных реагентов. Полученные экспериментальные данные по межфазному распределению ионов переходных металлов позволили создать оригинальную принципиальную технологическую схему переработки печатных плат, отличающуюся от существующих комплексным подходом, поскольку позволяют получить концентраты не только золота или меди, но и других стратегически важных металлов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных

Таблица 2. Коэффициенты разделения ионов металлов в системе полипропиленгликоль 425 (30 мас. %) – NaCl (10 мас. %) – H_2O , $T = 25^{\circ}C$

	Al(III)	Ni(II)
Fe(III)	2612 ± 130	2322 ± 116
Zn(II)	105 ± 5	90 ± 4

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

исследований в рамках научного проекта № 18-29-24170 с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kumar A., Holuszko M.E., Janke T. //* Waste Manag. 2018. V. 75. P. 94.
- https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.010
 Huang Y.-F., Pan M.-W., Lo S.-L. // Resour. Conserv. Recycl. 2020. V. 163. P. 105090.
- https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105090 3. Segura-Bailón B., Lapidus G.T. // Hydrometallurgy.
- 2021. V. 203. P. 105699. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105699
- 4. Zhao Q., Tong L., Kamali A.R. et al. // Ibid. 2020. V. 197. P. 105437. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105437
- *Ilyas S., Ruan C., Bhatti H.N. et al.* // Hydrometallurgy. 2010. V. 101. № 3–4. P. 135. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.12.007
- Ilyas S., Srivastava R.R., Kim H., Ilyas N. // Chemosphere. 2022. V. 286. P. 131978. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131978
- Li H., Eksteen J., Oraby E. // Resour. Conserv. Recycl. 2018. V. 139. P. 122. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007
- Rao M.D., Singh K.K., Morrison C.A., Love J.B. // Clean Eng. Technol. 2021. V. 4. P. 100180. https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100180
- Wang H., Zhang S., Li B. et al. // Resour. Conserv. Recycl. 2017. V. 126. P. 209. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.001

- Kaya M. // Waste Manag. 2016. V. 57. P. 64. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004
- 11. *Yamane L.H., de Moraes V.T., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S.* // Waste Manag. 2011. V. 31. № 12. P. 2553. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006
- Barnwal A., Dhawan N. // Sustain. Mater. Technol. 2020. V. 25. P. e00164. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00164
- Kaya M. // Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials. 2020. V. 4. P. 677. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11296-2
- 14. *Birloaga I., Coman V., Kopacek B., Vegliò F. //* Waste Manag. 2014. V. 34. № 12. P. 2581. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.028
- Mokhlis H., Drissi Daoudi R., Azzi M. // Mater. Today Proc. 2021. V. 37. P. 3973. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.765
- Debnath B., Chowdhury R., Ghosh S.K. // Front. Environ. Sci. Eng. 2018. V. 12. № 6. P. 2. https://doi.org/10.1007/s11783-018-1044-9
- Akbari S., Ahmadi A. // Chem. Eng. Process Process Intensif. 2019. V. 142. P. 107584. https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107584
- Liu Q., Bai J., Gu W. et al. // Hydrometallurgy. 2020.
 V. 196. P. 105427. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105427
- Rao M.D., Singh K.K., Morrison C.A., Love J.B. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 263. P. 118400. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118400
- 20. Федорова М.И., Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. // Теорет. основы хим. технологий. 2020. Т. 54. № 2. С. 202. https://doi.org/10.31857/S0040357120020037
- Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Вошкин А.А. // Изв. академии наук. Серия химическая. № 7. С. 1344. https://doi.org/10.1007/s11172-020-2908-2
- 22. Voshkin A.A., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V. // KnE Mater. Sci. 2020. P. 227. https://doi.org/10.18502/kms.v6i1.8072

- 23. Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В. // Теорет. основы хим. технологий. 2021. Т. 55. № 2. С. 216. https://doi.org/10.31857/S0040357121020159
- 24. Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 220. https://doi.org/10.1134/S004445371902016X
- 25. Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S., Voshkin A.A. // Molecules. 2019. V. 24. № 22. P. 4078. https://doi.org/10.3390/molecules24224078
- 26. Hespanhol M.C., Fontoura B.M., Quintão J.C., da Silva L.H.M. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2020. V. 115. P. 218. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.027
- 27. Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. // Теорет. основы хим. технологий. 2020. Т. 54. № 3. С. 304. https://doi.org/10.31857/S0040357120030021
- Ferreira G.M.D., Hespanhol M.C., da Silva L.H.M., et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 327. P. 114803. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114803
- 29. Leite D. da S., Carvalho P.L.G., de Lemos L.R. et al. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 210. P. 327. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.038
- Wang Z., Guo S., Ye C. // Procedia Environ. Sci. 2016. V. 31. P. 917.
 - https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.110
- 31. *Аваева Т.И., Белов С.В., Середина Г.Д.* Способ извлечения золота и серебра из полиметаллического сырья: Пат. 2258768 РФ // Бюл. 2005. № 23.
- Ilyas S., Srivastava R.R., Kim H., Cheema H.A. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 248. P. 117029. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117029
- Upadhyay A.K., Lee J., Kim E. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013. V. 88. № 11. P. 1991. https://doi.org/10.1002/jctb.4057
- 34. Заходяева Ю.А., Зиновьева И.В., Вошкин А.А. // Теорет. основы хим. технологий. 2019. Т. 53. № 5. С. 510. https://doi.org/10.1134/S0040357119050129
- 35. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химиче-
- 55. Лиоин Р.А., молочко Б.А., Анореева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.

1154

_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ___ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СТУПЕНЧАТОЙ ДИССОЦИАЦИИ D,L-АЛАНИЛ-D,L-ФЕНИЛАЛАНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. А. И. Лыткин^а, В. В. Черников^а, О. Н. Крутова^{а,*}, П. Д. Крутов^а, Р. А. Романов^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия *e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru Поступила в редакцию 11.12.2021 г. После доработки 03.02.2022 г. Принята к публикации 04.02.2022 г.

Калориметрическим методом определены теплоты взаимодействия D,L-аланил-D,L-фенилаланина с растворами азотной кислоты и гидроксида калия при 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 0.75 и 1.0 в присутствии KNO₃. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H^{\circ}, \Delta_r G^{\circ}, \Delta_r S^{\circ}$) реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах D,L-аланил-D,L-фенилаланина. Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита на теплоты диссоциации D,L-аланил-D,L-фенилаланина. Проведен сравнительный анализ стандартных термодинамических характеристик ступенчатой диссоциации L-фенилаланина и D,L-аланил-D,Lфенилаланина с учетом современных представлений о структуре и физико-химических свойствах этих соединений и их растворов.

Ключевые слова: D,L-аланил-D,L-фенилаланин, пептиды, калориметрия, энтальпия, растворы **DOI:** 10.31857/S0044453722080131

Кислотно-основные свойства D,L-аланил-D,L-фенилаланина (HL^{\pm}) вследствие его диполярности сильно зависят от pH среды. В водном растворе аланил-фенилаланин диссоциирует по следующей схеме:

$$H_2L^+ = HL^{\pm} + H, \qquad (1)$$

$$HL^{\pm} = H^{+} + L^{-}.$$
 (2)

В литературе имеется большое количество данных по константам ионизации пептида [1–5] (табл. 1). Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Поэтому для сопоставления и анализа литературных данных необходимо для каждого значения ионной силы найти наиболее вероятные величины констант диссоциации. Полученные таким образом константы экстраполировали на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов с использованием уравнения с одним индивидуальным параметром [6]. Получили значения $pK_1^0 = 2.98 \pm 0.03$, $pK_2^0 = 8.13 \pm 0.03$, и вычислили ступенчатые константы ионизации пептида при фиксированных значениях ионной силы (I = 0.5, 0.75 и 1.0). Эти величины в дальнейшем были использованы для подбора оптимальных условий калориметрических измерений и расчета результатов.

Данные по теплотам ступенчатой диссоциации D,L-аланил-D,L-фенилаланина весьма немногочисленны, единственная работа [4], где авторы калориметрическим методом определя-

ют величины $\Delta H_1^0 = 0.21$ кДж/моль и $\Delta H_2^0 = 42.97$ кДж/моль при единственном значении температуры 298.15 К и ионной силы раствора 0.1 на фоне нитрата калия.

Цель настоящей работы — изучение влияния концентрации фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации D,L-аланил-D,L-фе-

Таблица 1. Литературные данные о константах диссоциации D,L-аланил-D,L-фенилаланина (методы: потенциометрический (I) и калориметрический (II), *I* – ионная сила (KNO₃))

Метод	<i>I</i> , M	Т, К	p <i>K</i> ₁	p <i>K</i> ₂	Ссылка
Ι	0.1	298	3.24	7.92	[1]
Ι	0.1	308	3.67	8.18	[2]
		318	3.60	7.85	
Ι	0.1	273	3.15	8.77	[3]
II	0.1	298	3.14	7.93	[4]
Ι	0.5	293	3.33	7.94	[5]



Рис. 1. Диаграмма равновесия в водном растворе D,L-аланил-D,L-фенилаланина при T = 298.15 K.

нилаланин методом прямой калориметрии, расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах пептида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали D,L-аланил-D,L-фенилаланин производства фирмы "РеаХим" без дальнейшей очистки. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли нитрат калия, перекристаллизованный из реактива марки "ч", (его растворы готовили по точной навеске). Бескарбонатный раствор КОН и раствор HNO₃ приготавливали из реактивов квалификации "х.ч." по обычной методике. Измерения тепловых эффектов проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура—время [7, 8].

Долевое распределение частиц H_2L^+ , HL^\pm и $L^$ при различных значениях pH среды (рис. 1) указывает на возможность независимого определения теплот диссоциации катиона и цвиттер-иона D,L-аланил-D,L-фенилаланина.

При определении теплового эффекта присоединения протона к карбоксильной группе D,L-аланил-D,L-фенилаланина в качестве калориметрической жидкости использовался 0.01 M раствор пептида (pH_{исх} 3.50), а в ампулу соответственно помещали точную навеску раствора HNO_3 (с концентрацией 0.5903 моль/кг раствора). После смешения растворов величина pH была близка к 2.1. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Тепловой эффект процесса диссоциации D,Lаланил-D,L-фенилаланина по второй ступени в соответствии с диаграммой равновесий (рис. 1) изучали в интервале pH от 10.7 до 9.0. Для этого измеряли теплоты взаимодействия 0.01 М раствора D,L-аланил-D,L-фенилаланина, имеющего значение pH 10.7, с раствором HNO₃ (исходная концентрация 0.5903 моль/1000 г раствора). Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2 × 10⁻⁴ г. Полученные значения $\Delta_{mix}H$ и $\Delta_{dil}H$ приведены в табл. 3. Каждая серия опытов включала от 3 до 5 измерений. Для расчета доверительного интервала среднего значения критерий Стьюдента брали при доверительной вероятности 0.95.

Измерения теплот смешения проводили при значениях ионной силы раствора 0.50, 0.75 и 1.00 и температуре 298.15 К. В тех же концентрационных и температурных условиях измеряли теплоты разведения азотной кислоты в растворе фонового электролита.

Ι	т, г	$\Delta_{\rm mix} H$, Дж/моль	т, г	$\Delta_{ m dil} H$, Дж/моль	α	$\Delta_{\rm dis} H$, Дж/моль
0.5	0.5002	-549	0.5001	545	0.8333	1355 ± 120
	0.5002	-620	0.5002	578	0.8334	
	0.5000	-529	0.5002	562	0.8332	
		$\Delta_{\rm mix}H_{\rm cp}=-566\pm120$		$\Delta_{\rm dil}H_{\rm cp} = 562 \pm 120$		
0.75	0.5007	-738	0.5006	632	0.8259	1689 ± 100
	0.5000	-799	0.5006	654	0.8256	
	0.5003	-733	0.5004	627	0.8258	
		$\Delta_{\rm mix}H_{\rm cp} = -756 \pm 100$		$\Delta_{\rm dil}H_{\rm cp} = 638 \pm 100$		
1.0	0.5002	-964	0.5002	712	0.8262	1978 ± 120
	0.5001	-901	0.5003	698	0.8263	
	0.5002	-913	0.5006	709	0.8264	
		$\Delta_{\rm mix}H_{\rm cp} = -927 \pm 100$		$\Delta_{\rm dil}H_{\rm cp} = 706 \pm 120$		

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия 0.01 М раствора D,L-аланил-D,L-фенилаланина с раствором HNO₃ (0.5903 моль/кг раствора) pH 3.5–2.1

Ι	Навеска пептида	$-\Delta_{ m mix}H^{ m I}$	$\Delta_{ m dil}H^{ m I}$	$-\Delta_{\text{neut}}H$	$\Delta_{\rm dis} H({\rm HL}^{\pm})$
0.5	0.5005	13211	810	10375	44429 ± 340
	0.5001	13 399	820	10356	
	0.5003	13245	815	10405	
		$-\Delta_{\rm mix}H_{\rm cp} = 13286 \pm 260$	$-\Delta_{\rm dil}H_{\rm cp}=815\pm120$	$-\Delta_{\rm neut}H_{\rm cp} = 12471 \pm 260$	
0.75	0.5002	12751	1045	9824	44994 ± 300
	0.5003	12845	1011	9839	
	0.4998	12900	1025	9811	
		$-\Delta_{\rm mix}H_{\rm cp} = 12831 \pm 210$	$-\Delta_{\rm dil}H_{\rm cp} = 1027 \pm 100$	$-\Delta_{\rm neut}H_{\rm cp} = 11806 \pm 220$	
1.0	0.5003	13096	2053	9436	45759 ± 310
	0.5000	13089	2112	9420	
	0.4997	13061	2200	9359	

 $-\Delta_{\rm mix}H_{\rm cp} = 13081 \pm 200 | -\Delta_{\rm dil}H_{\rm cp} = 2121 \pm 120 | -\Delta_{\rm neut}H_{\rm cp} = 10961 \pm 220$

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора D,L-аланил-D,L-фенилаланина с 0.02 М растворами КОН при 298.15 К и рН 10.7–9.0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпии в процессе диссоциации карбоксильной группы D,L-аланил-D,L-фенилаланина $\Delta_{dis}H(H_2L^+)$ находили по уравнению:

$$\Delta_{\rm dis} H({\rm H}_2 {\rm L}^+) = -(\Delta_{\rm mix} H - \Delta_{\rm dil} H)/\alpha, \qquad (3)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект взаимодействия раствора HNO₃ с 0.01 М раствором пептида в интервале pH от 3.5 до 2.1; $\Delta_{\text{dil}}H$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора HNO₃ в растворе поддерживающего электролита; α – полнота реакции протонирования частицы HL[±].

Равновесный состав растворов до и после калориметрического опыта рассчитывали с использованием универсальной программы KEV [9]. Тепловые эффекты диссоциации D,L-аланил-D,L-фенилаланина по первой ступени при различных значениях ионной силы приведены в табл. 2.

Процесс нейтрализации водного раствора D,L-аланил-D,L-фенилаланина можно представить уравнением:

$$HL^{\pm} + OH^{-} \leftrightarrow L^{-} + H_2O.$$
 (4)

Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона D,L-аланил-D,L-фенилаланина ($\Delta_{dis}H_{HL^{\pm}}$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{neut}}H = (\Delta_{\text{mix}}H^1 - \Delta_{\text{dil}}H^1)/\alpha_2, \qquad (5)$$

$$\Delta_{\rm dis}H_{\rm HI^{\pm}} = \Delta_{\rm neut}H - \Delta H_{\rm w},\tag{6}$$

где $\Delta_{\text{mix}} H^1$ — тепловой эффект смешения раствора пептида с раствором КОН; $\Delta_{\text{dil}} H^1$ — тепловой эффект разведения раствора пептида в растворе фонового электролита; α_2 — полнота протекания процесса (4) 99.9%; ΔH_{w} — теплота нейтрализации

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

сильной кислоты сильным основанием на фоне поддерживающего электролита.

Величина ΔH_w была взята из работы [10] для фонового электролита, использовавшегося в нашей работе. Найденные тепловые эффекты диссоциации пептида приведены в табл. 3. Погрешность определена как стандартное отклонение средней величины из трех—четырех параллельных опытов.

Энтальпии ступенчатой диссоциации D,Lаланил-D,L-фенилаланина при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [6]:

$$\Delta H - \Delta Z^2 Y(I) \equiv \Delta H^\circ + bI, \tag{7}$$

где ΔH и ΔH° — изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при I = 0, соответственно; $\Psi(I)$ — функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 — разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b — эмпирический коэффициент.

Точки в координатах $[\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I)] - I$ удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат тепловые эффекты диссоциации пептида по второй ступени при нулевой ионной силе раствора. Оптимальные положения прямых найдены по МНК.

Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации D,Lаланил-D,L-фенилаланина представлены в табл. 4.

Анализ полученных и литературных данных показал, что энтальпия диссоциации частицы H_2L^+ хорошо согласуется с результатами работы [4], в которой использовался метод прямой калориметрии при температуре 298.15 K, а вот данные

Процесс	Т, К	р <i>К</i> °	$\Delta_{\rm r} H^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{\rm r} G^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_{r}S^{\circ}$, кДж/(моль К)
$\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}^{+}=\mathrm{H}\mathrm{L}^{\pm}+\mathrm{H}^{+}$	298.15	2.98 ± 0.03	0.75 ± 0.24	17.01 ± 0.10	54.5 ± 1.0
$\mathrm{H}\mathrm{L}^{\pm}=\mathrm{L}^{-}+\mathrm{H}^{+}$	298.15	8.13 ± 0.03	42.51 ± 0.40	46.41 ± 0.10	13.1 ± 1.4

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации D,L-аланил-D,L-фенилаланина

для энтальпии диссоциации частицы HL^{\pm} отличаются более, чем на 1 кДж.

Поскольку особенности строения исследуемого пептида наиболее четко проявляются в энтропийных характеристиках, интересно сопоставить изменение энтропии в процессах диссоциации карбоновой кислоты (например, пропионовой) и карбоксильной группы соответствующей алифатической аминокислоты (α-аланина) и ароматической производной α-аланина (L-фенилаланина) и дипептида (D,L-аланил-D,L-фенилаланина) [11–13]. Можно отметить, что различие в $\Delta_r S^{\circ}$ диссоциации цвиттер-иона и нейтральной кислоты, по-видимому, связано с различным вкладом гидратационных равновесий. Цвиттер-ионы, обладающие широко разделенными зарядами, связывают большее количество молекул воды, чем нейтральная кислота. Когда такой цвиттер-ион диссоциирует с отщеплением протона, изменение в количестве "связанной воды" много меньше, чем при лиссоциации нейтральных молекул кислоты. В связи с этим становится понятным, что величина $\Delta_r S_1^{\circ}$ при ионизации цвиттер-иона ароматического производного аминокислоты составляет $\Delta_r S^{\circ}$ (D,L-Phe–D,L-Ala) = -29.5 Дж/(моль K), а для алифатической аминокислоты $\Delta_r S^{\circ}(\alpha - Ala) =$ = -40.4 Дж/(моль К) [11]. Неудивительна и наибольшая в этом ряду соединений величина $\Delta_r S^{\circ}(CH_3 CH_2 COOH) = -96.1 \ Дж/(моль K) \ для$ ионизации пропионовой кислоты [12, 13], и наименьшая для дипептида $\Delta_r S^\circ$ (AlaPheAla) = $= -13.1 \, \text{Дж}/(\text{моль K}).$

Для аланил-фенилаланина характерно более отрицательное значение $\Delta_r S_2^\circ$, чем для L-фенилаланина или α -аланина. Это связано с образованием в результате кислотной диссоциации дипептида цвиттер-иона, у которого карбоксильная и аминогруппы расположены на более значительном расстоянии. Ослабление действия индукционного эффекта при переходе от α -аланина к Lфенилаланину и к D,L-аланил-D,L-фенилаланину ведет к ослаблению азот-водородной связи в последнем и, как следствие, заряженная аминогруппа пептида может связывать гораздо больше молекул воды, чем аминогруппа в соответствующих аминокислотах.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Reddy P., Nightingale K. // Indian J. Chem. 2000. V. 39A. P. 1024.
- Reddy P., Nightingale K. // Indian J. Chem. 2000. V. 39A. P. 1157.
- 3. Kufelnicki A. // Pol. J. Chem. 1992. V. 66. P. 1077.
- Bonomo R., Cali R., Cucinotta V. // Inog. Chem. 1986. V. 25. P. 1641.
- Impellizzeri G., Bonomo R., Cali R. // Thermochim. Acta. 1984. V. 80. P. 275.
- 6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Наука, 1982. С. 262.
- Lytkin A.I., Barannikov V.P., Badelin V.G., Krutova O.N. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 139. P. 3683.
- Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1338.
- Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
- 10. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
- 11. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
- 12. Васильев В.П., Кочергина Л.А. // Там же. 1979. Т. 49. № 9. С. 2042.
- Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54 № 2. С. 95.

_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ _____ РАСТВОРОВ

УДК 541.49:544-971:547.85

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСЛЕННОЙ ФРАКЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПРОИЗВОДНЫМИ УРАЦИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. Ю. С. Зимин^{а,*}, Г. Г. Кутлугильдина^{*a*}, З. Ф. Рамазанова^{*a*}, А. Г. Мустафин^{*a*}

^аБашкирский государственный университет, Уфа, Россия *e-mail: ZiminYuS@mail.ru Поступила в редакцию 08.11.2021 г. После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2022 г.

Методом УФ-спектроскопии изучено комплексообразование окисленной фракции поливинилового спирта с производными урацила (6-метилурацилом, 5-бром-6-метилурацилом, 5-гидрокси-6-метилурацилом, 5-нитро-6-метилурацилом, 5-фторурацилом, 5-хлорурацилом и 6-аминоурацилом) в разбавленных водных растворах. Установлен состав образующихся комплексных соединений и оценена их устойчивость. В интервале 291–316 К изучена температурная зависимость констант устойчивости и определены термодинамические параметры комплекссообразования. Полученные результаты указывают на одинаковый механизм взаимодействия окисленной фракции поливинилового спирта с рядом изученных производных урацила.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, окисленная фракция поливинилового спирта, производные урацила, комплексообразование, константы устойчивости, термодинамические параметры **DOI:** 10.31857/S0044453722080313

В последние десятилетия значительный интерес вызывают научные исследования, которые направлены на совершенствование существующих лекарственных препаратов. При этом огромное внимание уделяется созданию полимерных лекарственных систем, способных приводить к адресной доставке и контролируемому высвобождению фармакологически активных соединений. Использование биоразлагаемых и биосовместимых полимеров может понизить токсичность пролонгировать действие лекарственных И средств, увеличить растворимость фармакологически значимых веществ и повысить их биологическую доступность. Подобные лекарственные системы могут быть получены путем иммобилизации лекарственных соединений на полимерных носителях, одним из которых может являться поливиниловый спирт или его окисленная фракция. Данный синтетический полимер обладает ограниченной растворимостью в воде и рядом полезных свойств (отсутствие токсичности, биоразлагаемость под действием определенных микроорганизмов и др.) [1, 2].

Производные урацила обладают разными формами физиологической активности: противовоспалительной, противовирусной, противоязвенной, антигипоксической, иммуномодулирующей и др. [3–7]. К настоящему времени в медицинской практике применяется следующий набор урацилов: 6-метилурацил, 5-гидрокси-6метилурацил, тегафур, 5-фторурацил, пентоксил, серосодержащие урацилы (метилтиоурацил, пропилтиоурацил) и др. [3-5]. В то же время ряд негативных моментов (низкая биологическая доступность, связанная с плохой растворимостью урацилов, нежелательные побочные эффекты, токсическое действие) ограничивают применение названных лекарственных средств. Одним из вариантов решения данной проблемы является иммобилизация фармакологически активных соединений на полимерных носителях. О перспективности такого подхода свидетельствуют, например, результаты исследований по комплексообразованию урацила и его производных с природными полисахаридами и продуктами их окисления (цитрусовым, яблочным пектинами и их окисленными фракциями [8, 9], окисленной фракцией арабиногалактана [8]).

В связи с вышесказанным настоящая работа посвящена изучению взаимодействия окисленной фракции поливинилового спирта с производными урацила, часть из которых являются известными лекарственными веществами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения окисленной фракции использовали поливиниловый спирт фирмы "PEAXИM" со

средней молекулярной массой 20 кДа ($[\eta] = 0.416$ дл/г, 298 К, вода). Озон получали с помощью лабораторного озонатора, позволяющего обеспечивать концентрацию О₃ в газовой смеси на уровне 1–2 об. %. Пероксид водорода использовали квалификации "ч.д.а.". Растворителем служила свежеперегнанная бидистиллированная вода.

В качестве производных урацила (ПУ) были использованы 6-метилурацил (6-МУ), 5-бром-6метилурацил (5-Вг-6-МУ), 5-гидрокси-6-метилурацил (5-ОН-6-МУ), 5-нитро-6-метилурацил (5-NO₂-6-МУ), 5-фторурацил (5-F-У), 5-хлорурацил (5-СІ-У) и 6-аминоурацил (6-NH₂-У). 6-Метилурацил имел квалификацию "х.ч.". Другие производные урацила были синтезированы и очищены в лаборатории фармакофорных циклических систем УфИХ УФИЦ РАН.

Окисленную фракцию поливинилового спирта (ОФ ПВС) получали путем окисления полимера при одновременном воздействии двух окислителей (пероксида водорода и озон-кислородной смеси). Условия окислительного процесса были подобраны на основе количественных данных по окислительной деструкции ПВС, полученных ранее в работе [10]. Суть эксперимента заключалась в следующем. В стеклянный термостатируемый реактор помещали 30 мл водного раствора полимера ([ПВС] = 1.1×10^{-3} моль/л). Затем данный раствор, постоянно перемешивая, выдерживали при температуре 363 К в течение 20 мин. Температуру в реакторе поддерживали с помошью термостата LOIP LT-111а. Когда раствор достигал нужной температуры, в него добавляли пероксид водорода (с таким расчетом, чтобы его концентрация в смеси оказалась равной 1 моль/л) и тут же подавали озон-кислородную смесь со скоростью $V_{O_{3+}O_2} = 6$ л/ч. Окисление проводили в течение 12 мин. После завершения процесса окисленную фракцию полимера высаживали ацетоном, используя его трехкратный избыток по отношению к реакционной смеси. Полученный осадок высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Описанный эксперимент повторяли многократно для того, чтобы наработать нужное количество ОФ ПВС, достаточное для проведения опытов по исследованию ее взаимодействий с производными урацила. Далее полученные осадки объединяли, измельчали и использовали для анализа на карбоксильные (СООН) группы и нахождения характеристической вязкости ([ŋ]) с последующим расчетом средней молекулярной массы (М) ОФ ПВС. Методики определения [ŋ] и расчета М детально описаны в работе [11].

В результате проведенных действий была наработана окисленная фракция поливинилового спирта со средней молекулярной массой M == 9.5 кДа ([η] = 0.23 дл/г, 298 ± 1 K, вода). Взаимодействие ОФ ПВС с ПУ изучали в равновесных условиях при малых концентрациях исходных веществ (от 10^{-5} до 10^{-4} моль/л) в водных растворах. Начальную концентрацию окисленной фракции полимера готовили в расчете на СО-ОН-группы. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре UV-2401 РС фирмы "Shimadzu" (Япония) в термостатируемых кварцевых кюветах толщиной 1 см.

Статистическую обработку экспериментальных результатов проводили методом наименьших квадратов для 95%-го доверительного интервала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие поливинилового спирта и его окисленной фракции с производными урацила изучали методом УФ-спектроскопии на максимумах поглощения ПУ. Дело в том, что исследуемый полимер и его окисленная фракция не поглощают в ультрафиолетовой области спектра. Было обнаружено, что добавка исходного (неокисленного) полимера к водным растворам производных урацила не вызывает заметных изменений их УФ-спектров. В то же время, введение в водные растворы ПУ окисленной фракции поливинилового спирта, содержашей в своем составе СООН-группы, приводит к следующим изменениям УФ-спектров урацилов: 1) небольшие сдвиги максимумов поглощения ПУ в коротковолновую область, 2) существенное увеличение интенсивностей полос поглощения ПУ (см., например, рис. 1). Приведенные изменения обусловлены, скорее всего, межмолекулярными взаимодействиями, которые возникают в исследуемой нами реакционной системе "ПУ + ОФ ПВС + H_2O " и приводят к образованию комплексных соединений. На основании изложенного можно утверждать, что карбоксильные группы ОФ ПВС являются непосредственными участниками процессов комплексообразования.

Для определения состава образующихся комплексов мы использовали один из известных спектральных методов — метод молярных отношений [12, 13]. Суть данного метода заключается в установлении зависимости величины ΔA (изменения оптической плотности) от концентрации одного из реагирующих веществ. При этом концентрация второго вещества должна оставаться неизменной. Было установлено, что для получения надежных воспроизводимых результатов постоянной должна оставаться концентрация окисленной фракции поливинилового спирта.

На рис. 2 приведен график зависимости $\Delta A = f$ ([5-OH-6-MУ]/[ОФ ПВС]) для комплексного соединения, который образован 5-гидрокси-6-метилурацилом и окисленной фракцией полимера. Данная кривая имеет характерную точку излома,



Рис. 1. УФ-спектры водных растворов 5-гидрокси-6метилурацила (1) и его комплекса (2) с окисленной фракцией поливинилового спирта; 296 К, [5-OH-6-MУ] = 3×10^{-5} моль/л, [ОФ ПВС] = 2×10^{-5} моль/л.

по которой можно найти состав образующегося комплексного соединения.

Из рис. 2 видно, что минимальное значение величина ΔA принимает при следующем соотношении реагирующих веществ: [5-OH-6-MУ]/[ОФ ПВС] = 1. Данный факт указывает на то, что в разбавленных водных растворах образуется комплексное соединение состава 1 : 1, при котором одна карбоксильная группа ОФ ПВС взаимодействует с одной молекулой 5-гидрокси-6-метилурацила.

Следует отметить, что в выбранном температурном интервале (291–316 К) для всех изученных нами комплексных соединений наблюдаются зависимости, аналогичные рис. 2. Таким образом, комплексообразование окисленной фракции ПВС с производными урацила характеризуется эквимолярным соотношением, когда на каждую отдельную СООН-группу ОФ ПВС приходится одна молекула ПУ.

В настоящей работе изучена устойчивость комплексных соединений, которые образованы окисленной фракцией исследуемого полимера и производными урацила. Стабильность полученных комплексов характеризовали константами устойчивости (K), которые находили с использованием уже упомянутого выше метода молярных отношений. Следует отметить, что в данном случае речь идет о "кажущихся" (концентрационных) константах устойчивости, определяемых в интервале сравнительно малых концентраций исходных веществ ($10^{-5}-10^{-4}$ моль/л) в водных растворах. Согласно [12, 13], спектральные изме-



Рис. 2. Зависимость ΔA от [5-OH-6-MУ]/[ОФ ПВС] для комплекса, образованного окисленной фракцией поливинилового спирта и 5-гидрокси-6-метилурацилом; 296 K, [ОФ ПВС] = 2 × 10⁻⁵ моль/л, [5-OH-6-МУ] = (0.5–8.0) × 10⁻⁵ моль/л.

нения в реакционной системе "ПУ + ОФ ПВС + H_2O " связаны с величиной *К* следующим уравнением:

$$\frac{[O\Phi \Pi BC]}{A - A_0} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_0} + \frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon_0)K} \frac{1}{[\Pi Y]},$$
 (1)

где [ОФ ПВС] — начальная концентрация окисленной фракции полимера (в расчете на СООН группы); A и A_0 — оптические плотности водных растворов ПУ в присутствии и отсутствии ОФ ПВС, соответственно; є и ε_0 — молярные коэффициенты экстинкции комплексов и производных урацила, соответственно; [ПУ] — концентрация исследуемого урацила.

На рис. 3 в качестве примера представлены графики зависимости [ОФ ПВС]/ $\Delta A = f$ (1/[5-ОН-6-МУ]), полученные для комплекса одного из урацилов (5-гидрокси-6-метилурацила) с окисленной фракцией поливинилового спирта, при двух температурах. Согласно уравнению (1), значения констант устойчивости комплексных соединений находили по отношению отсечений к тангенсам углов наклона спрямляемых зависимостей.

В настоящей работе изучены температурные зависимости (291–316 К) констант устойчивости комплексных соединений, которые образованы окисленной фракцией ПВС и всеми вышеперечисленными урацилами (табл. 1). Анализ данной таблицы свидетельствует об уменьшении устойчивости комплексов с ростом температуры.

Изучение температурных зависимостей значений K позволило провести оценку термодинамических параметров, характеризующих исследуемые в настоящей работе реакции комплексообра-



Рис. 3. Графики зависимости [ОФ ПВС]/Δ*A* от 1/[5-ОН-6-МУ] для комплекса, образованного окисленной фракцией поливинилового спирта и 5-гидрокси-6-метилурацилом; 296 К (*1*), 306 К (*2*).

зования. Для этого данные табл. 1 были обработаны в координатах известного уравнения

$$\ln K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \frac{1}{T},$$
(2)

откуда были найдены стандартные изменения энтропий (ΔS°) и энтальпий (ΔH°) реакций образования комплексов ОФ ПВС со всеми изученными ПУ в водных растворах (табл. 2). Для нахождения стандартных изменений энергий Гиббса (ΔG°) при температуре 298 К использовали уравнение:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}. \tag{3}$$

Результаты показали, что для всех термодинамических параметров характерны отрицательные значения (табл. 2), что представляется достаточно логичным для реакций комплексообразования и подтверждается аналогичными данными для других комплексных соединений [8, 9].



Рис. 4. Зависимость ΔH° от ΔS° для реакций образования комплексов окисленной фракции поливинилового спирта с производными урацила.

Обнаружено, что значения ΔH° и ΔS° связаны между собой линейной зависимостью — термодинамическим компенсационным эффектом (рис. 4):

$$\Delta H^{\circ} = -(30 \pm 1) + (0.37 \pm 0.05) \Delta S^{\circ}$$
(r = 0.996), (4)

что свидетельствует, очевидно, об одинаковом механизме взаимодействия окисленной фракции поливинилового спирта с рядом исследованных урацилов. Из приведенной корреляции (рис. 4) выпадает 6-аминоурацил, для которого возможна реализация дополнительного способа взаимодействия с ОФ ПВС (за счет NH₂-группы).

Обращают на себя внимание сравнительно низкие значения ΔH° , которые изменялись в пределах от — 32 до — 46 кДж/моль (табл. 2). Согласно [8, 9, 14], такой же диапазон изменений энтальпий наблюдался для межмолекулярных взаимодействий производных урацила с полифункциональными кислотами (ПФК) в водных растворах.

Таблица 1. Температурные зависимости констант устойчивости комплексных соединений, образованных окисленной фракцией поливинилового спирта и производными урацила

Реакционные системы	$K imes 10^{-5}$, л/моль					
теакционные системы	291 K	296 K	301 K	306 K	311 K	316 K
$O\Phi \Pi BC + 6-MY + H_2O$	3.3	3.0	2.2	2.0	1.3	_
$O\Phi \Pi BC + 5-OH-6-MY + H_2O$	5.9	4.8	3.6	2.9	2.0	1.8
$O\Phi \Pi BC + 5-NO_2-6-MY + H_2O$	2.2	1.8	1.3	1.1	0.9	0.75
$O\Phi \Pi BC + 5-Br-6-MY + H_2O$	5.4	4.3	3.3	2.5	2.0	1.6
$O\Phi \Pi BC + 5-F-Y + H_2O$	2.0	1.4	1.1	0.85	0.66	0.47
$O\Phi \Pi BC + 5-Cl-Y + H_2O$	1.08	0.91	0.77	0.60	0.48	—
$O\Phi \Pi BC + 6-NH_2-Y + H_2O$	0.93	0.86	0.65	0.48	0.42	0.35

Примечание. Погрешности определения констант устойчивости не превышали 35%.

Реакционные системы	ΔS° , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	$\Delta H^{\circ},$ кДж/моль	∆ <i>G</i> °(298 К), кДж/моль
$O\Phi \Pi BC + 6-MY + H_2O$	-11 ± 2	-34 ± 4	-31 ± 3
$O\Phi \Pi BC + 5-OH-6-MY + H_2O$	-24 ± 3	-39 ± 4	-32 ± 4
$O\Phi \Pi BC + 5-NO_2-6-MY + H_2O$	-8 ± 1	-32 ± 4	-30 ± 4
$O\Phi \Pi BC + 5$ -Br-6-MV + H ₂ O	-21 ± 3	-38 ± 3	-32 ± 4
$O\Phi \Pi BC + 5-F-Y + H_2O$	-45 ± 6	-46 ± 8	-33 ± 4
$O\Phi \Pi BC + 5-Cl-Y + H_2O$	-10 ± 1	-33 ± 4	-30 ± 4
$O\Phi \Pi BC + 6-NH_2-Y + H_2O$	-15 ± 2	-32 ± 4	-28 ± 4

Таблица 2. Термодинамические параметры реакций образования комплексов окисленной фракции поливинилового спирта с производными урацила

При этом в качестве ПФК были использованы как низкомолекулярные (янтарная, фумаровая, 5-аминосалициловая кислоты). так и высокомолекулярные (яблочный пектин и его окисленная фракция, окисленная фракция арабиногалактана) карбоксилсодержащие соединения. На основании анализа большого массива данных авторы обзорной статьи [9] сделали вывод об одинаковом механизме взаимодействия урацила и его производных с полифункциональными кислотами. При этом из всех видов межмолекулярных взаимодействий наибольшее предпочтение, согласно результатам квантово-химических исследований [9, 14], следует отдать взаимодействию фрагмента H-N(1)-C(2)-O(7) молекулы урацила с СООНгруппой полифункциональной кислоты.

Можно ожидать, что в исследуемой нами реакционной системе "ПУ + ОФ ПВС + H_2O " будет также иметь место приведенный механизм взаимодействия. В пользу данного предположения свидетельствует следующий набор данных, полученных при сравнении результатов обзорной [9] и настоящей работ:

 одинаковые спектральные изменения (гипсохромные сдвиги максимумов поглощения и увеличения интенсивностей полос поглощения урацилов), наблюдаемые при введении в водные растворы ПУ как полифункциональных кислот, так и окисленной фракции поливинилового спирта;

2) одинаковый состав (1:1) образующихся комплексных соединений, когда на каждую отдельную СООН-группу карбоксилсодержащего соединения (ПФК или ОФ ПВС) приходится одна молекула ПУ;

 схожие значения изменений энтальпий, наблюдаемых при взаимодействиях производных урацила с полифункциональными кислотами и окисленной фракцией поливинилового спирта в водных растворах;

4) практически одинаковые значения ΔG° для всех комплексных соединений, обсуждаемых в обзорной [9] и настоящей работах (изменения ве-

личин ΔG° находятся в пределах погрешности их определения).

И, наконец, еще одним доводом в пользу единого механизма взаимодействия производных урацила с карбоксилсодержащими соединениями может служить хорошее совпадение зависимостей $\Delta H^{\circ} = f(\Delta S^{\circ})$ в исследуемой нами реакционной системе "ПУ + ОФ ПВС + H₂O" (уравнение (4)) и реакционной системе "ПУ + + ПФК + H₂O" [9].

Таким образом, в настоящей работе показана возможность комплексообразования окисленной фракции поливинилового спирта с производными урацила в водных растворах. Установлен состав комплексных соединений, определены константы и термодинамические параметры комплексообразования. Полученные результаты открывают перспективы для дальнейшего изучения и применения подобных комплексов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20073).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Энциклопедия полимеров. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1974. С. 910–990.
- 2. *Николаев А.Ф., Охрименко Г.И.* Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
- 3. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Т. 2. М.: ООО "Новая Волна", 2002. 608 с.
- 4. Вартанян Р.С. Синтез основных лекарственных средств. М.: Медицинское информационное агентство, 2004. 845 с.
- Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов. Уфа: Гилем, 2013. 176 с.
- Pałasz A. and Cie D. // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 97. P. 582.
- Paramonova M.P., Khandazhinskaya A.L., Seley-Radtke K.L., and Novikov M.S. // Mend. Commun. 2017. V. 27. № 1. P. 85. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.027

- Борисова Н.С. Физико-химические закономерности взаимодействия аминосалициловых кислот и урацилов с полифункциональными кислотами: Дисс. ... канд. хим. наук. Уфа: Башкирский государственный университет, 2015. 157 с.
- 9. Зимин Ю.С., Борисова Н.С., Мустафин А.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 11. С. 1954.
- 10. Зимин Ю.С., Кутлугильдина Г.Г., Мустафин А.Г. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 374. https://doi.org/10.7868/S004445371803038X
- 11. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
- 12. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
- 13. Бек М., Надыпал И. Исследования комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
- Терентьев А.О., Борисова Н.С., Хамитов Э.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 1908. https://doi.org/10.7868/S004445371412036X

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

1164

_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ____ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.169

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА ДОПИРОВАНИЯ МЕДЬЮ И СЕРЕБРОМ КЛАСТЕРА Au₂₀(SR)₁₆ В АКТИВАЦИИ СО И О₂ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ DFT

© 2022 г. П. С. Бандурист^{а,*}, Д. А. Пичугина^а, Н. Е. Кузьменко^а

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

*e-mail: banduristpavel@gmail.com Поступила в редакцию 28.12.2021 г. После доработки 28.12.2021 г. Принята к публикации 01.02.2022 г.

Методом функционала плотности PBE рассчитано строение биметаллических кластеров Cu@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и Ag@Au₁₉(SCH₃)₁₆, представляющих интерес в качестве прекурсора для получения наночастиц контролируемого размера. Показано, что серебро занимает позицию в ядре кластера, а медь может быть расположена как в оболочке, так и в ядре. Моделирование адсорбции O₂ и CO на Cu@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и Ag@Au₁₉(SCH₃)₁₆ показало, что присутствие меди в оболочке кластера способствует активации CO, а в ядре – положительному влиянию на атомы золота скрепочного фрагмента, усиливая активацию CO. Активация O₂ возможна на Cu(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆. Сделан вывод, что Cu@Au₁₉(SCH₃)₁₆ – перспективная каталитическая система для реакций с участием O₂ и CO.

Ключевые слова: кислород, оксид углерода (IV), медь, серебро, метод функционала плотности, синергетический эффект

DOI: 10.31857/S0044453722080040

Биметаллические наночастины металлов находят широкое применение в катализе, электронике и нанотехнологии [1]. При определенном соотношении металлов в частице возникают центры, имеющие специфическое распределение металлов (эффект ансамбля) и/или электронной плотности (зарядовый эффект) [2]. В результате проявления подобных эффектов химические и физические свойства биметаллических наночастиц могут значительно отличаться от монометаллических аналогов, в частности приводить к значительному увеличению каталитической активности [3–7]. В частности, гетерогенные катализаторы, содержащие наночастицы Au-Ag, проявляют большую каталитическую активность в окислении СО, чем монометаллические наночастицы Ад и Аи [3, 4]. Подобный эффект найден для биметаллических катализаторов, содержащих Аи и Си [5]. Известно эффективное применение наночастиц Au—Pd в синтезе H_2O_2 [6, 7].

Разработка синтеза наночастиц золота, стабилизированных тиолатными лигандами, $Au_n(SR)_m$, открыла уникальные возможности для получения гетерогенных катализаторов, характеризующихся узким распределением наночастиц по размеру [8, 9] и их использованию для окисления CO [10, 11]. Структурной особенностью $Au_n(SR)_m$ является наличие оболочки, образованной скрепочными фрагментами $-S(R)-(Au-S(R))_x$ -, которая блокирует активные центры катализатора. Это подтверждает проведенное квантово-химическое моделирование взаимодействия $Au_{20}(SCH_3)_{16}$ с O_2 и CO, согласно которому активации молекул не происходит при сохранении оболочки кластера [12]. Предварительную активацию кластера и частичное удаление оболочки можно осуществить при термическом отжиге на стадии приготовления гетерогенного катализатора [13], что, вероятно, вызовет агломерацию и потерю фиксированного размера частицы.

Альтернативным способом изменения свойств $Au_n(SR)_m$ является введение в состав кластера другого металла. В литературе есть несколько примеров получения биметаллических нанокластеров $M_x@Au_{n-x}(SR)_m$ (M = Cu, Ag) [14–17], но вопросы об их строении, позиции гетероатома и каталитических свойствах являются открытыми. Целью представленной статьи является расчет структуры биметаллических кластеров $M@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ (M = Cu, Ag) и прогноз их реакционной способности по отношению к CO и O₂ методом функционала плотности.



Рис. 1. Структура кластера Au₂₀(SR)₁₆ (а) и схематичное изображение возможных позиций для атомов меди и серебра (б): 1 – центральная позиция в ядре кластера, 2 – на поверхности ядра, 3 – в мономерном фрагменте, 4 и 5 – в разных позициях тримерного фрагмента, 6 – в октамерном кольце.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизация геометрии биметаллических кластеров Cu@Au₁₉(SCH₃)₁₆, Ag@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и их комплексов с O₂ и CO, а также расчет энергии был проведен методом функционала плотности с функционалом PBE [18] с применением полно-электронного скалярно-релятивистского базисного набора [19]. Вклад энергии нулевых колебаний был рассчитан в гармоническом приближении. Расчеты были выполнены в программе Природа [20].

Рассматривались реакции биметаллических кластеров с O₂ и CO:

 $M@Au_{19}(SCH_3)_{16} + O_2 = O_2 M@Au_{19}(SCH_3)_{16}, (1)$ $M@Au_{19}(SCH_2)_{16} + CO =$

$$= CO M@Au_{19}(SCH_3)_{16}.$$
 (2)

На основе полной энергии всех участников реакций (1) и (2) с учетом энергии нулевых колебаний было рассчитано изменение энергии:

$$\Delta E = E(O_2 M@Au_{19}(SCH_3)_{16}) - E(M@Au_{19}(SCH_3)_{16}) - E(O_2),$$

$$\Delta E = E(CO_M@Au_{19}(SCH_3)_{16}) - E(CO_3)_{16} - E(M@Au_{19}(SCH_3)_{16}) - E(CO).$$

Энергии комплексов O₂_M@Au₁₉(SCH₃)₁₆ были рассчитаны в синглетных и триплетных электронных состояниях. Частоты колебаний были определены в гармоническом приближении.

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса" НИЦ "Курчатовский институт", http://ckp.nrc-ki.ru/.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе в Au₂₀(SCH₃)₁₆ были определены неэквивалентные позиции, в которых может находиться медь или серебро. По данным PCA [21] и квантово-химических расчетов [12] кластер образован ядром Au₇, окруженным фрагментами $-S(R)-(Au-S(R))_x$ разного состава: 2 мономерных фрагмента (x = 1), тримерный фрагмент (x = 3) и октамерное кольцо (x = 8) (рис. 1а). Следовательно, можно выделить шесть возможных позиций для гетероатома: в центре ядра (1), на поверхности ядра (2), в мономерном фрагменте (3), две разные позиции в тримерном фрагменте (4) и (5), в циклическом фрагменте (6) (рис. 1б).

Для каждого гетероатома было рассмотрено шесть возможных изомеров M@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и проведена оптимизация геометрии без ограничения симметрии. Можно отметить, что замена атома золота на атом меди или серебра не изменила общего строения кластера (рис. 1а). Энергии изомеров, рассчитанные относительно наиболее стабильного Cu@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и Ag@Au₁₉(SCH₃)₁₆, приведены в табл. 1. Наиболее устойчивая структура Cu@Au₁₉(SCH₃)₁₆ (изомер 3) соответствует расположению меди в коротком мономерном фрагменте. Стоит отметить, что энергии изомеров 3 и 1, 2, 5, 6 мало отличаются. Следовательно, можно предположить, что медь может присутствовать как в ядре, так и занимать позиции во всех скрепочных группах, за исключением позиции 4. Этот вывод согласуется с данными работ, в которых был получен кластер Cu_xAu_{25-x} $(SC_{2}H_{4}Ph)_{18}$ (x = 1-5) с расположением меди в ядре кластера [14], и [Au₁₃Cu₂(PPh₃)₆(SPy)₆]⁺, $[Au_{13}Cu_4(PPh_2Py)_4(SC_6H_4-tert-C_4H_9)_8]^+$ $[Au_{13}Cu_8(SPy)_{12}]^+$, в которых медь входит в состав скрепочных фрагментов [15].

5,10		
Позиция	Cu	Ag
1	6	0
2	7	1
3	0	13
4	18	25
5	5	12
6	5	9

Таблица 1. Относительные энергии изомеров $M@Au_{19}$ (SCH₃)₁₆ (кДж/моль)

Согласно проведенным расчетам структуры $Ag@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ для серебра наиболее выгодно расположение в ядре кластера (позиции 1 и 2). Проведенный ранее расчет структуры кластеров другого состава $[Au_{25 - x}Ag_x(SH)_{18}]^- (x = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12)$ [17] также показал, что серебру наиболее выгодно располагаться на поверхности ядра кластера.

Проведено моделирование взаимодействия CO с кластерами $M@Au_{19}(SCH_3)_{16}$ (M = Cu, Ag), в которых гетероатом расположен в ядре кластера (изомер 1) или в оболочке, находясь в составе мономерного фрагмента (изомер 3). Рассчитанные изменения энергии при образовании комплексов CO_M@Au_{19}(SCH_3)_{16}, расстояния M-CO и гармо-

нические частоты колебаний С-О как критерий активации молекулы, приведены в табл. 2. где также указаны аналогичные значения для монометаллического кластера Au₂₀(SCH₃)₁₆. При расположении меди в оболочке (изомер 3) наблюдается значительная активания СО: изменение энергии составляет -64 кДж/моль. Связывание СО происходит по атому меди при достаточно коротком расстоянии Cu-C в комплексе, 1.82 Å (рис. 2а). При локализации меди внутри кластера, в ядре, связывание СО происходит более слабо. Координация комплексе СО Си(яд-В ро)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ осуществляется по атомам золота в скрепочном фрагменте (рис. 26) с большим расстоянием Au-C, 1.91 Å. Изменение энергии при образовании СО_Си(ядро)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ значительно меньше, чем СО_Си(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆, -21 кДж/моль. Интересно отметить, что присутствие меди в ядре кластера изменяет свойства атомов золота в скрепочном фрагменте: Cu(ядро)Au₁₉(SCH₃)₁₆ лучше активирует CO, чем $Au_{20}(SCH_3)_{16}$, о чем свидетельствуют более низкая частота колебания С-О и более короткое расстояние Au-C в комплексе. Таким образом, для меди найден синергетический эффект в активации СО на биметаллических кластерах: медь напрямую не участвует в активации СО, но оказывает влияние на атомы золота в скрепочном фрагменте, на которых связывается СО. Как следует из табл. 2, для Ag@Au₁₉(SCH₃)₁₆ подобный эффект не характерен. С биметаллическими кла-

Таблица 2. Изменение энергии при взаимодействии биметаллических кластеров $M@Au_{19}(SCH_3)_{16}$, различающиеся расположением M, с O₂ и CO (ΔE , кДж/моль), равновесные расстояния M–C и M–O в комплексах (Å), гармонические частоты колебаний CO и O₂ в комплексах (см⁻¹).

Молекула	Позиция М	М	ΔE	R(M-C)/R(M-O)	$\omega(CO)/\omega(O_2)$
СО	3	Cu	-64	1.82	2051
		Ag	-12	2.68	2059
		Au	-10	2.97	2081
	1	Cu	-21	1.91	2044
		Ag	-10	2.98	2083
		Au	-10	2.97	2081
O ₂	3	Cu	-22	2.08	1256
		Ag	-15	2.81	1371
		Au	-12	3.10	1420
	1	Cu	-12	3.08	1412
		Ag	-12	3.11	1414
		Au	-12	3.10	1420

Примечание. Рассчитанное значение частоты колебания в CO 2130 см $^{-1}$, в O₂ 1458 см $^{-1}$.



Рис. 2. Оптимизированная структура CO_Cu(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и CO_Cu(ядро)@Au₁₉(SCH₃)₁₆.

стерами Ag(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и Ag(ядро)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ CO связывается также слабо, как и с монометаллическим кластером Au₂₀(SCH₃)₁₆.

Далее проведено моделирование взаимодействия O_2 с кластерами M@Au₁₉(SCH₃)₁₆ (M = Cu, Ag), в которых гетероатом расположен в ядре кластера (изомер 1) или в оболочке, находясь в составе мономерного фрагмента (изомер 3) (табл. 2). Если гетероатом находится в ядре кластера, он не оказывает никакого влияния на связывание О2: изменение энергии при образовании комплексов с кислородом составляет -12 для моно- и биметаллических кластеров. Для кластера Cu(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ наблюдается лучшая активация О2, по сравнению с монометаллическим кластером (-22 кДж/моль) (рис. 2в). Следовательно, присутствие меди в оболочке кластера будет способствовать активации О2 и как следствие, лучшему окислению СО.

Таким образом перспективной системой для активации СО и О₂ является биметаллическая система Cu@Au₁₉(SCH₃)₁₆. За счет расположения меди в оболочке кластера она непосредственно участвует как в активации СО, так и в активации О2, создавая структурный эффект, характерный для некоторых биметаллических частиц. Имеется электронный эффект И мели в Си(ялро)@Au₁₉(SCH₃)₁₆ и Cu(оболочка)@Au₁₉(SCH₃)₁₆: рассчитанные значения разницы в энергии высшей свободной и низшей занятой молекулярной орбитали кластеров (172 и 153 кДж/моль) существенно меньше. чем для монометаллического кластера (184 кДж/моль). Уменьшение разницы приводит к увеличению реакционной способности биметаллического кластера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Loza K., Heggen M., Epple M. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. P. 1909260. https://doi.org/10.1002/adfm.201909260
- Liu P, Nørskov J.K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 3814. https://doi.org/10.1039/B103525H
- Haeck J., Veldeman N., Claes P. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 2103. https://doi.org/10.1021/jp111257s
- Kotolevich Y., Pakrieva E., Kolobova E. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 799. https://doi.org/10.3390/catal11070799
- Austin N., Mpourmpakis G. // J. Phys. Chem. C. 2014.
 V. 118. P. 18521. https://doi.org/10.1021/jp504015a
- Beletskaya A.V., Pichugina D.A., Shestakov A.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 6817. https://doi.org/10.1021/jp4040437
- Li G., Edwards J., Carley A.F. et al. // Catal. Today. 2007. V. 122. P. 361. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.019
- Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 1114. Pichugina D.A., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. 1114. https://doi.org/10.1070/RCR4493
- 9. Kilmartin J., Sarip R., Grau-Crespo R. et al. // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 957. https://doi.org/10.1021/cs2006263
- Kumar B., Kawawaki T., Shimizu N. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 9969. https://doi.org/10.1039/D0NR00702A
- Nie X., Zeng C., Ma X. et al. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 5912. https://doi.org/10.1039/C3NR00970J
- Pichugina D.A., Nikitina N.A., Kuzmenko N.E. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 3080. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10286
- Sudheeshkumar V., Sulaiman K.O., Scott R.W.J. // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. P. 55. https://doi.org/10.1039/C9NA00549H

- 14. Negishi Y., Munakata K., Ohgake W. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. P. 2209. https://doi.org/10.1021/jz300892w
- Yang H., Wang Y., Lei J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 9568. https://doi.org/10.1021/ja402249s
- Negishi Y., Iwai T., Ide M. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 4713. https://doi.org/10.1039/C0CC01021A
- 17. *Guidez E.B., Mäkinen V., Häkkinen H. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 20617. https://doi.org/10.1021/jp306885u
- Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982. https://doi.org/10.1063/1.472933
- Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046
- 20. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. химическая. 2005. № 3. С. 804. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. // Russ. Chem. Bull. 2005. Month 3. P. 820.
- Zeng C., Liu C., Chen Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 11922. https://doi.org/10.1021/ja506802n

__ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ____ И НАНОМАТЕРИАЛОВ _____

УДК 541.12

КЛАСТЕРНАЯ АДСОРБЦИЯ L-ГИСТИДИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2022 г. Д. Т. Ле^{а,*}, Е. В. Бутырская^{а,**}, Т. В. Елисеева^а

^аВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия *e-mail: ledinhtuan@hpu2.edu.vn **e-mail: bev5105@yandex.ru Поступила в редакцию 15.11.2021 г. После доработки 21.12.2021 г. Принята к публикации 21.01.2022 г.

Получены изотермы адсорбции L-гистидина на углеродных нанотрубках из водных растворов при температурах 25, 35, 45, 55, 65 и 80°С. Выполнена интерпретация изотерм на основе модели кластерной адсорбции и анализа зависимости силы сорбционной связи нанотрубка-аминокислота от температуры. Для всех температур получены уравнения изотерм адсорбции. Результаты расчетов указывают на то, что L-гистидин фиксируется на поверхности нанотрубки в форме мономеров и различных кластеров. Исследовано изменение равновесных характеристик адсорбции при повышении температуры. Полученные значения коэффициентов равновесия использованы для вычисления кажущейся энтальпии адсорбции L-гистидина (ΔH^*) нанотрубками по уравнению Вант-Гоффа.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, L-гистидин, адсорбция, температурная зависимость изотерм адсорбции

DOI: 10.31857/S004445372208012X

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для различных нанотехнологических приложений вследствие своих уникальных механических, электронных, отптических и др. свойств [1-3]. Они широко используются в материаловедении, биомедицине и наноэлектронике [4, 5]. В биомедицине основные направления исследований состоят в разработке средств адресной доставки лекарств, создании биосенсорных устройств, материалов для тканевой инженерии, средств визуализации биоструктур, развитии методов иммобилизации биомолекул на нанотрубках и др. [6]. Для направленного применения УНТ в биомедицине и молекулярной биологии необходимо понимание природы взаимодействия биологических молекул с УНТ. Аминокислоты (АК) являются структурными единицами многих биомолекул и участвуют во многих биохимических процессах, проходящих в организмах. Вследствие этого анализ взаимодействий УНТ и АК представляется первым шагом в понимании влияния нанотрубок на биосистемы. Такой анализ в настоящее время проводится методами квантовой химии, молекулярной динамики и физико-химическими методами. Эти подходы позволяют количественно оценить энергию адсорбции, изучить структурные изменения сорбента и сорбата при адсорбции, показать увеличение диспергируемости нанотрубок при адсорбции ими аминокислот [7–16]. Для ароматических АК важную роль в механизме адсорбции на закрытых нефункционализированных УНТ играют π - π -взаимодействия и силы Ван-дер-Ваальса [16, 17]. Несмотря на значительное число исследований систем УНТ—аминокислота, в литературе практически не представлены работы, в которых изучено влияние температуры на адсорбцию аминокислот нанотрубками.

Целью работы являлось получение изотерм адсорбции L-гистидина на углеродных нанотрубках для различных температур и их интерпретация в рамках модели кластерной адсторбции, предложенной в нашей работе [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Построение изотерм. В качестве наносорбента применялись одностенные углеродные нанотрубки марки MKN-SWCNT-S1, в качестве сорбтива – L-гистидин (р $K_{\text{СООН}} = 1.7$, р $K_{\text{NH}_2} = 9.09$, р $K_{\text{R}} = 6.04$ при 25°C). Некоторые характеристики использованных материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

Материал	Производитель	ω, %	<i>d</i> , нм	<i>l</i> , мкм
УНТ	mkNANO (Канада)	90	1-2	0.5-2
L-гистидин	Sigma Aldrich	99	—	-

Обозначения: ω – чистота, d – диаметр, l – длина.

Во время эксперимента значения pH раствора находились в диапазоне от 7.5 до 8.5, соответствующих цвиттер-ионной форме аминокислоты. Определение аминокислоты в водном растворе проведено спектрофотометорически с использованием спектрофотометра Shimadzu-1800.

Кинетическими исследованиями выявлено, что время достижения равновесия в системе аминокислота—нанотрубки—вода составляет 21 ч.

Для определения адсорбционной способности углеродных нанотрубок к L-гистидину использован метод переменных концентраций. Водные суспензии, содержащие 0.01 г УНТ и различные концентрации аминокислоты, диспергировали в течение 3 мин с применением ультразвуковой установки МЭФ91. Затем суспензии помещали в шейкер-инкубатор ES-20 и перемешивали при температуре 25 (35, 45, 55, 65 и 80°С) в течение времени, предварительно выявленного кинетическими исследованиями, до установления равновесия. Полученные равновесные суспензии центрифугировали, определяли концентрацию аминокислоты в супернатанте и количество сорбированной аминокислоты. Результаты представлены в виде изотерм адсорбции.

Модель кластерной адсорбции. Модель кластерной адсорбции, использованная в настоящей работе для интерпретации изотерм, получена в нашей работе [18]. Модель описывает адсорбцию, состоящую в формировании на поверхности сорбента S кластеров сорбата различных размерностей из мономерных молекул сорбтива A в соответствии с уравнением:

$$\begin{cases} S + A = SA, \\ S + 2A = SA_2, \\ \dots \\ S + nA = SA_n. \end{cases}$$
(1)

Аналитическое выражение изотермы адсорбции получено из выражений коэффициентов равновесия K_i процессов (1)

$$K_{i} = \frac{[SA_{i}]}{[S][A]^{i}} = \frac{\theta_{i}}{\left(1 - \sum_{i=1}^{n} \theta_{i}\right)C_{e}^{i}}, \quad (i = 1, 2, \dots n), \quad (2)$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

где θ_i — доля поверхности, занимаемая кластерами из *i*-молекул (называемыми ниже *i*-кластерами);

$$\sum_{i=1}^{n} \theta_{i}$$
 – доля занятой поверхности;
1 – $\sum_{i=1}^{n} \theta_{i}$ – доля свободной поверхности;

n — максимальная размерность сорбированных кластеров;

C_e – равновесная концентрация сорбтива в растворе.

Для вывода уравнения изотермы число молекул во всех кластерах из *i*-молекул выражено через долю занятой поверхности θ_i и максимальное число посадочных площадок для сорбции одной молекулы, затем доля занятой поверхности выражена из (2) через коэффициенты равновесия K_i и C_e . Такой подход приводит к уравнению изотермы адсорбции в виде [18]:

$$q = q_m \times \frac{K_1 C_e + \frac{2}{m_2} K_2 C_e^2 + \ldots + \frac{i}{m_i} K_i C_e^i + \ldots + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \ldots + K_i C_e^i + \ldots + K_n C_e^n},$$
(3)

где q — величина адсорбции, q_m — емкость монослоя, моль/г; i(n) — текущая (максимальная) размерность сорбированных кластеров; m_i — число мономеров сорбата первого (нижнего) слоя кластера из *i*-молекул.

Параметрами уравнения изотермы (3) являются коэффициенты равновесия K_i процессов адсорбции (1), емкость монослоя q_m и структурные характеристики *i* и m_i кластеров сорбата. А именно, степень, в которую возводится концентрация, означает число молекул, входящих в кластер сор-

бата, а коэффициент i/m_i перед $K_i C_e^i$ равен отношению числа молекул в кластере из *i* молекул к числу молекул в его первом слое.

Частными случаями данного уравнения являются модели Ленгмюра и БЭТ [18].

Адсорбция L-гистидина на УНТ осуществляется посредством π - π -взаимодействий между имидазольным кольцом аминокислоты и УНТ, а также сил Ван-дер-Ваальса [16]. π - π -Взаимодействия УНТ—гистидин являются более сильными по сравнению со стэкинговым взаимодействием между имидазольными кольцами аминокислоты. Это обусловлено существенно большим числом π -электронов в УНТ по сравнению с гистидином. Внутрь УНТ-молекулы аминокислоты не проникают, поскольку использованные нанотрубки имеют закрытые концы, а размеры дефектов недо-



Рис. 1. Изотермы адсорбции L-гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 при температурах 25, 35, 45, 55, 65 и 80°С.

статочны для проникновения молекул сорбата внутрь, поэтому вся адсорбция осуществляется на внешней боковой поверхности нанотрубок [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая характерстика изотерм адсорбции. На рис. 1 представлены полученные изотермы адсорбции L-гистидина из водных растворов на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1 (Канада) при разных температурах. Для температур 25, 35, 45°C изотермы имеют два плато и относятся к IV типу, а для темпетатур 55, 65 и 80° имеют вид сигмоиды и относятся к V типу по классификации ИЮПАК.

Угол наклона начального участка изотерм с ростом температуры уменьшается, что свидетельствует об экзотермичности процесса. Согласно принципу Ле Шателье равновесие при изменении условий смещается в сторону, противодействующую произведённому изменению. В данном случае это означает смещение равновесия в сторону исходных веществ, приводящее к увеличению десорбции и снижению величины адсорбции с ростом температуры, что и наблюдается экспериментально. При увеличении концентрации все изотермы имеют перегиб.

Анализ экспериментальных изотерм приводит к выводу, что варьированием только температуры эксперимента можно добиться значительной десорбции аналита. Технические характеристики шейкер-инкубатора, использованного в эксперименте для фиксации температуры, не позволяют провести исследование при температурах, лежащих вне интервала от 25 до 80°С. На рис. 2 представлена зависимость величины максимальной адсорбции (соответствует C_e вблизи 0.045M, рис. 1) от температуры, полученная из экспериментальных изотерм.

Из рис. 2 следует, что величина максимальной адсорбции линейно снижается с ростом температуры. Уравнение регрессии имеет вид

$$q_{\max}(T) = -0.1886 \times 10^{-3}T + 0.0744,$$

$$R^{2} = 0.991.$$
(4)

Экстраполяцией графика, рис. 2, можно получить, что при $T = 121^{\circ}$ С гипотетически возможна 100% десорбция аминокислоты во внешний раствор. Однако эта температура превышает темпе-



Рис. 2. Зависимость величины максимальной адсорбции от температуры.

Таблица 2. Параметры уравнения изотермы для температур 35, 45, 55, 65 и 80°С

Т	<i>q_m</i> , моль/г	<i>K</i> ₁ , (моль/дм ³) ⁻¹	$K_n \times 10^{-11}$	п	<i>R</i> ²
35	0.0162	32.68	54.00	8	0.996
45	0.0145	23.20	1.23	7	0.996
55	0.0125	17.16	1.66	7	0.998
65	0.0103	13.23	2.36	7	0.999
80	0.0084	9.38	2.67	7	0.999

Примечание. Размерность K_n соответствует условию, что величина $K_n C_e^n$ является безразмерной.

ратуру кипения водного раствора. Тем не менее, отметим, что значительная зависимость величины адсорбции гистидина от температуры позволяет использовать ее для регенерации УНТ.

Интерпретация изотерм в рамках модели кластерной адсорбции. Для интерпретации изотерм были определены параметры уравнения изотермы (3) из условия наилучшего согласия теоретической изотермы (3) с экспериментом (рис. 1). Расчет показал, что для $T = 25^{\circ}$ С уравнение изотермы имеет вид:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{13}{12} K_n C_e^{13}}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^{13}},$$
(5)

где
$$q_m = 1.70 \times 10^{-2}$$
моль/г; $K_1 = 49.29 (моль/дм^3)^{-1}$;
 $K_{13} = 5.03 \times 10^{20} (моль/дм^3)^{-13}$, $R^2 = 0.996$.

Для T = 35, 45, 55, 65 и 80° С уравнения, наилучшим образом описывающие экспериментальные изотермы, имеют вид:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n}.$$
 (6)

Параметры уравнения изотермы (6) для различных температур приведены в табл. 2.

На рис. 3 экспериментальные изотермы представлены точками, а графики теоретических изотерм (5) и (6) – сплошной кривой.

Полученные данные свидетельствуют о хорошем согласовании модели кластерной адсорбции с экспериментом. Отметим также, что в литературе не достаточно представлены уравнения изотерм адсорбции IV и V типа по классификации ИЮПАК, в которые входят параметры с ясным физическим смыслом (коэффициенты равновесия процессов адсорбции, емкость монослоя, структурные характеристики сорбированных кластеров как в представляемой модели). Использованная модель позволяет интерпретировать изотермы адсорбции такой формы и находить данные параметры.

Из анализа параметров уравнений изотерм (5), (6) можно сделать следующие выводы:

1. Величина емкости монослоя и коэффициент равновесия K_1 , характеризующий адсорбцию мономеров аминокислоты, уменьшаются при увеличении температуры. Это обусловлено разрушением при больших температурах наиболее слабых



Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая изотермы адсорбции L-гистидина при разных температурах на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

взаимодействий сорбент—сорбат и усилением процесса десорбции с ростом температуры. Этот факт также объясняет изменение формы изотермы от выпуклой при T = 25, 35 и 45°C к вогнутой при 55, 65 и 80°C относительно оси X.

2. Степень, в которую возводится C_e в уравнениях изотерм (5) и (6), означает число молекул в сорбированном кластере. Следовательно, при низких концентрациях имеет место адсорбция только мономеров сорбата (в (5) и (6) входит C_e), а при высоких на поверхности формируются кластеры сорбата из 7, 8 и 13 молекул (в (5) и (6) вхо-

дит C_e^n , n = 7, 8, 13).

Адсорбция в форме мономеров осуществляется на более реакционноспособных участках нанотрубок, каковыми являются трубки меньшего диаметра, концы, деффекты и изгибы нанотрубок [19-23]. На менее реакционноспособных участках (внешняя боковая поверхность трубок большего диаметра) аминокислота устойчиво закрепляется только в форме кластеров. Это обусловлено меньшей величиной энергии адсорбции АК на таких участках по сравнению с энергией водородной связи, удерживающей аминокислоту в растворе [16]. В связи с этим прочная фиксация одной молекулы на менее реакционноспособных участках наносорбента отсутствует, что количественно показано в [16] методами квантовой химии. Понижение энергии системы при адсорбции, обусловленное сорбат-сорбатными связями дополнительно к взаимодействиям сорбент-сорбат, при формировании на поверхности кластера приводит к его устойчивому закреплению.

Расчет кажущейся энтальпии адсорбции по уравнению Вант-Гоффа. Полученные значения коэффициентов сорбционного равновесия K_1 , характеризующие адсорбцию мономеров на УНТ при различных температурах, использованы для расчета кажущейся энтальпии сорбции гистидина (ΔH^*) нанотрубками по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta H^* = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_1^{T_2}}{K_1^{T_1}}.$$

результаты расчета ΔH^* представлены в табл. 3.

Величины ΔH^* убывают с ростом температуры, что обусловлено экзотермичностью процесса адсорбции гистидина.

Таким образом, экспериментально установлено, что величина адсорбции L-гистидина на углеродных нанотрубках снижается с увеличением температуры. Данный факт объяснен ослаблением адсорбционной связи между наносорбентом и аминокислотой при нагревании, приводящим к увеличению десорбции с ростом *T*. На основе модели кластерной адсорбции получены уравнения изотерм адсорбции для всех температур и определены их параметры. В уравнения изотерм равно-

Таблица 3. Кажущиеся энтальпии адсорбции гистидина (ΔH^*) нанотрубками

<i>T</i> , °C	25	35	45	55	65
$-\Delta H^*$, кДж/моль	31.36	27.90	26.15	23.97	22.74

весная концентрации входит как C_e^n (n = 1, 7, 8 и 13). Поскольку п означает число молекул в сорбированных кластерах, сделан вывод, что L-гистидин фиксируется на поверхности нанотрубки в форме мономеров и кластеров из 7, 8 и 13 молекул. Расчет показал. что величина емкости монослоя и коэффициент равновесия K_1 , характеризующий адсорбцию мономеров аминокислоты, уменьшаются при увеличении температуры. что также объяснено разрушением связей сорбентсорбат с ростом Т. По уравнению Вант-Гоффа рассчитаны значения кажущейся энтальпии сорбции гистидина (*ΔН**) нанотрубками. Выявлено уменьшение значений ΔH^* с ростом температуры, что обусловлено экзотермичностью процесса алсорбции гистилина.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 1. С. 27. https://doi.org/10.1070/RC2013v082n01ABEH004227
- Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G. et al. // Nature. 1996. V. 384. P. 147. https://doi.org/10.1038/384147a0
- 3. Zhai P., Isaacs J.A., Eckelman M.J. // Appl. Energy. 2016. V. 173. P. 624. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.001
- 4. Bianco A., Kostarelos K., Partidos C.D. et al. // Chem. Commun. 2005. P. 571. https://doi.org/10.1039/b410943k
- Kumar S., Rani R., Dilbaghi N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 158. https://doi.org/10.1039/c6cs00517a
- Zhuang L., Chen K., Corrine D. et al. // Cancer. Res. 2008. V. 68. P. 6652. https://doi.org/. https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-08-1468
- Leon A.D., Jalbout A.F., Basiuk V.A. // Chem Phys Lett. 2008. V. 457. P. 185. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.079
- Vardanega D., Picaud F. // J. of Biotechnology. 2009. V. 144. P. 96. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.08.016
- Ganji M.D. // Diamond & Related Materials. 2009.
 V. 18. № 4. P. 662. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.021

- 10. *Roman T., Dino W.A., Nakanishi H., Kasai H. //* Eur. Phys. J. D.2006. V. 38. № 1. P. 117. https://doi.org/10.1140/epjd/e2006-00043-1
- 11. *Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Запрягаев С.А. //* Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 2. С. 233. https://doi.org/10.15372/JSC20170201
- 12. Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A. et al. // J.of Physical Chemistry C. 2017. V. 121. № 37. P. 20524. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06849
- Бутырская Е.В., Белякова Н.В., Нечаева Л.С. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 527. https://doi.org/10.7868/S0044453717030062
- Butyrskaya E.V., Nechaeva L.S., Zapryagaev S.A. // Computational and Theoretical Chemistry. 2016. V. 1090. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.05.012
- 15. Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Запрягаев С.А. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. С. 1208.
- 16. Ле Д.Т., Бутырская Е.В., Елисеева Т.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11. С. 1. https://doi.org/10.31857/S004445372111011X

- 17. *Lingyu P., Quanrun L., Yongdan L.* // J. Phys. Chem. C.2012. V. 116. № 2. P. 1724. https://doi.org/10.1021/jp2085318
- Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A. // Carbon. 2019. V. 143. P. 276. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.086
- 19. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027. https://doi.org/10.1070/RC2010v079n11ABEH004114
- 20. Seongjun P., Deepak S., Kyeongjae C. // Nano Letters. 2003. V. 3. № 9. P. 1273. https://doi.org/10.1021/nl0342747
- 21. *Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. Letters. 2001. V. 87. № 11. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.116802
- Schaefer D.W., Justice R.S. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501. https://doi.org/10.1021/ma070356w
- 23. *Раков Э.Г.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 6. С. 538. https://doi.org/10.1070/RC2013v082n06ABEH004340

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726

СОРБЦИЯ НИКОТИНОВОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ Ni(II)-СОДЕРЖАЩИМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ КУ-2-8

© 2022 г. Г. Н. Альтшулер^{*a*,*}, В. Н. Некрасов^{*a*}, О. Г. Альтшулер^{*a*,*b*}

^аФедеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово, Россия ^bКемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

> *e-mail: altshulerh@gmail.com Поступила в редакцию 14.12.2021 г. После доработки 14.12.2021 г. Принята к публикации 10.01.2022 г.

Исследовано равновесное распределение компонентов между сульфокатионитом KУ-2-8 и водными растворами, содержащими никотиновую или изоникотиновую кислоты и катионы Ni(II). Показано, что экспериментальные данные о концентрациях противоионов в ионите согласуются с результатами расчетов по системе уравнений для коэффициентов селективности бинарных ионных обменов. Установлено, что большие коэффициенты распределения позволяют концентрировать пиридинкарбоновые кислоты и катионы Ni(II) в сульфокатионите KУ-2-8.

Ключевые слова: сульфокатионит КУ-2-8, катионы Ni(II), пиридинкарбоновые кислоты, сорбция **DOI:** 10.31857/S0044453722080027

Пиридинкарбоновые кислоты — объект пристального внимания исследователей. Изучены [1, 2] комплексы катионов Fe(III), Ag(I), Cu(II), Cu(I), Cd(II), Ni(II), с никотиновой кислотой в водных растворах. Нами выполнена инкапсуляция никотиновой кислоты в наноконтейнеры на матрицах ионообменных полимеров [3]. Показана возможность получения биологически активных препаратов на основе никотиновой кислоты и катионов Fe³⁺, иммобилизованных в сульфокатионите KУ-2 [4].

Цель данной работы — исследовать равновесное распределение компонентов между сульфокатионитом КУ-2-8 и водными растворами, содержащими никотиновую или изоникотиновую кислоты и катионы никеля.

Сильнокислотный катионит КУ-2-8 — сульфированный сополимер стирола с 8% дивинилбензола, содержит SO₃H-группы, имеет полную ионообменную емкость — 5.0 мэкв на 1 г H-формы сухого полимера. Никотиновая кислота соответствовала требованиям Международной фармакопеи [5], содержала не менее 99.0% основного вещества. Изоникотиновая кислота содержала 99.0% 4-пиридинкарбоновой кислоты. Растворы электролитов готовили из Ni(NO₃)₂, HNO₃, Na-NO₃ — квалификации "х.ч."; Ni²⁺-форму катионита КУ-2-8 получали, пропуская 0.1 М раствор нитрата никеля через ионообменные вертикальные колонки, заполненные катионитом в H⁺- форме, контролируя концентрацию катионов Ni²⁺ на входе и выходе из колонки.

распределение Равновесное компонентов между водными растворами пиридинкарбоновых кислот, нитрата никеля, HNO3 и сульфокатионитом КУ-2-8 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Через ионообменную колонку, заполненную Ni²⁺-формой полимера, пропускали водные растворы до совпадения составов исходного раствора и фильтрата. При исследовании равновесий с участием никотиновой кислоты концентрация никотиновой кислоты в растворе составляла 0.01 моль/л, нитрата никеля - от 1×10^{-8} до 5 × 10⁻⁴ моль/л. При исследовании равновесий с участием изоникотиновой кислоты концентрация изоникотиновой кислоты в растворе составляла 0.02 моль/л, нитрата никеля (II) - 2×10^{-6} моль/л. Значение pH растворов в интервале 1.7-3.7 поддерживали добавлением HNO₃. После достижения равновесия проводили десорбцию никотиновой или изоникотиновой кислоты дистиллированной водой. Затем выполняли десорбцию ионов никеля 0.1 М раствором NaNO₃.

Концентрацию никотиновой или изоникотиновой кислоты в растворах определяли с помощью спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 262.7$ нм и рН 6.86. Суммарную концентрацию никеля ($\sum C_{\text{Ni}}$) в растворе определяли трилонометрическим титрованием. Концентрацию компонентов в полимере (\overline{C}_i) и динамическую обменную ем-



Рис. 1. Зависимости концентрации индивидуальных компонентов (C_i) от pH водных растворов, содержащих: (а) 0.01 моль/л никотиновой кислоты и 0.0005 моль/л Ni(NO₃)₂; (б) 0.02 моль/л изоникотиновой кислоты и 2 × 10⁻⁶ моль/л Ni(NO₃)₂; H⁺ (*I*), [H₂L]⁺ (*2*), HL (*3*), L⁻ (*4*), Ni²⁺ (*5*), [NiL]⁺ (*6*).

кость (*E*) рассчитывали в молях на литр собственного объема фазы набухшего ионита.

Концентрации пиридинкарбоновых кислот и катионов Ni²⁺ в полимерной фазе во много раз превышают их концентрации в равновесных водных растворах. Коэффициенты распределения находятся в интервалах: для никотиновой и изоникотиновой кислот от 7 до 60, для никеля –до 10⁷. Рассмотрим причины возникновения высоких коэффициентов распределения.

В водном растворе нитрата никеля пиридинкарбоновые кислоты могут находиться в виде молекул HL, катионов $[H_2L]^+$ и анионов (L^-) , образуют с катионами Ni²⁺ комплексы $[NiL]^+$ [1]. Составы водных растворов, рассчитанные по программе HySS 2009 [6], приведены на рис. 1. Из рис. 1а видно, что концентрация катионной формы никотиновой кислоты равна концентрации ее нейтральной формы при pH 2. Расчетная концентрация комплексов [NiL]⁺ в растворе при pH 3– 3.5 составляет около 0.0001 моль/л. Из рис. 16 видно, что образование катионной формы изоникотиновой кислоты сдвинуто в более кислую область. Концентрация комплексов [NiL]⁺ в растворе во всем интервале pH стремится к нулю.

В гетерогенных системах, включающих сульфокатионит и водный раствор, могут протекать химические реакции:

$$L^- + H^+ \to HL, \tag{1}$$

$$\mathrm{HL} + \mathrm{H}^{+} \to [\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}]^{+}, \qquad (2)$$

$$\mathrm{HL} + \mathrm{Ni}^{2+} \rightarrow \mathrm{[NiL]}^{+} + \mathrm{H}^{+} \tag{3}$$

и процессы ионного обмена:

$$H^{+} + [H_2L]^{+} \to H^{+} + [H_2L]^{+},$$
 (4)

$$2H^{+} + Ni^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + 2H^{+},$$
 (5)

$$H^{+} + [NiL]^{+} \to H^{+} + [NiL]^{+}.$$
 (6)

Здесь и далее черта означает принадлежность к полимерной фазе. Значения констант равновесий приведены в табл 1.

Рассмотрим состав фазы ионита. Предположим, что в ионном обмене при 1.5 < pH < 4 участвуют четыре конкурирующих катиона: Ni²⁺, [H₂L]⁺, H⁺, [NiL]⁺. Для расчета равновесного состава фазы полимера воспользуемся системой уравнений:

$$\begin{cases} \overline{C}_{[\text{H}_{2}\text{L}]^{+}} = k_{\text{H}_{2}\text{L}/\text{H}} \frac{C_{[\text{H}_{2}\text{L}]^{+}}}{C_{\text{H}^{+}}}, \\ \frac{\overline{C}_{\text{N}^{2^{+}}}}{(\overline{C}_{\text{H}^{+}})^{2}} = k_{\text{N}i/\text{H}} \frac{C_{\text{N}^{2^{+}}}}{(C_{\text{H}^{+}})^{2}}, \\ \frac{\overline{C}_{[\text{N}i\text{L}]^{+}}}{\overline{C}_{\text{H}^{+}}} = k_{\text{N}i\text{L}/\text{H}} \frac{C_{[\text{N}i\text{L}]^{+}}}{C_{\text{H}^{+}}}, \\ \overline{C}_{[\text{H}_{2}\text{L}]^{+}} + 2\overline{C}_{\text{N}^{2^{+}}} + \overline{C}_{[\text{N}i\text{L}]^{+}} + \overline{C}_{\text{H}^{+}} = E. \end{cases}$$

$$(7)$$

Здесь $k_{\text{H}_2\text{L/H}}, k_{\text{Ni/H}}, k_{\text{NiL/H}}$ – коэффициенты селективности ионных обменов (табл. 1).

На рис. 2 приведены расчетные зависимости концентрации катионов $[H_2L]^+$, Ni²⁺, H⁺ в полимере от логарифма суммарной концентрации никеля(II) (lg ΣC_{Ni}) в равновесном растворе, содержащем никотиновую кислоту, при значениях $k_{H_2L/H}$, равных 2.0, 3.5, 5.0, и экспериментальные данные. Видно (рис. 2), что экспериментальные

данные о концентрациях всех катионов в ионите (противоионов) в пределах ошибок измерений попадают в интервалы расчетных составов. При этом экспериментальные данные соответствуют тенденции уменьшения селективности сульфокатионита КУ-2-8 к катионам протонированной никотиновой кислоты с увеличением ее содержания в катионите. Действительно, при концентрации органического катиона $\bar{C}_{[H_2L]^+} < 0.4$ моль/л экспериментальные данные практически равны расчетным величинам при $k_{\rm H,L/H} = 5.0$ (рис. 2, кривая 1). В интервале $0.4 < \overline{C}_{[H_2,L]^+} < 0.6$ моль/л экспериментальные значения смещаются к теоретической кривой (рис. 2, кривая 3), соответствующей $k_{\text{H}_{2}\text{L/H}} = 2$. На рис. 2 концентрации катионов [NiL]⁺ в полимере не приведены, так как интервал расчетных значений $\overline{C}_{[NiL]^+}$ (0–0.02 моль/л) меньше экспериментальных ошибок определения этой величины.

На рис. 3 приведены зависимости концентрации катионов $[H_2L]^+$, Ni²⁺ в полимере от pH равновесного раствора, содержащего изоникотиновую кислоту, при значениях $k_{\rm H,L/H}$, равных 1.5, 2.5, 3.5. Зависимости $\bar{C}_{_{\rm IH,LI^{+}}}$ (pH) имеют максимум при рН 1.7-1.9, обусловленный изменениями концентраций протонов и катионов изоникотиновой кислоты в равновесном растворе (рис. 16, кривые 1 и 2). Экспериментальные данные о концентрации протонированной изоникотиновой кислоты в пределах ошибок измерений попадают в интервал расчетных составов. Сохраняется тенденция уменьшения селективности сульфокатионита КУ-2-8 к катионам пиридинкарбоновой кислоты с увеличением ее содержания в катионите. Концентрация катионов никеля в полимере увеличивается с ростом рН раствора. Практически эквивалентное количество изоникотиновой кислоты и катионов Ni²⁺ в полимере можно получить при рН равновесного раствора, равном 1.8.

Таким образом, в многокомпонентных гетерофазных системах, состоящих из сульфокатионита КУ-2-8 и водных растворов никотиновой или изоникотиновой кислот и нитрата никеля(II), действительно протекают равновесные реакции (1)–(6). Следовательно, по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования катионов $[H_2L]^+$, $[NiL]^+$ можно провести предрасчет равновесных ионных составов раствора и сульфокатионита KУ-2-8.

Большие коэффициенты распределения позволяют концентрировать пиридинкарбоновые кислоты и катионы Ni(II) в сульфокатионите KУ-2-8. Вероятно, сульфокатионит KУ-2-8 можно использовать в качестве контейнера для лекарственных препаратов на основе пиридинкарбо-

Таблица 1. Константы равновесия реакций комплексообразования и ионного обмена с участием никотиновой и изоникотиновой кислот, протонов и никеля (II)

Равно- весие	Никотиновая кислота	Изоникотиновая кислота
(1)	lg $K_1 = 4.72$ [7]	lg $K_1 = 4.89$ [8]
(2)	lg $K_2 = 1.99$ [7]	$\lg K_2 = 1.7$ [8]
(3)	lg $K_3 = 2.7$ [7]	
(4)	$K_4 = k_{\rm H}^{\rm LH_2} = 3.5^* [9]$	$K_4 = k_{\rm H}^{\rm LH_2} = 2.5^{**} [9]$
(5)	<i>K</i> ₅ = <i>k</i> _H ^{Ni} = 9.58 по данным [10]	<i>K</i> ₅ = <i>k</i> _H ^{Ni} = 9.58 по данным [10]

* Значение константы равновесия (4) для никотиновой кислоты зависит от противоионного состава ионита и находится в интервале от 2 до 5 [9].

** По данным [9], значение константы равновесия (4) для изоникотиновой кислоты зависит от противоионного состава ионита и находится в интервале от 1.5 до 3.5.

новых кислот и катионов Ni(II), а также для извлечения индивидуальных компонентов из их водных растворов.



Рис. 2. Зависимости концентрации катионов никотиновой кислоты $[H_2L]^+$, Ni²⁺, H⁺ в полимере от суммарной концентрации никеля(II) в равновесном растворе. Линии – расчет концентрации катионов $[H_2L]^+$ по системе уравнений (7) при $k_{H_2L/H} = 5.0$ (*1*), 3.5 (*2*) и 2.0 (*3*); расчет концентрации Ni²⁺ при $k_{H_2L/H} = 3.5$ (*4*); расчет концентрации H⁺ при $k_{H_2L/H} = 3.5$ (*5*). Маркеры – эксперимент.



Рис. 3. Зависимости концентрации катионов изоникотиновой кислоты $[H_2L]^+$ и Ni²⁺в полимере от pH равновесного раствора. Линии – расчет концентрации катионов $[H_2L]^+$ по системе уравнений (7) при $k_{H_2L/H} = 3.5$ (*1*), 2.5 (*2*) и 1.5 (*3*); маркеры – эксперимент.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 121031500194-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Rajhi A.Y., Ju Y.-H., Angkawijaya A.E. et al.* // J. Sol. Chem. 2013. V. 42. № 12. P. 2409. https://doi.org/10.1007/s10953-013-0116-5
- 2. *Rahim A., Hussain S., Farooqui M.* // Int. J. Chem. Sci. 2014. V. 12. № 4. P. 1299.
- 3. *Altshuler H., Ostapova E., Altshuler O. et al.* //ADMET and DMPK. 2019. V. 7. № 1. P. 76. https://doi.org/10.5599/admet.626
- 4. Альтиулер Г.Н., Остапова Е.В., Альтиулер О.Г. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1194. https://doi.org/10.1134/S0036024421080045
- 5. *The International Pharmacopoeia*, Fifth Edition. http://apps.who.int/phint/en/p/docf.
- 6. HySS 2009. Hyperquad Simulation and Speciation, Protonic Software, Leeds (UK), Universita di Firenze, Firenze (Italy), 2009. http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm.
- IUPAC Stability Constants Database. http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm.
- 8. Альтиулер Г.Н., Альтиулер О.Г., Исмагилов З.Р. Нанореакторный синтез пиридинкарбоновых кислот: RU 2014621264 // Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем. 2014. № 10. С. 96.
- 9. Остапова Е.В., Лырщиков С.Ю., Альтиулер Г.Н. // Бутлеровские сообщения. 2020. V. 64. № 10. С. 55. https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-55
- Bonner O.D., Pruett R.R. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 9. P. 1420.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723

СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА НА КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ ZIF-8 И ZIF-67 И АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ

© 2022 г. Г. С. Дейко^{а,*}, Л. А. Кравцов^а, Н. А. Давшан^а, В. И. Исаева^а, Л. М. Кустов^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gdeyko@gmail.com Поступила в редакцию 14.01.2022 г. После доработки 14.01.2022 г. Принята к публикации 18.01.2022 г.

Настоящая работа посвящена синтезу композитов на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 и альгината кальция (ZIF-8@CA и ZIF-67@CA). На примере ионов свинца изучены адсорбционная емкость, степень извлечения и кинетика сорбции для всех полученных сорбентов. Показан синергетический эффект цеолитоподобного каркаса ZIF-8 и альгината кальция, который заключается в значительном повышении сорбционной емкости полученных композитов по отношению к ионам свинца, а также в повышении устойчивости к гидролизу композита ZIF-67 с альгинатом кальция.

Ключевые слова: адсорбция, свинец, металл-органические каркасы **DOI:** 10.31857/S0044453722080064

введение

Проблемы экологии крайне важны в современном мире. К ним относится, в частности, загрязнение тяжелыми металлами, одним из наиболее опасных из которых является свинец. Его соединения попадают в окружающую среду из выбросов промышленных предприятий. Таким образом, эффективная очистка сточных вод таких объектов — важная и необходимая мера.

Дешевое и эффективное извлечение тяжелых металлов из воды, в частности свинца, достигается с помощью процессов сорбции. Среди перспективных адсорбентов следует отметить металл-органические каркасы (МОК), представляющие собой координационные металл-органические полимеры, образованные катионами металла и органическими молекулами (линкерами), соединенными координационными связями в трехмерный каркас [1]. МОК отличаются высокой удельной поверхностью и пористостью, а также возможностью рационального дизайна каркаса [2]. В частности, они обладают настраиваемой топологией пор [3], что позволяет подобрать требуемые показатели селективности [4, 5], емкости и степени извлечения [6] в процессах жидкофазной адсорбции. МОК предложено использовать, в том числе, и для очистки сточных вод от различных тяжелых металлов и токсикантов (например, Сr⁶⁺, As⁵⁺, Pb²⁺, Hg²⁺ и др.) [7–10].

Адсорбционные свойства материалов МОК достаточно хорошо изучены для широкого набора металлов. Так, в работе [11], были достигнуты величины емкости по Pb²⁺ менее 35 мг/г и степени удаления менее 90% при использовании материала Ni-MOF в качестве адсорбента. Было обнаружено, что для Fe-MOF емкость по Pb²⁺ находится в интервале 10-30 мг/г, а степень удаления не превышает 70% [12]. В свою очерель, сорбшионная емкость по свинцу для каркаса IRMOF-1 на основе катионов Zn²⁺ и бензол-1.4-дикарбоксилатных линкеров составила около 300 мг/г, однако степень удаления ионов свинца из раствора не оценивалась [13]. В обзоре [14] рассмотрены адсорбционные свойства МОК на основе Cu, Ag, Zn, Zr, Fe, Eu с поликарбоксилатными линкерами, включая адсорбенты, полученные пост-синтетическим модифицированием соответствующих каркасов. С использованием этих носителей исследовалась сорбция ионов тяжелых металлов Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Th⁴⁺, при этом степень удаления в большинстве экспериментов составляет около 90%, однако емкость сорбентов не изучалась.

Особым потенциалом в процессах адсорбционного удаления опасных примесей из воды отличается отдельная группа МОК — цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF), образованные катионами двухвалентных металлов и
производными имидазола (например, 2-метилимидазола), отличающиеся повышенной химической и термической стабильностью [15]; топология матриц ZIF подобна топологии цеолитов. Наличие атомов азота в ароматическом ядре имидазол-содержащих органических линкеров в совокупности с другими отличительными чертами МОК (высокая удельная поверхность, контролируемый в широком диапазоне размер пор) способствует хемосорбции на данных материалах. Сорбенты на основе матриц ZIF демонстрируют хорошие показатели при удалении как органических, так и неорганических веществ из воды. Так, емкость содалитоподобного материала ZIF-8 с ионами Zn²⁺ и 2-метилимидазолатными линкерами по красителю малахитовому зеленому составила 2430 мг/г [16], а для бензотриазола этот показатель составил 294.1 мг/г [17]. Было показано, что материал ZIF-67 с ионами Co²⁺ и 2-метилимидазолатными линкерами (изоструктурный аналог каркаса ZIF-8) способен сорбировать органические красители – до 1100 мг/г метилоранжа и до 3500 мг/г конго красного [18]. В работе адсорбционная способность материала ZIF-8 по отношению к ионам Cr(VI) была около 35 мг/г при большом разбавлении раствора и малых навесках сорбента [19]. Степень удаления ионов свинца для этого адсорбента и его аналога, модифицированного наночастицами Fe⁰, составила около 90% [20]. Матрицы ZIF-8 и ZIF-67 демонстрируют высокие значения емкости по ионам Pb²⁺ – 1781 и 1979 мг/г соответственно, однако стоит отметить, что они получены на крайне малых загрузках сорбентов – 20 мг сорбента на 1 л раствора Pb^{2+} при концентрации 1.0 г/л [21].

Перспективы применения ZIF в сорбции широкого круга соединений объясняются многообразием реализации возможных механизмов сорбции. В работе [22] описываются механизмы, которые реализуются в случае адсорбционного удаления опасных примесей из воды с использованием этих материалов. В частности, известны механизмы электростатического взаимодействия сорбент—сорбат [23], кислотно-основное взаимодействие по Льюису [14, 24], комплексообразование с функциональными группами каркаса [25], образование водородных связей [26] и ионно-обменное взаимодействие [23, 24].

Стоит отметить, что эффективной стратегией повышения эффективности сорбентов в отношении токсичных примесей, присутствующих в воде, помимо разработки новых структур МОК и пост-синтетического модифицирования каркасов с известной структурой, является создание композитов на их основе. Примером служит объединение металл-органических каркасов с полимерными матрицами в одном функциональном композите, что позволяет совместить высокую пористость МОК и иного свойства композита, например, высокую емкость [27].

Использование композитов на основе МОК и альгината кальция для адсорбции широко известно в литературе на примере как неорганических (например, ионов тяжелых металлов), так и органических (например, различных красителей). Стоит отметить, что альгинат кальция является широко доступным веществом (поскольку альгиновую кислоту (C₆H₈O₆)_n выделяют из водорослей Laminaria digitata), кроме того в литературе [28] отмечаются его хорошие адсорбционные свойства по отношению к ионам Pb2+, Cd2+ и Cu²⁺. Например, в работе [29] был синтезирован композит Fe-BTC/PDA, представляющий из себя 1,3,5-бензолтрикарбоксилат железа (III) на подложке из полидофамина, дополненной смесью альгината кальция и полиакриловой кислоты, при этом емкость по ионам свинца составила 299 мг/г для измельченного композита, 265 мг/г для его необработанных аморфных капель и 133 мг/г для чистого МОК (Fe-BTC/PDA), а эффективность извлечения за час для композита составила 90%, для Fe-BTC/PDA до 98%. В этой же работе авторы синтезировали и другие композиты с участием альгината кальция, показали возможность сорбционного накопления палладия в очень разбавленных растворах, а также провели опыты по извлечению ионов Pb²⁺ и Hg²⁺ из речных вод – после погружения сорбентов в реку ниже по течению количество ионов тяжелых металлов в воде упало в 24 раза. В работе [30] был получен композит вида МОК/СА-GE, где в качестве подложки используется смесь альгината кальция и желатина, а МОК Си-ВТС представляет из себя медную соль 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, был напечатан на 3D-принтере в виде частиц различной формы для выявления наиболее оптимальной формы для процессов сорбции. Было показано, что сферические частицы Cu-BTC/CA-GE демонстрируют высокие показатели степени удаления органических красителей – до 98% метиленового синего и 97% метиленового фиолетового, 80% малахитового зеленого, до 75% родамина и 40% аурамина, а наибольшей пористостью, по результатам авторов, обладают гексагональные частицы.

С учетом вышеизложенного, целью настоящей работы было получение эффективных композитных адсорбентов тяжелых металлов, в том числе, Pb^{2+} . Платформой для создания таких композитов служили каркасы ZIF-8 (Zn(2-mIm)₂) и ZIF-67 (Co(2-mIm)₂) и альгинат кальция — ZIF-8@CA и ZIF-67@CA. Матрицы ZIF-8 и ZIF-67 были также исследованы в качестве образцов сравнения.

Выбор этих материалов ZIF в качестве компонентов композитных адсорбентов обусловлен их достаточной устойчивостью в водных растворах и



Рис. 1. Структуры цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 (а), ZIF-67 (б) и альгината кальция (в).

наличием азотсодержащих гетероароматических функций в органическом линкере [15, 21]. В свою очередь, доступность и экономичность их синтеза способствуют их практическому применению. В настоящей работе исследовано влияние катиона металла на адсорбционные свойства изоструктурных (как было отмечено выше) матриц ZIF-8 и ZIF-67, а также на адсорбционные свойства композитов на их основе (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ZIF-8. Раствор $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (5 г, 0.0167 моль) в 125 мл диметилформамида (ДМФА) добавляли к раствору 2-метилимидазола (2.5 г, 0.03 моль) и триэтиламина (7.5 мл) в 125 мл N,N'-диметилформамида (ДМФА) [6]. Объединенный и перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали водой путем ресуспендирования в воде (3 × 20 мл) и повторного центрифугирования. Полученный белый мелкокристаллический порошок сушили в сушильном шкафу (12 ч, 80°С). Выход составил 3.8 г (99%).

Синтез композита ZIF-8@СА. В химическом стакане на 500 мл при интенсивном перемешивании с использованием верхнеприводной мешалки постепенно растворяли 2 г альгината натрия (0.01 моль) в 200 мл воды. К полученному раствору прибавляли 1 г ZIF-8, и после гомогенизации суспензии прибавляли по каплям в течение часа раствор 2 г (0.018 моль) CaCl₂ в 100 мл воды [31]. Было обнаружено, что для получения однородного композита важно прибавление капель раствора CaCl₂ в воронку, создаваемую мешалкой. После старения осадка на следующий день осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной

водой и сушили в термостатируемом шкафу (12 ч, 80°С). Полученный композит представлял собой мелкие аморфные гранулы массой 2.5 г.

Синтез ZIF-67. К раствору 2-метилимидазола (33 г, 0.4 моль) в 120 мл воды при перемешивании прибавляли раствор $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2.7 г, 0.009 моль) в 20 мл воды. Смесь перемешивали на магнитной мешалке (2 ч, 25°C) [32]. Выпавший осадок фиолетового цвета отделяли центрифугированием, несколько раз промывали водой и этиловым спиртом и активировали в вакууме (100°C, 8 ч). Выход составил 1.30 г (63%).

Синтез композита ZIF-67@CA. В химическом стакане на 400 мл при интенсивном перемешивании с использованием верхнеприводной мешалки растворили 1 г альгината натрия в 100 мл воды, затем вносили 0.5 г ZIF-67. Затем в течение часа при интенсивном перемешивании к полученной суспензии прибавляли раствор 1 г (0.004 моль) $Ca(NO_3)_2$ ·4H₂O в 50 мл воды. Смесь перемешивали (2 ч, 25°C). Осадок отфильтровывали и сушили в термостатируемом шкафу (4 ч, 80°C), выход 2.16 г.

Сорбционные эксперименты. Адсорбционную емкость образцов определяли по остаточной концентрации Pb^{2+} в растворах методом спектрофотометрии с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2МП. В качестве индикатора использовали 1% водный раствор пиридилазорезорцина (ПАР). Для маскировки ионов Zn^{2+} и Co^{2+} в случае возможного гидролиза каркасов ZIF-8 и ZIF-67 использовали аммиачный буферный раствор (54 г/л NH₄Cl, 80 г/л NH₃) с добавлением 10 г/л цианида калия [33]. К аликвоте анализируемого раствора (10 мл) добавляли 10 мл буферного раствора, 1 мл раствора ПАР и 100 мл воды после чего выдерживали полученные растворы в течение 10 минут, а



Рис. 2. Теоретическая дифрактограмма ZIF-8 (1) и дифрактограммы полученных образцов ZIF-8 (2) и ZIF-8@CA (3).

затем измеряли при $\lambda = 540$ нм. Концентрацию свинца определяли по предварительно построенному градуировочному графику.

Емкость сорбента рассчитывали по следующей формуле:

$$D\left(\frac{\mathrm{M}\Gamma}{\Gamma}\right) = \frac{[c_{\mathrm{Hay}}(\mathrm{Pb}^{2+}) - c_{\mathrm{KOH}}(\mathrm{Pb}^{2+})]V(\mathrm{p-pa})}{m(\mathrm{copfichta})}.$$
 (1)

Степень удаления свинца определяли по следующей формуле:

$$S (\%) = \frac{c_{\text{кон}}(\text{Pb}^{2+})}{c_{\text{hav}}(\text{Pb}^{2+})} \times 100\%.$$
(2)

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов ZIF-8 и ZIF-67 проводили на приборе ДРОН-3 с использованием CuK_{α} -излучения (40 кВ, 40 мА).

Удельную поверхность (БЭТ) рассчитывали по данным адсорбции азота в диапазоне относительного давления от 0.05 до 0.20. Общий объем пор (V_{Σ}) был оценен при отношении $p/p^{\circ} = 0.95$ с учетом асимптотического поведения изотермы при относительных давлениях, приближающихся к 1. Кумулятивный объем, соответствующий $p/p^{\circ} > 0.95$, при адсорбции в методе ВЈН принимали за объем мезопор (V_{meso}). Перед измерениями адсорбции образцы были высушены при 80°С, 5 ч и дегазированы при 80°С и 1.3×10^{-4} Па, в течение 5 ч (во избежании разложения альгината).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Материалы ZIF-8 и ZIF-67 были синтезированы по известным методикам [6, 32], их структура была подтверждена методом РФА. Положения всех присутствующих пиков на полученных дифрактограммах исходных MOK ZIF-8 и ZIF-67, совпадают с теоретическими (см. рис. 2(I) и 3(I)).

На дифрактограммах композитов ZIF-67@CA и ZIF-8@CA (см. рис. 2(2) и 3(2)) видны рефлексы исходных металл-органических каркасов в интервале углов 20 от 5 до 30 градусов. Таким образом, в процессе получения композитов кристаллическая структура ZIF-8 и ZIF-67 остается неизменной.

На основе полученных образцов ZIF-8 и ZIF-67 были получены их композиты с альгинатом кальция. Поскольку осаждаемый альгинат кальция представляет собой достаточно объемный гелеобразный осадок, захватывающий суспендированные частицы ZIF, интенсивность перемешивания и постепенное прибавление осаждающего агента являются ключевыми факторами, обеспечивающими его однородность и полноту включения ZIF в композит. В частности, перемешивание с использованием магнитной мешалки не приводит к достижению желаемого результата, в то время как интенсивное перемешивание с использованием механической мешалки позволяет эффективно распределять прикапываемый раствор осадителя (соли кальция) по объему раствора и дробить выпадающий гелеобразный осадок. Прозрачность раствора над осадком после проведения формирования композита свидетельствует о полноте "захвата" частиц ZIF в структуру альгината кальция в данных условиях.

Текстурные характеристики синтезированных образцов ZIF приведены в табл. 1. Удельная поверхности и объем пор матриц ZIF-8 и ZIF-67



Рис. 3. Теоретическая дифрактограмма ZIF-67 (1) и дифрактограммы полученных образцов ZIF-67 (2) и ZIF-67@CA (3).

практически идентичны, благодаря их изоструктурности. Из табл. 1 видно, что удельная поверхность и объем пор композитов ZIF-67@CA и ZIF-8@CA почти совпадают. Одновременно, величины этих харктеристик почти в 6 раз ниже, чем у исходных материалов ZIF-8 и ZIF-67. Ширина пор ZIF-8 и ZIF-67 и композитов ZIF-67@CA и ZIF-8@CA также идентичны. Действительно, структура пор композитов определяется вкладом компонентов ZIF-8 и ZIF-67.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (рис. 4), свидетельствует о микропористом характере композитов ZIF-67@CA и ZIF-8@CA (изотермы I типа).

Следует отметить, что при использовании хлорида кальция в качестве осаждающего агента для осаждения композита на основе ZIF-67 нам не удалось получить удовлетворительный результат. Первоначально полученный осадок фиолетового цвета (цвет исходного материала ZIF-67) достаточно быстро становится зеленовато-синим. Можно предположить, что этот эффект обусловлен возможным образованием хлоридных комплексов кобальта с анионами Cl⁻. При использовании нитрата кальция этот эффект не проявлялся.

Результаты адсорбционных экспериментов приведены в табл. 2. Стоит отметить, что для полученных композитов следует ожидать двух возможных механизмов удаления свинца: адсорбционный, связанный с наличием большого количества пор в цеолитоподобном имидазолатном каркасе, и ионно-обменный, благодаря альгинатному компоненту (рис. 5).

Адсорбция Pb²⁺ на материалах ZIF-8 и ZIF-8@CA

Результаты по адсорбции свинца на композите ZIF-8@CA и материале ZIF-8 представлены в табл. 2 (опыты 1 и 2). Следует отметить, что соотношение массы сорбента и количества Pb²⁺ в растворе составляло 10:1. Таким образом, максимально возможное значение емкости, рассчитанной по формуле (2), составит 100 мг/г. В этих опытах была достигнута практически максимально возможная емкость в условиях эксперимента для композита ZIF-8@CA в течение 24 ч, при этом степень удаления Pb²⁺ составила 90%. Исходный материал ZIF-8 (опыт 2) показал в опыте продолжительностью 1 ч емкость практически в 3 раза меньше, что, по-видимому, обусловлено отсутствием на его поверхности карбоксилатных групп альгината кальшия. Следует отметить, что в аналогичных условиях емкость альгината кальция по ионам Pb²⁺ составила около 90 мг/г [28]. Полученные данные позволяют утверждать, что в про-

Таблица 1. Текстурные характеристики синтезированных образцов ZIF и композитов на их основе

Образец	S _{BET} , м²/г	V _{общий} , см ³ /г	<i>V</i> _{микро} , см ³ /г	<i>V</i> _{мезо} , см ³ /г	<i>d</i> , нм
ZIF-8	1533	0.775	0.662	0.113	0.8 - 1.7
ZIF-67	1561	0.767	0.680	0.087	0.8 - 1.7
ZIF-8@CA	280	0.119	0.104	0.015	0.8 - 1.7
ZIF-67@CA	285	0.121	0.102	0.019	0.8 - 1.7

Обозначения: *d* – диаметр пор.



Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на полученных композитах ZIF-67@CA и ZIF-8@CA.

цессе удаления Pb^{2+} из водного раствора, адсорбционные свойства композитов на основе ZIF и альгината кальция, благодаря комбинации свойств составляющих его веществ (ионно-обменная способность и высокая пористость), существенным образом превосходят адсорбционные характеристики его отдельных компонентов.

В дальнейшем был проведен анализ и сравнение полученных результатов между собой при различных соотношениях массы сорбента и количества ионов Pb^{2+} , а также анализ в аналогичных условиях адсорбционной емкости минерала монтмориллонита.

Для этого, в эксперименте № 3, при такой же концентрации ионов Pb²⁺ (300 мг/л) была умень-

шена масса сорбента в 3 раза — до 30 мг с целью оценки емкости сорбента. В результате, наблюдаемая в этих условиях емкость также увеличилась практически в 3 раза — до 280 мг/г, что является хорошим показателем по сравнению с другими сорбентами — образцы ZIF-8 и монтмориллонит.

Полученные результаты указывают на успешную разработку композита ZIF-8@CA, обладающего адсорбционными свойствами, превосходящими характеристики его отдельных компонентов.

В опыте № 4, была снижена концентрация ионов Pb²⁺ в 3 раза (до 100 мг/л) для оценки максимально возможной степени удаления. В этом случае степень удаления свинца возросла на 5% (до 95%). Полученная величина является достаточно высокой в данных условиях. Можно ожидать, что при проведении адсорбции в динамических условиях с использованием предложенных сорбентов можно достичь еще больших степеней удаления Pb²⁺ из водного раствора.

В эксперименте № 5 были исследованы сорбционные свойства минерала монтмориллонита по отношению к ионам Pb²⁺. Следует отметить, что его емкость по ионам Pb²⁺ оказалась ниже, чем у композита. Аналогичные результаты были получены в работе [34], в которой максимальная емкость монтмориллонита по ионам Pb²⁺ составила 100 мг/г.

Было обнаружено, что время достижения адсорбционного равновесия превышает 1 ч на большинстве образцов, что говорит о том, что исследуемый процесс протекает достаточно медленно. Возможно, это объясняется достаточно медленной диффузией ионов Pb²⁺ в микропористых материалах ZIF.

Опыт	Сорбент	<i>т.</i> мг	V., 2+, МЛ	$C_{2}, M\Gamma/Л$	Е, м	4Г/Г	α_{Pb^2}	$_{+},\%$
_			Pb	Pb /	1ч	24 ч	1ч	24 ч
1	ZIF-8@CA	300	100	300	79.2	92.9	78.2	90.0
2	ZIF-8	300	100	300	27.5	70.8	26.5	69.8
3	ZIF-8@CA	30	30	300	162.8	281.5	54.2	93.8
4	ZIF-8@CA	90	30	100	25.4	31.7	76.2	95.2
5	ZIF-67@CA	150	50	100	33.1	33.0	83.4	99.1
6	ZIF-67@CA	50	50	300	276.9	298.1	92.3	99.4
7	ZIF-67@CA	150	50	300	95.0	99.6	95.0	99.7
8	ZIF-67	150	50	300	99.8	99.9	99.8	99.9
9	Монтмориллонит	30	30	300	55.0	68.9	55.0	68.9
10	Альгинат кальция [28]	100	100	100	_	90	_	_

Таблица 2. Результаты экспериментов по сорбции свинца

Обозначения: m – масса сорбента, $V_{pb^{2+}}$ – объем раствора Pb²⁺, $C_{pb^{2+}}$ – концентрация Pb²⁺, E – емкость, $\alpha_{pb^{2+}}$ – степень удаления Pb²⁺.



Рис. 5. Ионно-обменный механизм удаления свинца из раствора на композитах вида ZIF@CA.

Адсорбция Pb²⁺ на материалах ZIF-67 и ZIF-67@CA

При взаимодействии раствора $Pb(NO_3)_2$ с образцом ZIF-67 наблюдалось его видимое разрушение. Так, после его контакта (1 ч) с водным раствором с концентрацией Pb^{2+} 300 мг/л после центрифугирования в осадке отделялся неизменившийся ZIF-67, а центрифугат имел коричнево-фиолетовую окраску, предположительно обусловленную коллоидными частицами смешанных гидроксидов кобальта и свинца. После отстаивания в течение нескольких дней происходила коагуляция коллоидных частиц. В результате повторного центрифугирования был получен бесцветный прозрачный раствор, который был подвергнут фотометрическому анализу для определения остаточной концентрации Pb^{2+} .

Процесс выщелачивания каркаса ZIF-67, вероятно, может быть представлен следующими реакциями:

> $Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrow Pb(OH)^+ + H^+,$ Co(mIm)₂ + H⁺ + H₂O + Pb²⁺ = = Co(OH)_x·Pb(OH)₂ + 2mIm-H, (mIm - 2-метилимидазол).

Отметим, что данного явления не наблюдалось в случае использования материала ZIF-8, который оставался стабильным на протяжении длительного времени. Поскольку каркасы ZIF-8 и ZIF-67 изоструктурны, можно предположить, что такое явление объясняется свойствами ионов цинка и кобальта — координационными центрами в этих матрицах.

При исследовании адсорбционных свойств композита ZIF-67@CA подобного разрушения не наблюдалось, а растворы над сорбентом оставались прозрачными в течение длительного времени. Можно предположить, что альгинат кальция "защищает" каркас, выступая в качестве слабого основания благодаря своим ионно-обменным свойствам. Данный эффект может быть описан следующей химической реакцией:

$$(\text{RCOO})_2\text{Ca} + 2\text{H}^+ = 2\text{RCOOH} + \text{Ca}^{2+}.$$

Несмотря на то, что нам удалось достичь практически количественного удаления свинца из воды в течение 1 часа при использовании ZIF-67, его использование в качестве адсорбента для водных растворов ионов свинца не представляется возможным.

Отметим, что, по сравнению с ZIF-8@CA процесс сорбции свинца происходит значительно быстрее, чем при использовании композита с ZIF-67, что подтверждается данными табл. 2. По сравнению с композитом на основе ZIF-8, композит ZIF-67@CA способен удалить более 90% свинца из раствора за 1 ч. По-видимому, разница в скорости адсорбшии ионов свинца на этих материалах может быть обусловлена только различиями в природе координационных центров, поскольку оба каркаса обладают практически идентичными текстурными свойствами (табл. 1). Степень удаления свинца при применении композита ZIF-67@CA превышает степень удаления при использовании системы ZIF-8@CA - практически полное удаление свинца из водного раствора достигается за 24 ч.

Таким образом, были получены композиты на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 и альгината кальция. Определена емкость композитных адсорбентов и степень удаления катионов Pb²⁺ из водных растворов с их применением. Емкость по катионам Pb²⁺ для композита ZIF-8@CA составила 280 мг/г, что превосходит емкость отдельных компонентов композита – ZIF-8 и альгината кальция. Для композита ZIF-67@CA емкость по катионам свинца составила 299 мг/г. Максимальная степень удаления ионов Pb²⁺ составила 99% для ZIF-67@CA. Было показано, что в условиях адсорбционного удаления ионов Pb²⁺ композит на основе ZIF-67 и альгината кальция является стабильным, в отличии от его компонента ZIF-67. По сравнению с системой ZIF-8@CA, композит ZIF-67@CA демонстрирует более высокие показатели как по емкости, так и по степени удаления свинца, при этом сорбция свинца из раствора за 1 ч существенно выше.

Поскольку объем пор и удельная поверхность композитов ZIF-8@CA и ZIF-67@CA снижена по сравнении с исходными матрицами ZIF-8 и ZIF-67, их адсорбционные свойства по отношению к ионам свинца определяются специфическими взаимодействиями (комплексообразование, ионный обмен), а не текстурными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // Science. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444. https://doi.org/10.1126/science.1230444
- Zhang M., Bosch M., Gentle III T. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2014. V. 16. № 20. P. 4069. https://doi.org/10.1039/c4ce00321g
- Jamshidifard S., Koushkbaghi S., Hosseini S. et al. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 368. P. 10.
- Bonneau M., Lavenn C., Ginet P. et al. // Green Chem. 2020. V. 22. P. 718. https://doi.org/10.1039/c9gc03561c
- Yu C., Shao Z., Hou H. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 11. P. 7611. https://doi.org/10.1039/c7sc03308g
- Zhou L., Li N., Owens G., Chen Z. // Chem. Eng. J. 2019. V. 362. P. 628. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.068
- Isaeva V.I., Vedenyapina M.D., Kustov L.M. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 6628. https://doi.org/10.3390/molecules26216628
- Noraee Z., Jafari A., Ghaderpoori M. et al. // Environ. Health Sci. 2019. V. 17. P. 701. https://doi.org/10.1007/s40201-019-00385-8
- Bahmani E., Koushkbaghi S., Darabi M. et al. // Carbohyd. Polym. 2019. V. 224. P. 115148.
- Wang L., Zhao X., Zhang J. et al. // Environ. Sci. Pollut. 2017. R. 24. P. 14198. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9002-9
- 11. *Thabede P.M., Shooto N.D., Abasi C. et al.* // Asian J. of Chem. 2019. V. 31. № 5. P. 1153–1157. https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21792
- Forghani M., Azizi A., Livani M.J. et al. // J. of Solid State Chem. 2020. P. 121636. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121636
- Rivera J.M., Rincón S., Ben Youssef C. et al. // J. of Nanomaterials. 2016. P. 1. https://doi.org/10.1155/2016/8095737
- Manousi N., Giannakoudakis D.A., Rosenberg E. // Molecules. 2019. V. 24. № 24. P. 4605. https://doi.org/10.3390/molecules24244605
- Wang C., Liu X., Keser Demir N. et al. // Chem. Society Reviews. 2016. V. 45. № 18. P. 5107. https://doi.org/10.1039/c6cs00362a

- Lin K.-Y.A., Chang H.-A. // Chemosphere. 2015.
 V. 139. P. 624. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01
- Jiang J.-Q., Yang C.-X., Yan X.-P. // ACS App. Mate. & Int. 2013. V. 5. № 19. P. 9837. https://doi.org/10.1021/am403079n
- Zhang Z., Zhang J., Liu J. // Water, Air, & Soil Pollution. 2016. V. 227. № 12. https://doi.org/10.1007/s11270-016-3166-7
- Ou J., Sheu Y., Chang B.K. et al. // Wat. Env. Res. 2021. V. 93. P. 1995. https://doi.org/10.1002/wer.1571
- Zhou L., Li N., Jin X. et al. // J. of Colloid and Interface Sci. 2020. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.014
- Ahmad K., Shah H.-R., Ashfaq M. et al. // Food and Chemical Toxicology. V. 149. P. 112008. https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112008
- Li K., Miwornunyuie N., Chen L. et al. // Sustainability. 2021. V. 13. № 2. P. 984. https://doi.org/10.3390/su13020984
- Jung B.K., Jun J.W., Hasan Z. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 267. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.093
- 24. Zhou L., Li N., Owens G. et al. // Ibid. 2019. V. 362. P. 628. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.068
- Zhang Y., Xie Z., Wang Z. et al. // Dalton Trans. 2016.
 V. 45. P. 12653. https://doi.org/10.1039/c6dt01827k
- Liu B., Jian M., Wang H. et al. // Colloids Surf. 2018. V. 538. P. 164. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.068
- 27. *Zhu Q.-L., Xu Q.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 16. P. 5468. https://doi.org/10.1039/c3cs60472a
- Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Kouvelos E.P. et al. // J. Hazard Mater. 2006. V. 137. № 3. P. 1765. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.017
- 29. Yang S., Peng L., Syzgantseva O.A. et al. // JACS. 2020. https://doi.org/10.1021/jacs.0c02371
- Pei R., Fan L., Zhao F. et al.// J. of Hazardous Materials. 2019. P. 121418. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121418
- Song Y., Wang N., Yang L.-Y. et al. // Ind. & Eng. Chem. Res. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05879
- Qian J., Sun F., Qin L. // Materials Letters. 2012. V. 82. P. 220. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077
- 33. Сендел Е. // Колор. мет. опр. след. мет. 1964. С. 899.
- Teran E., Montes M.L., Rodríguez C. et al. // Microchem. J. 2019. V. 144. P. 159. https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.047

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.081:54.71:547.458.88

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ МАРГАНЦА(II) ЯБЛОЧНЫМ ПЕКТИНОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ОРГАНИЧЕСКИМИ ФАРМАКОФОРАМИ

© 2022 г. Р. Х. Мударисова^{*a*,*}, А. Ф. Сагитова^{*b*}, О. С. Куковинец^{*b*}

^аУфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия ^bБашкирский государственный университет, Уфа, Россия *e-mail: mudarisova@anrb.ru Поступила в редакцию 19.11.2021 г. После доработки 16.12.2021 г. Принята к публикации 22.12.2021 г.

Изучена сорбция ионов Mn^{2+} сорбентами на основе яблочного пектина, модифицированного органическими фармакофорами (салициловой, антраниловой, 5-аминосалициловой, никотиновой кислотами) в статических условиях в зависимости от времени контакта фаз, pH раствора, температуры процесса и природы модифицирующего агента. Показано, что модифицированные пектины обладают более высокой сорбционной активностью по отношению к ионам Mn^{2+} по сравнению с нативным пектином. Установлено, что сорбция ионов Mn^{2+} на пектиновых сорбентах описывается математическим уравнением Ленгмюра.

Ключевые слова: яблочный пектин, фармакофоры, ионы марганца (II), сорбция, биосорбент, изотермы

DOI: 10.31857/S0044453722080179

Модифицированные полисахариды (хитозан, целлюлоза, альгиновая кислота и др.) являются эффективными экологически чистыми сорбентами, представляющими собой полимерную матрицу с закрепленными на ней функциональными группами. Данные материалы обладают высокой селективностью, комплексообразующими свойствами, биоразлагаемостью, нетоксичностью и с успехом применяются для извлечения и разделения ионов тяжелых металлов [1-5]. Перспективно в этом плане использование такого полисахарида как пектин, который является экологически чистым, биологически инертным сорбентом и может быть получен из доступного, дешевого и возобновляемого природного сырья [6–10]. Если десятилетия назад основной интерес к пектину был связан с перспективами его применения для извлечения ионов токсичных металлов, в настоящее время образование комплексных соединений с ионами металлов рассматривается как важная стадия получения металлических наночастиц, стабилизированных пектинами и его производными для применения в медицинской и фармацевтической отраслях [11–13]. Одним из методов модификации пектинового сорбента является его комплексообразование с низкомолекулярными

биологически активными соединениями, что может повлиять на физико-химические характеристики сорбционного процесса и физиологическую активность полисахаридного материала [14–16].

Объектом исследования настоящей работы является яблочный пектин, модифицированный биологически активными органическими кислотами, такими как никотиновая, антраниловая, 5-аминосалициловая и салициловая, обладающими широким спектром фармакологической активности [17]. Принимая во внимание важность информации о механизме сорбции для практического использования материала, целью настоящей работы является установление физико-химических закономерностей сорбции ионов Mn²⁺ пектином, модифицированным биологически активными органическими кислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента выбран яблочный пектин (ПК) товарной марки UnipectineXPP 240 с молекулярной массой 26 кДа и степенью этерифицирования 66.0%. Ниже представлен фрагмент макромолекулы пектина:



В качестве модифицирующих агентов использовали следующие фармакофоры (ФК): никотиновая



(Салициловая (Антраниловая кислота) кислота)





В работе в качестве источников ионов Mn^{2+} использовали соль $MnCl_2·4H_2O$ марки "х.ч.".

Методика модифицирования ПК фармакофорами: растворяли 1.0 г ПК (5.68 осново-ммоль) в 20 мл дистиллированной воды и 5.68 ммоль ФК в 20 мл дистиллированной воды и доводили рН до 7.0 \pm 0.1 раствором 0.1 М NaOH. К раствору ПК при постоянном перемешивании прикапывали раствор ФК при температуре 25°С и выдерживали в течение 4—5 ч. По окончании реакции продукт выделяли осаждением ацетоном, переосаждали в этиловый спирт, осадок отделяли и промывали еще три раза этиловым спиртом, затем диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме [18].

Структурно-адсорбционные характеристики фармакофорсодержащих пектинов (ФП) представлены в табл. 1. Пористость (W) сорбентов находили методом суммарной пористости по ацетону, а площадь удельной поверхности (S_{yd}) определяли по адсорбции метиленового синего [19]. Характеристическую вязкость [η] водных раство-

ров ПК и Φ П измеряли при 25.0 ± 0.1°C в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем [20]. Значения характеристической вязкости рассчитывали методом двойной экстраполяции зависимостей $\eta_{y_{y_{y_{x_{x}}}}}/C$ к нулевой концентрации. Ошибка определения составляет 3-5%. Константы кислотной диссоциации рК_а (табл. 1) определяли методом потенциометрического титрования раствором 0.5 М NaOH [21]. Расчет значений констант кислотной диссоциации функциональных групп биополимера проводили с использованием уравнения Гендерсона—Гассельбаха: $pK_a = pH + lg[HA]/[A^-]$, где [HA] – концентрация ФП, оставшаяся после добавления каждой кратной порции раствора 0.5 M NaOH; [A⁻] – концентрация иона пектата после нейтрализации ОН-группы в результате титрования добавлением 0.1 части раствора 0.5 М NaOH.

Диаметры частиц образцов определяли в вазелиновом масле методом лазерного рассеяния на приборе Sald 7101 (Shimadzu). Длина волны

Показатель	Полисахаридная матрица						
Показатель	ПК	ПК-СК	ПК-АК	ПК-5АСК	ПК-НК		
$C_{ m эксп}/C_{ m teop},\%$	40.3/42.1	47.2/46.2	46.0/44.4	45.3/44.3	44.8/42.9		
$H_{ m эксп}/H_{ m teop},$ %	5.5/4.9	5.0/4.6	5.2/4.7	5.0/4.9	4.8/4.2		
$N_{ m эксп}/N_{ m teop},$ %	—	-	4.9/3.5	5.0/3.4	5.4/3.6		
<i>W</i> , см ³ /г	0.63	0.90	0.75	0.77	0.87		
$S_{\rm yд(reop),}~{ m M}^2/{ m \Gamma}$	211	241	229	219	218		
[η], дл/г	2.3	0.9	1.1	0.8	3.5		
pK _a	4.5	2.5	3.9	3.6	4.1		
<i>D</i> , мкм	1.79	0.71	1.08	0.84	1.40		

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных соединений

полупроводникового лазера 375 нм. Рабочий диапазон измерения диаметров частиц 10 нм – 300 мкм. Измерения проводили в специальных кварцевых кюветах Sald-BC с механическим вертикальным перемешиванием при комнатной температуре. В кювете и камере для измерения создавали инертную атмосферу в виде сухого очищенного аргона. Для сравнительной характеристики частиц по размеру были взяты медианные размеры частиц, соответствующие точке на дифференциальной кривой распределения, слева и справа от которой находится по 50% площади под кривой распределения. Ошибка измерения составляет 1%.

Изучение процесса сорбшии ионов Mn²⁺ полученными сорбентами проводили в статических условиях из водных растворов хлорида марганца (II) при перемешивании и термостатировании. Раствор хлорида марганца (II) готовили из соответствующей соли с последующей стандартизацией раствора спектрофотометрическим методом [19]. В серию пробирок (V = 20 мл) помещали навески сорбента по 0.1 г, заливали их 2 мл водного раствора хлорида марганца (II) и выдерживали от 5 до 180 мин. Начальная концентрация раствора хлорида марганца (II) составляла 10⁻² моль/л. Через каждые 15 мин раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов марганца (II), пользуясь градуировочным графиком, построенным по результатам фотометрирования растворов сравнения [19].

Термодинамические параметры рассчитаны по уравнениям [22]:

$$K_{\rm D} = \frac{A_{\rm paBH}}{C_{\rm paBH}},\tag{1}$$

$$\ln K_{\rm D} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT},\tag{2}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}. \tag{3}$$

Уравнение (2) показывает, что в графической форме температурная зависимость $\ln K_D = f(1/T)$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой позволяет найти $\Delta H^{\circ}/R$, а отсечение на графике дает $\Delta S^{\circ}/R$. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG° вычисляли по уравнению (3).

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов. Погрешность эксперимента не превышала 5–7%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При установлении состояния сорбционного равновесия в гетерофазной системе "твердый сорбент—водный раствор соли металла" суще-



Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами из водного раствора хлорида марганца (II).

ствует определенное распределение ионов сорбата на границе раздела, а также в объеме твердой и жидкой фаз. Известно, что структура адсорбционного слоя полисахаридных твердых сорбентов косвенно выражается в форме изотермы адсорбции. Для определения предельной сорбшионной емкости сорбентов получены экспериментальные изотермы сорбции ионов Mn²⁺ из водного раствора хлористого марганца (II) (рис. 1) и рассчитана величина экспериментальной адсорбции согласно зависимости: $A = \Delta C V/m$, где ΔC – изменение концентрации ионов Mn^{2+} в растворе; Vобъем раствора, мл; *т* – масса сорбента (пектина/фармакофорсодержащего пектина), г. Согласно классификации изотерм адсорбции Гильса форма кривых связывания катионов Mn²⁺ исследуемыми образцами соответствует изотермам Ленгмюра, что предполагает наличие однородной поверхности у сорбента и ограниченного числа центров связывания.

Теоретически адсорбционная способность может быть описана уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, и, в зависимости от природы адсорбента, подчиняется тому или другому. Для выбора уравнения, наиболее точно описывающего процесс адсорбции ионов Mn^{2+} фармакофорсодержащими пектинами, строили преобразованные в линейную форму изотермы сорбции: 1/A = f(1/C) для уравнения Ленгмюра и $\lg A = f(\lg C)$ для уравнения Фрейндлиха. Значения констант уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для всех пектиновых образцов, взаимодействующих с катионами Mn^{2+} , приведены в табл. 2 и 3.

Константа сорбционного равновесия K_D (табл. 2) в уравнении Ленгмюра характеризует химическое сродство сорбата к сорбенту. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа сорбционного равновесия и тем сильнее выражено сродство. Сродство сорбата к сорбенту определяется их

Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Mn²⁺ фармакофорсодержащими пектинами по уравнению Ленгмюра

Сорбент	$1/(AK_{\rm D})$	<i>А</i> , ммоль/г	<i>К</i> _D , л/ммоль	R^2
ПК	1.40	1.49	0.38	0.994
ПК-СК	1.31	1.72	0.45	0.995
ПК-АК	1.44	1.70	0.41	0.997
ПК-5АСК	1.53	1.60	0.40	0.992
ПК-НК	1.26	1.49	0.43	0.993

Таблица 3. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Mn²⁺ фармакофорсодержащими пектинами по уравнению Фрейндлиха

Сорбент	К, ммоль/г	п	R^2
ПК	0.55	1.02	0.969
ПК-СК	0.64	1.38	0.923
ПК-АК	0.62	1.31	0.893
ПК-5АСК	0.55	1.09	0.942
ПК-НК	0.58	1.11	0.984

свойствами и, следовательно, степень влияния сорбента на величину сорбционной емкости определяется химической природой его поверхности и размером пор. Из полученных результатов видно, что наибольшим сродством к катионам Mn^{2+} обладает сорбент ПК-СК, что закономерно для данной системы, обладающей самой высокой пористостью и площадью удельной поверхности [23].

Модель изотермы Фрейндлиха используется для описания адсорбции растворенного вещества на неоднородной поверхности и предполагает,



Рис. 2. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов Mn²⁺ пектиновыми сорбентами из водного раствора хлорида марганца (II).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

что, в первую очередь, заполняются сорбционные центры с более сильной связывающей способностью и что прочность сцепления уменьшается с увеличением степени заполнения поверхности сорбента. Для поиска подчиненности изучаемого процесса сорбции тому или иному уравнению, находили эмпирические константы уравнения Фрейндлиха, проводили сравнительный анализ с величинами экспериментальной адсорбшии (табл. 3). В уравнении Фрейндлиха количественной мерой сродства сорбата к поверхности сорбента служит параметр К, который отражает относительную сорбционную способность сорбента. Константа *п* характеризует интенсивность сорбшионного процесса и распределение активных центров. Из значений константы *п* можно сделать вывод о том, что модификация приводит к уменьшению энергии связи между ФП и катионом Mn²⁺.

Из высоких значений коэффициентов корреляции, полученных при линеаризации экспериментальных изотерм по уравнению Ленгмюра, именно теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра дает хорошую сходимость с нашими экспериментальными данными, по сравнению с моделью Фрейндлиха.

Важными сорбционными характеристиками полимерных сорбентов являются время достижения сорбционного равновесия и величина сорбционной емкости. Поэтому, на следующем этапе изучена сорбция ионов Mn²⁺ на пектиновых сорбентах в зависимости от времени контакта фаз и проведено сравнение их сорбционного поведения. На рис. 2 приведены интегральные кинетические кривые сорбции ионов Mn²⁺ фармакофорсодержащими пектинами. Установлено, что природа сорбента оказывает существенное влияние как на время установления сорбционного равновесия, так и на эффективность сорбции. Быстрее всего сорбционное равновесие устанавливается на модифицированных сорбентах, а степень извлечения ионов Mn²⁺ увеличивается в ряду: ΠK -CK > ΠK -AK > ΠK -5ACK > ΠK -HK, KOTOрый коррелирует со значениями констант кислотной диссоциации р K_a (табл. 1). При этом величины сорбционной емкости модифицированных пектинов в зависимости от природы фармакофора составляют 1.49-1.72 ммоль/г, что соответствует степени извлечения 74.5-86.0%. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении хороших равновесно-кинетических свойств модифицированных биосорбентов.

Известно, что для представления полной картины механизма поглощения в системе "раствор сорбата—фаза сорбента" также необходимо рассматривать ее при различных условиях, оценка влияния которых позволяет раскрыть особенности равновесия и кинетики всего процесса. Одни-



Рис. 3. Зависимости степени извлечения ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами от рН водного раствора.

ми из таких факторов являются кислотность среды, гидромодуль раствор/сорбент и температура.

Рассмотрение влияния кислотности водной фазы на адсорбцию ионов Mn²⁺ показало, что зависимость степени извлечения ионов Mn²⁺ пектиновыми сорбентами от кислотности водной фазы имеет экстремальный характер с максимумом сорбции в интервале рН 4.0-6.0 в зависимости от структуры введенного в пектин фармакофора (рис. 3). Подавление диссоциации кислотных функциональных групп биосорбентов с увеличением кислотности водной фазы (pH < 4.0) препятствует их взаимодействию с катионами Mn²⁺. Снижение сорбшионной емкости при увеличении pH > 6.0 может быть связано с образованием частично гидролизованных форм в водной фазе и снижением содержания свободных карбоксильных групп в фазе сорбента по мере насыщения его ионами Mn²⁺ [24].

Результаты экспериментов по изучению влияния величины гидромодуля раствор/сорбент (V/m) на степень извлечения ионов Mn^{2+} показали, что при увеличении гидромодуля с 50 до 1000 л/кг степень извлечения ионов Mn^{2+} уменьшается на 13.7–36.6% (рис. 4). Таким образом, желательно проведение сорбции при значениях величины гидромодуля раствор/сорбент 50–200 л/кг.

Обнаружено, что при увеличении температуры проведения сорбции в системах $\Phi\Pi$ -ион Mn^{2+} на 60°С (в интервале от 273 К до 333 К) степень извлечения снижается на 31.6—72.6% в зависимости от структуры фармакофора (табл. 4). Причиной этому, вероятно, является ослабление взаимодействия между ионами Mn^{2+} и поверхностью сорбента.

Влияние температуры на сорбцию ионов различных металлов поверхностью сорбента обычно оценивается по термодинамическим параметрам,



Рис. 4. Зависимости степени извлечения ионов Mn²⁺ пектиновыми сорбентами от модуля раствор/сорбент.

таким как энтальпия (ΔH°), энтропия (ΔS°) и свободная энергия Гиббса (ΔG°). Анализ термодинамических параметров (табл. 4) показал, что энтальпия (ΔH°) адсорбшии ионов Mn²⁺ на модифицированных пектинах имеет отрицательные значения, свойственные для экзотермического процесса, который можно рассматривать как обратимую хемосорбцию с участием сорбционных центров и молекул растворителя в реакциях сольватации и комплексообразования [25]. Следует отметить, что зависимость носит достаточно выраженный характер, поскольку к химической адсорбции принято относить процессы с величиной $(\Delta H^{\circ}) > -100 \ \kappa \ Дж/моль.$ Энтропийная составляющая адсорбции ΔS° также принимает отрицательное значение по мере того как взаимодействие заставляет молекулы сорбата терять определенное число степеней свободы, поскольку ионы Mn²⁺ ограничивают подвижность макромолекул биополимеров, уменьшая возможное число конформаций пиранозных звеньев, что приводит к упорядочиванию полимерных матриц. Отрицательные значения ΔG° свидетельствуют о смещении равновесия в сторону перехода ионов Mn²⁺ из водной фазы в фазу твердого сорбента.

Таким образом, модифицирование пектина биологически активными органическими кислотами является одним из способов повышения его сорбционной активности. Увеличение сорбционной емкости в ряду сорбентов: ПК-СК > ПК-АК > > ПК-5АСК > ПК-НК может быть обусловлено изменением их структурно-адсорбционных характеристик: повышением пористости W, площади удельной поверхности S_{ya} и уменьшением константы кислотной диссоциации р K_a за счет модифицирования полисахарида фармакофорами, имеющими полярные функциональные группы. Подобраны оптимальные условия проведения процесса сорбции ионов Mn²⁺ исследуемыми

Сорбент	<i>Т</i> , К	α, %	$-\Delta H^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta S^{\circ}$, Дж/(моль К)	$-\Delta G^{\circ}_{298}$, кДж/моль
ПК	273	91.8	24.3 ± 0.5	26.8 ± 0.4	16.4 ± 0.1
	293	74.4			
	313	68.3			
	333	60.2			
ПК-СК	273	87.6	48.7 ± 0.4	113.7 ± 0.7	15.4 ± 0.2
	293	86.0			
	313	44.3			
	333	15.0			
ПК-АК	273	93.0	45.6 ± 0.6	100.5 ± 0.5	16.2 ± 0.3
	293	85.2			
	313	42.0			
	333	32.2			
ПК-5АСК	273	90.0	37.5 ± 0.7	74.0 ± 0.6	15.7 ± 0.5
	293	80.1			
	313	52.5			
	333	33.5			
ПК-НК	273	78.2	23.4 ± 0.5	29.5 ± 0.7	14.7 ± 0.2
	293	74.5			
	313	52.5			
	333	38.1			

Таблица 4. Термодинамические параметры сорбции ионов Mn²⁺ пектином/фармакофорсодержащими пектинами

сорбентами, при которых достигаются максимальные значения сорбционной емкости (pH 4.0–6.0, V/m = 50-200 л/кг, T = 273 K). Установлено, что сорбция ионов Mn^{2+} на исследуемых сорбентах описывается эмпирическим уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о мономолекулярном механизме сорбции. Фармакофорсодержащие пектиновые материалы могут представлять интерес в качестве энтеросорбентов.

Статья подготовлена в рамках выполнения программы ФНИ государственных академий на 2013–2020 гг. госзадание № АААА-А20-120012090024-5. Анализы (измерения и расче-ты) выполнены на оборудовании ЦКП "Хи-мия" УфИХ УФИЦ РАНи РЦКП "Агидель" УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 12. P. 1836. https://doi.org/10.1134/S0036024412120199
- Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V. // Russ. J. Applied Chem. 2015. V. 88. № 3. P. 436. https://doi.org/10.1134/S107042721503012X
- Pestov A.V., Mehaev A.V., Kodess M.I. et al. // Carbohydrate Polymers. 2016. V. 138. P. 309. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.057
- 4. *Wu Y.-W., Jiang Y.-Y., Wang F., Han D.-Y.* // At. Spectrosc. 2007. V. 28. № 5. P. 183.

- O'Connell D.W., BirkinshawC., O'Dwyer T.F. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 2006. V. 81. P. 1820. https://doi.org/10.1002/jctb.1609
- Sriamornsak P. // Silpakorn University International Journal. 2003. V. 3. P. 206–228. https://www.researchgate.net/publication/215872059.
- Khotimchenko M., Kovalev V., Khotimchenko Yu. // J. of Hazardous Materials. 2007. V. 149. P. 693. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.030
- 8. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Коновалов А.И. и др. Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность. Казань: Изд. "Печать-сервис XXI век", 2011. 224 с.
- Markov P.A., Popov S.V., Nikitina I.R. et al. // Russ. J. Bioorganic Chemistry. 2011. V. 37. P. 817. https://doi.org/10.1134/S1068162011070132
- Khozhaenko E., Kovalev V., Podkorytova E., Khotimchenko M. // Science of the Total Environment. 2016. V. 565. P. 913. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.108
- 11. *Sibikina O.V., Iozep A.A., Moskvin A.V.* // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2009. V. 43. № 6. P. 341. https://doi.org/10.1007/s11094-009-0292-1
- Kim M., Atallah M.T., Amarasiriwardena C., Barnes R. // J. Nutr. 1996. V. 126. P. 1883. https://doi.org/10.1093/jn/126.7.1883
- Minzanova S.T., Mironov V.F., Vyshtakalyuk A.B. et al. // Carbohydrate Polymers. 2015. V. 134. P. 524–533. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.034
- 14. Sagitova A.F., Mudarisova R.Kh., Kukovinets O.S. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 10. P. 2039–2043. https://doi.org/10.1134/S0044453718100278

- Mata Y.N., Torres E., Blázquez M.L., Ballester A. et al. // Advanced Materials Research. 2007. V. 20. P. 599. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.20-21.599
- 16. Minzanova S. T., Mironov V.F., Vyshtakalyuk A.V. et al. // Reports of the Academy of Sciences. 2013. V. 452. № 2. P. 230. https://doi.org/10.1134/S0012500813090048
- 17. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Медицина, 1984. Т. 2. 405 с.
- Mudarisova R., Kukovinets O., Sagitova A., Novoselov I. // Biointerface Research in Applied Chemistry. 2020. V. 10. № 4. P. 5724. https://doi.org/10.33263/BRIAC104.724732
- Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2001. 463 с.

- Рафиков С.Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С.Р. Рафиков, В.Т. Будтов, Ю.Б. Монаков. М.: Наука, 1978. 328 с.
- 21. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. Москва, Ленинград: Химия, 1964. 380 с.
- 22. *Hawari A., Rawajfih Z., Nsour N.* // J. of Hazardous Materials. 2009. V. 168. P. 1284. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.014
- 23. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208с.
- 24. *Гельферих Ф.* Иониты: Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
- Farooq U., Umar Farooq, Janusz A Kozinski, Misbahul Ain Khan, Makshoof Athar // Bioresource Technology. 2010. V. 101. P. 5043. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030

_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.723.2

СОПОСТАВЛЕНИЕ ДВУХ ВАРИАНТОВ КАРТ РАЗДЕЛЕНИЯ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2022 г. В. И. Дейнека^{а,*}, Е. Ю. Олейниц^а, И. П. Блинова^а, Л. А. Дейнека^а

^аБелгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015, Белгород, Россия

*e-mail: deineka@bsu.edu.ru Поступила в редакцию 26.09.2021 г.

Поступила в редакцию 20.09.2021 г. После доработки 15.11.2021 г. Принята к публикации 15.02.2022 г.

Впервые сопоставлены два типа карт разделения¹, основанные на 1) зависимости логарифма фактора удерживания от объемной доли органического модификатора и на 2) методе анализа относительного удерживания; оба типа карт согласованы между собой. Показано, что для сопоставления энергий взаимодействия сорбатов сложной смеси необходимо использовать параметры квадратичных уравнений зависимости удерживания от объемной доли органического модификатора, экстраполированные на нулевое содержание органического модификатора в подвижной фазе. Установлено, что для сопоставления энергий взаимодействия сорбатов с органическими модификаторами подвижных фаз удобны карты разделения второго типа с линейными линиями трендов. Показаны дополнительные возможности применения этого метода в специальных случаях. Сделан вывод, что возможна замена экологически вредного ацетонитрила на более благоприятный ацетон для разделения 3-глюкозидов основных шести антоцианидинов.

Ключевые слова: обращенно-фазовая ВЭЖХ, карты разделения двух типов, согласованность, физический смысл параметров аппроксимации, "зеленая" хроматография

DOI: 10.31857/S0044453722080076

В настоящее время обращенно-фазовая ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ) – наиболее часто используемый хроматографический метод [1]. При этом использование метода осложнено существованием более 600 марок коммерчески доступных стационарных фаз, свойства которых зависят от технологии приготовления с некоторыми различиями даже между колонками одной марки, но разных партий. Соответственно, возникают проблемы сопоставления этих фаз для определения возможности замены или при оптимизации селективности разделения сложных смесей сорбатов.

Под селективностью разделения пары соединений в хроматографии подразумевается отношение исправленных времен, исправленных объемов или факторов удерживания сорбатов *i* и *j* [2]:

$$\alpha = \frac{V_{\rm R}'(j)}{V_{\rm R}'(i)} = \frac{t_{\rm R}'(j)}{t_{\rm R}'(i)} = \frac{k_{\rm R}(j)}{k_{\rm R}(i)},$$
если $k_{\rm R}(j) > k_{\rm R}(i),$
(1)

где α — селективность (или фактор разделения), $V'_{\rm R}$ и $t'_{\rm R}$ — исправленные объемы или времена удерживания, а $k_{\rm R}(i)$ или $k_{\rm R}(j)$ — факторы удерживания, соответственно, компонентов *i* и *j*.

Но селективность трудно признать надежной характеристикой, поскольку этот параметр обычно зависит от состава подвижной фазы даже для данных сорбатов и данной стационарной фазы. При этом нередки случаи, при которых смена соотношения компонентов подвижной фазы приводит к инверсии порядка элюирования некоторых пар сорбатов. Поэтому сопоставление селективности разделения сорбатов в одном или в ограниченном числе составов подвижных фаз даже выбранной системы на различных стационарных фазах в общем случае бесперспективно. Поэтому, например, неточно утверждение о том, что дигликозиды антоцианидинов удерживаются в условиях ОФ ВЭЖХ слабее, чем моногликозиды [3].

Используемый в настоящее время метод, основанный на линейных соотношениях энергий сольватации (LSER, [1]) в широком диапазоне составов подвижных фаз, требует значительных временных затрат. При этом различия между экспериментальными и расчетными значениями су-

¹ Данный термин использовался также в третьем издании книги: Снайдер Ллойд Р., Киркленд Джозеф Дж., Долан Джон У.Введение в современную жидкостную хроматографию. М.: Изд-во АО "РИЦ "Техносфера", 2020.

N⁰	Сорбат	Пара	D ²		
	Сороат	a_0	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	Λ
1	Дельфинидин-3-глюкозид, Dp3G	1.3628	-0.1878	0.0028	0.99995
2	Дельфинидин-3-рутинозид, Dp3R	1.6524	-0.2169	0.0035	0.99996
3	Цианидин-3-глюкозид, Cy3G	1.6365	-0.1942	0.0036	0.99995
4	Цианидин-3-рутинозид, Су3R	1.9659	-0.2258	0.0044	0.99996

Таблица 1. Зависимость удерживания четырех антоцианов от состава подвижной фазы системы CH₃CN-HCOOH (10 об. %)-вода

щественны даже для сорбатов "тренировочного ряда" [4].

С другой стороны, можно учесть, что изменение удерживания сорбатов с ростом концентрации органического модификатора подвижной фазы в узком диапазоне концентраций модификатора обычно описывается линейным уравнением Снайдера [5]:

$$\lg k(i) = a_0(i) - a_1 \varphi(OM), \qquad (2)$$

где логарифм фактора удерживания сорбата *i* линейно зависит от φ (объемной доли органического модификатора (OM)), а $a_0(i)$ – асимптотическая характеристика – логарифм фактора удерживания сорбата в подвижных фазах с $\varphi = 0$. Однако в широком диапазоне составов подвижных фаз экспериментальные данные лучше описываются квадратичным уравнением [6]:

$$\lg k(i) = a_0 - a_1 \varphi(OM) + a_2 \varphi^2(OM).$$
(3)

Параметры уравнения (3) для четырех антоцианов приведены в табл. 1.

С другой стороны, в некотором диапазоне составов подвижных фаз по модели вытеснения [7] при сорбции сорбата на стационарной фазе высвобождается *n* молей органического модификатора по уравнению:

$$\lg k(i) = a_i - n(i) \lg c(OM).$$
(4)

Такое же уравнение описывает удерживание и вещества, принимаемого в качестве вещества сравнения:

$$\lg k(\mathbf{R}) = a_{\mathbf{R}} - n(R) \lg c(\mathbf{OM}).$$
⁽⁵⁾

Исключая концентрацию ОМ из уравнений (4) и (5), получаем уравнение относительного удерживания:

$$\lg k(i) = \frac{n(i)}{n(\mathbf{R})} \lg k(\mathbf{R}) + a_i - \frac{n(i)}{n(\mathbf{R})} a_{\mathbf{R}},$$
 (6)

$$\lg k(i) = a_0 + a_1 \lg k(\mathbf{R}).$$
 (7)

И хотя величины чисел высвобождения молекул органического модификатора не постоянны во всем диапазоне составов подвижных фаз, их соотношение (*a*), как показывает эксперимент, остается постоянным в широком диапазоне составов.

В настоящей работе предлагается использование карт разделения, представляющих собой графическое изображение зависимости логарифмов факторов удерживания группы разделяемых веществ от состава подвижной фазы (метод 1) или от удерживания одного из этих веществ (метод 2), определенных для различных составов подвижных фаз выбранной элюентной системы. Впервые оценивается согласованность обоих типов подвижных фаз и предлагается способ сопоставления селективности выбранной стационарной фазы в различных подвижных фазах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали экстракты антоцианов из коллекции лаборатории, полученные настаиванием растительных материалов в 0.1 М водном растворе соляной кислоты при комнатной температуре вне доступа прямого солнечного света. Экстракты хранили в морозильной камере в пластиковой посуде. Разделение антоцианов осуществляли на оборудовании Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным детектором. Хроматограммы записывали при 520 нм. Использовали хроматографическую колонку: 150×4.6 мм Symmetry C18 (3.5 мкм); температура термостата колонок 40°С. Мертвое время определяли по щавелевой кислоте. Хроматограммы регистрировали и обрабатывали с использованием программы ChemStation.

Для сокращенного обозначения антоцианов в работе использовали: Dp — дельфинидин (3,5,7,3',4',5'-гексагидроксофлавилий), Cy — цианидин (3,5,7,3',4'-пентагидроксофлавилий), Pt — петунидин (3,5,7,3',4'-пентагидроксо-5'-метоксифлавилий), Pn — пеонидин (3,5,7,4'-тетрагидрок-



Рис. 1. Карта разделения первого типа, основанная на уравнении зависимости логарифма фактора удерживания от объемной доли органического модификатора; вещества: *1* – Dp3G, *2* – Dp3R, *3* – Cy3G, *4* – Cy3R; элюентная система: CH₃CN–10 об. % HCOOH–вода, 40°C.

со-3'-метоксифлавилий), Мv – мальвидин (3,5,7,4'-тетрагидроксо-3',5'-диметоксифлавилий). Глюкозиды обозначали буквой G, а рутинозиды (рамнозилглюкозиды) – буквой R.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработка экспериментальных данных по уравнению (3) позволяет построить первый тип карт разделения для данной стационарной фазы и выбранной элюентной системы. Так, например, для четырех антоцианов — 3-глюкозидов и 3-рутинозидов (рамнозилглюкозидов) дельфинидина и цианидина (Dp3G, Dp3R, Cy3G и Cy3R) плодов черной смородины такая карта разделения представлена на рис. 1.

Важное свойство этого способа анализа удерживания состоит в том, что предполагается возможность экстраполяции удерживания сорбатов на $\phi = 0$ в подвижной фазе. Впрочем, получаемые при этом параметры весьма условны, поскольку при малых содержаниях органического модификатора многие стационарные фазы С18 подвержены коллапсу фаз [8]. Следовательно, строгая экспериментальная проверка корректности экстраполяционных результатов далеко не всегда возможна. Тем не менее, эти значения уже не зависят от концентрации и типа органического модификатора, т.е. зависят только от свойств самой стационарной фазы. Поэтому информационно важный порядок удерживания группы сорбатов, зависящий только от взаимодействия сорбата со стационарной фазой (из водного раствора кис-



Рис. 2. Карта разделения второго типа, основанная на уравнении относительного удерживания; вещества: 1 - Dp3G, 2 - Dp3R, 3 - Cy3G, 4 - Cy3R; элюентная система: CH₃CN-10 об. % HCOOH-вода, 40°C.

лотного модификатора) необходимо строить по экстраполяционным логарифмам удерживания именно в отсутствие органического модификатора в подвижной фазе. В нашем случае:

$$t_{\rm R}({\rm Dp3G})_{\rm aq} < t_{\rm R}({\rm Cy3G})_{\rm aq} < t_{\rm R}({\rm Dp3R})_{\rm aq} < t_{\rm R}({\rm Cy3R})_{\rm aq}.$$

Именно указаный порядок следует использовать для сопоставления свойств различных стационарных фаз относительно выбранных сорбатов. При этом тип элюентной системы, т.е. выбор органического модификатора при получении исходных данных, уже не имеет значения.

Изменение указанного порядка в подвижных фазах, содержащих органический модификатор (например, ацетонитрил), зависит от энергии взаимодействия этого сорбата и с подвижной, и со стационарной фазой, которая также насыщается органическим модификатором (ацетонитрилом). При добавках ацетонитрила в подвижную фазу падение удерживания обоих 3-рутинозидов происходит быстрее, чем 3-глюкозидов, поэтому порядок элюирования быстро изменяется на другой:

$$t_{\rm R}({\rm Dp3G})_i < t_{\rm R}({\rm Dp3R})_i < t_{\rm R}({\rm Cy3G})_i < t_{\rm R}({\rm Cy3R})_i$$
.

Именно такой порядок элюирования данных четырех сорбатов наблюдается в обычных составах подвижных фаз практически во всех опубликованных работах по разделению антоцианов плодов черной смородины в реально используемых составах подвижных фаз, например, в работах [9–14].

N⁰	Confor	Пара	_* / _**		
	Copoar	<i>a</i> ₀	<i>a</i> ₁	<i>R</i> ²	a_0^{*}/a_0
1	Дельфинидин-3-глюкозид, Dp3G	-0.294	1.017	0.99996	1.363/1.419
2	Дельфинидин-3-рутинозид, Dp3R	-0.229	1.175	0.99998	1.652/1.694
3	Цианидин-3-глюкозид, Су3G	0	1	_	1.637/1.637
4	Цианидин-3-рутинозид, Су3R	0.081	1.144	1.00000	1.966/1.953

Таблица 2. Относительное удерживание трех антоцианов при использовании цианидин-3-глюкозида в качестве вещества сравнения в подвижной фазе системы CH₃CN–HCOOH (10 об. %)–вода

Примечание: a_0^* – из уравнений (3); a_0^{**} – расчет по уравнениям (7).

В общем случае изменений порядков элюирования двух (и более) веществ может быть несколько, но для определения каждого из них необходимо указать только стартовый порядок и зависимость удерживания каждого компонента от состава подвижной фазы. Для учета второй характеристики квадратичная зависимость по уравнению (3) не удобна. Для этого лучше составить карту разделения второго типа — по уравнению (7), с сорбатом сравнения СуЗG (рис. 2).

Отметим, что при построении карты селективности можно не обращать внимания на точность приготовления подвижной фазы (включая смену партии растворителя), и для построения карты достаточно использования двух различных составов подвижных фаз, что существенно сокращает затраты времени.



Рис. 3. Корреляции между величинами удерживания 3-рутинозидов и 3-глюкозидов дельфинидина и цианидина для элюентной системы CH₃CN-10 об. % HCOOH-вода; линии *1* – Dp3R vs Dp3G, *2* – Cy3R vs. Cy3G.

На рис. 2, кроме точек, построенных по тем же экспериментальным данным, что и при построении карты разделения первого типа, нанесены точки (ромбы в правой верхней части рисунка) с использованием экстраполяционных величин a_0 , найденных по уравнению (3). Близость расположения этих точек к прямым линиям трендов по уравнению (7), которую можно оценить и по данным, приведенным в табл. 2, свидетельствует о согласованности двух типов карт разделения.

При этом второй метод позволяет построить еще один вид карты разделения второго типа, применив два различных образца сравнения – Cy3G для Cy3R и Dp3G для Dp3R, (рис. 3), в том же диапазоне составов подвижной фазы. Эта карта свидетельствует о том, что изменение удерживания 3-глюкозидов при переходе к 3-рутинозидам (присоединением рамнозильного радикала к существующему глюкозидному) для двух антоцианидинов (дельфинидина и цианидина) описывается близкими зависимостями. Это важно при идентификации пиков на хроматограммах при ограниченном наборе стандартных соединений. Более того, для одного и того же состава подвижной фазы и одной и той же стационарной фазы зависимость удерживания 3-рутинозидов от удерживания 3-глюкозидов пяти антоцианидинов также описывается линейной зависимостью [15]. Наконец, известен еще один вариант использования сравнительных диаграмм для хроматограмм, записанных при одном и том же составе подвижных фаз, как прямой перенос метода сходственных рядов, предложенного М.Х. Карапетьянцем на удерживание однотипных производных различных основ, например, антоцианидинов [16].

Применим предложенные карты разделения для сопоставления удерживания изомерных 3-глюкозидов шести основных антоцианидинов (дельфинидина, цианидина, петинидина, пеларгонидина, пеонидина и мальвидина) в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Разделение этих ан-



Рис. 4. Карта разделения второго типа для 3-глюкозидов основных природных антоцианидинов в двух элюентных системах: CH_3COCH_3-10 об. % HCOOH-вода (с индексами *a*) и CH_3CN-10 об. % HCOOH-вода (с индексами *b*); вещества: 1 - Dp3G, 2 - Cy3G, 3 - Pg3G, 4 - Pt3G, 5 - Pn3G, 6 - Mv3G.



Рис. 5. Группировка линий трендов по числу гидроксильных групп в структуре антоцианов; элюентная система: CH₃COCH₃-10 об. % HCOOH-вода; нумерацию сорбатов см. рис. 4.

тоцианов на колонке SymmetryTM C18 в двух элюентных системах — на основе традиционного ацетонитрила и при его замене на "зеленый" (т.е. экологически более благоприятный ацетон) при подкислении подвижных фаз муравьиной кислотой (10 об. %), представлено на рис. 4.

При линейной аппроксимации на данном рисунке для одинаковых антоцианов в разных элюентных системах эти линии имеют тенденцию к

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

пересечению в правой части карты разделения. При этом линии для мальвидина и пеонидина пересекаются в точках с одной и той же абсциссой, что можно интерпретировать как достижение составов с нулевым содержанием органического модификатора с эквивалентными свойствами подвижных фаз обеих элюентных систем. Для этих веществ и Pg3G координаты точек пересечения совпадают с полученными по уравнению (3) в элюентах систем: ацетон-10 об. % муравьиной кислоты-вода и ацетонитрил-10 об. % муравьиной кислоты-вода, как предполагалось выше. Соответственно, в обеих элюентных системах порядок энергии взаимодействия антоцианов с С18-фазой становится одинаковым вследствие равенства нулю концентраций органических модификаторов для подвижных фаз в этом случае:

$$t_{\rm R}({\rm Dp3G})_{\rm aq} < t_{\rm R}({\rm Cy3G})_{\rm aq} < t_{\rm R}({\rm Pg3G})_{\rm aq} < < t_{\rm R}({\rm Pg3G})_{\rm aq} < < t_{\rm R}({\rm Pt3G})_{\rm aq} < t_{\rm R}({\rm Mv3G})_{\rm aq}$$

и этот порядок в реальных составах подвижных фаз включает только одну инверсию:

$$t_{\rm R}({\rm Dp3G}) < t_{\rm R}({\rm Cy3G}) < t_{\rm R}({\rm Pt3G}) < t_{\rm R}({\rm Pt3G}) < t_{\rm R}({\rm Pt3G}) < t_{\rm R}({\rm Pt3G}) < t_{\rm R}({\rm Mv3G}).$$

Наконец, при экстраполировании удерживания антоцианов на подвижные фазы с большой элюирующей силой (перемещаясь влево на карте разделения) прямые линии аппроксимации антоцианов группируются по числу ОН-групп в агликоне в элюентах на основе ацетона (рис. 5), как и в элюентах на основе ацетонитрила [17].

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований "Аспиранты", номер 20-33-90031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Žuvela P., Skoczylas M., Jay Liu J. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 3674.
- 2. Ettre L.S. // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 819.
- 3. Welch C.R., Wu Q., Simon J.E. // Curr. Anal. Chem. 2008. V. 4. P. 75.
- Jirksl Š., Machovcová M., Ševčík J.G.K. // Acta Chromatographica. 2016. V. 28. P. 59.
- Snyder L.R., Dolan J.W., Gant J.R. // J. Chromatogr. A. 1979. V. 165. P. 3.
- Schoenmakers P.J., Billiet H.A.H., Tijssen R. et al. // Ibid. 1978. V. 149. P. 519.
- 7. Murakami F. // J. Chromatogr. 1979. V. 178. P. 393.
- Walter T.H., Iraneta P., Capparella M. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1075. P. 177.

- Nielsen I.L.F., Haren G.R., Magnussen E.L. et al. // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. P. 5861.
- Šimerdová B., Bobríková M., Lhotská I. et al. // Foods. 2021. V. 10. 1745.
- 11. Bordonaba J.G., Crespo P., Terry L.A. // Food Chem. 2019. V. 129. P. 1265.
- Дейнека Л.А., Шапошник Е.И., Гостищев Д.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 4. С. 529.
- Slimestad R., Solheim H. // J. Agric. Food Chem. 2002. V. 50. P. 328.
- Jakobek L., Seruga M., Medvidović-Kosanović M. et al. // Deutsche Lebensmitlel-Rundschau. 2007. V. 103. P. 58.
- 15. Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Олейниц Е.Ю. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 2. С. 150.
- Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Чулков А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 5. С. 790.
- 17. Дейнека В.И., Олейниц Е.Ю., Саласина Я.Ю. и др. // Там же. 2021. Т. 95. С. 1278.

— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.183

ОПТИМИЗАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПЕПТИДОВ Galleria mellonella

© 2022 г. К. Е. Полунин^{*a*}, О. С. Федоткина^{*b*}, И. А. Полунина^{*a*}, А. К. Буряк^{*a*,*}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия ^bООО "СамараНИПИнефть", 443010 Самара, Россия

> *e-mail: akburyak@mail.ru Поступила в редакцию 21.12.2021 г. После доработки 21.12.2021 г. Принята к публикации 27.12.2021 г.

Методом ОФ ВЭЖХ исследованы условия разделения смесей антимикробных пептидов гемолимфы *Galleria mellonella*, позволяющие количественно выделить и идентифицировать целевые пептиды методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Дана оценка термодинамических и кинетических характеристик сорбции индуцированных пептидов на октадецилсиликагеле и пористом графитированном углероде, получены корреляционные зависимости между расчетными и экспериментальными временами удерживания пептидов, между их первичной структурой и удерживанием. Определены оптимальные условия разделения смесей антимикробных пептидов иммунизированной гемолимфы, на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 в условиях градиентного элюирования.

Ключевые слова: хроматографическое разделение смесей, антимикробные пептиды *Galleria mellonella* **DOI:** 10.31857/S0044453722080209

Возрастающая устойчивость патогенных бактерий к классическим антибиотикам стимулирует поиск новых эффективных лекарственных средств. В качестве альтернативы антибиотикам рассматриваются антимикробные пептиды, продуцируемые различными организмами для защиты от патогенов и токсикантов. Преимущества антибактериальных пептидов: селективность, быстродействие, широкий антибактериальный спектр [1, 2]. Насекомые, в частности, личинки гусениц Galleria mellonella L (GM), широко используются в качестве модельных живых организмов при исследовании иммунного ответа на воздействие бактерий, грибков и вирусов [3, 4]. Защитные пептиды, состоящие из нескольких аминокислотных остатков, сорбируются на поверхностности клеточной мембраны агрессоров, повышают ее проницаемость и в отдельных случаях вызывают распад мембраны. Смесь антимикробных пептидов в гемолимфе GM, как показали исследования [3-9], содержит вещества, относящиеся к разным классам органических соединений, которые сильно различаются по сорбционным свойствам. Природа и количество аминокислот, а также их последовательность в цепи пептидов определяют их уникальную пространственную структуру и биологические функции. Механизм антимикробной активности пептидов во многих случаях сходен с их хроматографическим поведением (адсорбция, изменение конформации, взаимодействие гидрофобных и гидрофильных участков). Все это указывает на перспективность применения хроматографических методов, включая расчет термодинамических характеристик адсорбции, для изучения биологической активности пептидов. Хроматографические методы позволяют целенаправленно проводить фракционирование сложных биологически активных жидкостей и выделять пептидные продукты для масс-спектрометрического анализа. Интерпретация полученных масс-спектров по базам данных и на веб-сервисах существенно облегчает задачу идентификации пептидов [10-14]. При хроматографическом разделении сложных смесей, содержащих пептиды разных классов, практически невозможно полностью учесть все варианты молекулярных взаимодействий и предвидеть отклик системы на изменение тех или иных условий опыта. Для устанавления связи между строением пептидов и величинами их хроматографического удерживания используется полуэмпирическое моделирование, основанное на общих представлениях о механизмах сорбции в системах разного типа. Чаще всего используются простые и универсальные модели предсказания времен удерживания пептидов, основанные на больших выборках: модель SSRCalc (Sequence Specific Retention Calculator),

ПОЛУНИН и др.

№ пеп- тида	Пептид	Аминокислотная последовательность пептида (однобуквенный код)	<i>М</i> , Да	n*	p <i>I</i> **
1	Cecropin-B-analog	WKVFKKIEKIGRNIRNGIVKAGPLIAVLGEAKAL	3728	34	11.02
2	Cecropin-D-like peptide	ENFFKEIERAGQRIRDAIISAAPAVETLAQAQKIIKGGD	4253	39	6.45
3	Proline-rich antimi- crobial peptide 1	DIQIPGIKKPTHRDIIIPNWNPNVRTQPWQRFGGNKS	4320	37	10.99
4	Galleria defensin 1	DTLIGSCVWGATNYTSDCNAECKRRGYKGGHCGSFLN- VNCWCE	4715	43	7.25
5	Galleria defensin 2	DTLIGRCVWGATNYTSDCNAECKRRGYKGGHCGSFL- NVNCWCE	4786	43	7.25
6	Lebocin-like anionic peptide 1	EADEPLWLYKGDNIERAPTTADHPILPSIIDDVKLDPNR- Rya	4816	42	4.51
7	Proline-rich antimi- crobial peptide 2	EIRLPEPFRFPSPTVPKPIDIDPILPHPWSPRQTYPIIARRS	4929	42	9.97
8	Defensin-like peptide	DKLIGSCVWGATNYTSDCNAECKRRGYKGGHCGSF- WNVNCWCEE	4949	44	7.46
9	Anionic antimicrobial peptide 2	ETESTPDYLKNIQQQLEEYTKNFNTQVQNAFDSDKIK- SEVNNFIESLGKILNTEKKEAPK	6980	60	4.80
10	Lysozyme	KTFTRCELVQALRRQGFDEAK-LRDWVCLVENESRGRT- DIVGKPNKNGSRDYGLFQINDKYWCSNTSKAGKDCNI- TCSQLLTDDITVASKCAKKVYKRHNFMAWYGWRNHC- QNKPLPDISKC	14027	121	9.53
11	Apolipophorin-3	DASTPLQDLEKHAAEFQKTFSEQLNAFTNSKDTKEFNT- ALKEGSDSVLQQLNALASSLQKALNDANGKAKEALEQ- TRTNLERTAEELRRAHPDVERQAGALRDRLQTAVQATV- QETQKLAKTVGANLEETNKKLAPQIKSAYDDFVKQAQE- VQKKLHEAASKQ	18075	186	8.59
12	27 кДа hemolymph protein precursor	DTLKAQCKKNGAEDKAQDVENAAKNFVECVKGLFDF- STIKKEIEDAKPNGALDEVFGKYCAKSPQLKTCIHTLTT- SATPCLEASVREQVGPINNGADQLIDFICYKDGDRIALF- IAEGGPECFQEKSEGIRACAEKLKNNVGSVEAAQSLTL- VEQCGKYDELTACIIKSLEECST-PTPGNMAESLFRFVR- KGSPCNKAAPLKN	23764	219	5.3

Таблица 1. Антибактериальные пептиды, обнаруженные в гемолимфе Galleria mellonella

* *n* – Число аминокислотных остатков в пептиде

** p*I* – Изоэлектрическая точка

анализирующая параметры гидрофобности пептидов [14, 15] и модель BioLCCC (Liquid Chromatography of Biomacromolecules at Critica 1 Conditions), использующая анализ эффективных энергий адсорбции аминокислотных остатков и компонентов растворителя [16, 17].

Целью работы являлась оптимизация условий хроматографического разделения смеси пептидных продуктов, индуцированных организмом GM в ответ на воздействие грамположительных бактерий *Bacillus cereus* (*B.cereus*) и несимметричного диметилгидразина. Биоактивные пептидные продукты, получаемые на основе иммунных реакций GM, в дальнейшем могут стать основой для разработки новых фармакологических средств и средств защиты от токсикантов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали личинки GM, выращенные в питомнике Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН [18]. Антибактериальные пептиды, приведенные в табл. 1, индуцировались в гемолимфе личинок GM после их иммунизации бактериями *B.cereus, Escherichia coli* или токсичным несимметричным диметилгидразином [7–9].

Способы получения гемолимфы личинок, подготовки образцов к биохимическим и физи-

№	Элюенты	Режим градиентного элюирования	Скорость элюента, <i>Т</i> °С колонки	Объем вводимой пробы, диапазон сбора фракций
1	$A = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y}]^*$ $B = [AcCN]^{**}$	5-80% <i>В</i> за 30 мин, 80-100% <i>В</i> в диапазоне 30-32 мин	0.5 мл мин ⁻¹ 25°С	20 мкл, 1–30 мин (через 1 мин)
2	$A = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y}]$ $B = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y} \text{ B} \text{ AcCN}]$	5—80% <i>В</i> за 30 мин, 80—100% <i>В</i> в диапазоне 30—32 мин	0.5 мл мин ⁻¹ 25°C	60 мкл, 3–9 мин (через 3 мин), 9–21.5 мин (через 0.5 мин), 21.5–30.5 мин (через 3 мин)
3	$A = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y}]$ $B = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y} \text{ B} \text{ AcCN}]$	10% <i>В</i> за 5 мин, 10–80% <i>В</i> в диапазоне 5–45 мин	0.5 мл мин ⁻¹ 25°C	25 мкл, 5–45 мин (через 1 мин)
4	$A = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y}]$ $B = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y} \text{ B} \text{ AcCN}]$	10% <i>В</i> за 10 мин, 10–80% <i>В</i> в диапазоне 10–50 мин	0.5 мл мин ⁻¹ 40°С	100 мкл, 10—50 мин (через 1 мин)
5	$A = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y}]$ $B = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y} \text{ B} \text{ AcCN}]$	10—50% <i>В</i> за 20 мин, 50—80% <i>В</i> в диапазоне 20—22 мин	0.5 мл мин ⁻¹ 25°C	100 мкл, 1—23 мин по 1 мин
6	$A = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y}]$ $B = [0.04\% \text{ T}\Phi\text{Y} \text{ B} \text{ AcCN}]$	35—80% <i>В</i> за 20 мин, 80—100% <i>В</i> в диапазоне 20—22 мин	0.5 мл мин ⁻¹ 25°C	20 мкл, 1—23 мин по 1 мин

Таблица 2. Условия хроматографического разделения антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* на колонках Zorbax Eclipse XDB-C18 и Hypercarb

Обозначения: ТФУ – трифторуксусная кислота, AcCN – ацетонитрил.

ко-химическим исследованиям подробно описаны в [7, 8].

Анализ и разделение антибактериальных пептидов методом ОФ ВЭЖХ проводили на колонках: Zorbax Eclipse XDB-C18, заполненной SiO₂-C18 (AgilentTechnologies, США), размером 150 \times \times 4.6 мм (размер зерна 5 мкм, диаметр пор 80 Å), и Hypercarb (ThermoScientific, США) размером 100×2.1 мм (размер зерна 5 мкм, диаметр пор 250 Å), упакованных в жидкостной хроматограф Agilent 1200 с диодно-матричным детектором и программным обеспечением ChemStation A.10.02. Свободный объем колонки определяли, используя нитрит натрия. Мертвое время колонки, измеренное в установленных условиях градиента ацетонитрила, составило 1.8 ± 0.2 мин. В качестве стандартов выбраны пептиды Nisin и Galleria defensin 1. Разделение пептидов осуществляли в условиях градиентного элюирования при переменном во времени составе бинарного растворителя. Режимы градиентного элюирования приведены в табл. 2.

Масс-спектрометрическое исследование фракций гемолимфы GM-методом МАЛДИ проводили на масс-спектрометре UltraFlex II TOF (Bruker Daltoniks, Германия), оснащенном азотным лазером ($\lambda = 337$ нм, энергия лазерного излучения 110 кДж, частота импульса до 20 Гц), времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном и про-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 96 № 8 2022

граммным обеспечением для сбора и обработки масс-спектров FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. Ускоряющее напряжение 25 кВ. Масс-спектры получали в режиме регистрации положительных ионов. Macc-спектрометр UltraFlex II TOF-TOF (Bruker Daltoniks), оснащенный неодимовым лазером ($\lambda = 355$ нм, энергия лазерного излучения 105 кДж, частота импульса до 20 Гц) и времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном, использовали для изучения фрагментации исходных метастабильных протонированных молекул пептидов в режиме распада за пределами ионного источника. Масс-спектры ионов-продуктов регистрировали методом LIFT (Bruker Daltonics). Начальное напряжение и ускоряющая разность потенциалов составляли 7 и 28 кВ соответственно. Точность измеренных моноизотопных масс [М + Н]⁺ в режиме рефлектрона составляла 0.007%, точность измеренных усредненных масс в линейном режиме 0.05-0.1%, точность измеренных масс фрагментов 1-2 Да (0.02-0.1%). Образцы для МАЛДИ готовили на мишенях Anchor-Сhip с матрицей НССА (α-циано-4-гидроксикоричная кислота) от Bruker Daltoniks.

Использовали систему Mascot [10] для определения первичной структуры пептидов на основании информации, получаемой при их диссоциации. Поиск проводился по массам метастабильных протонированных молекул пепти-



Рис. 1. Хроматограммы разделения на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 пептидных смесей гемолимфы *Galleria mellonella* после иммунизации *B.cereus* (1) и НДМГ (2) в режимах градиентного элюирования \mathbb{N} 1 (а) и \mathbb{N} 2 (б). Детектирование при 214 нм.

дов $[M + H]^+$, присутствующим в базе данных NCBI [11] и полученным в работах [7–9]. Определение первичной структуры неизвестных пептидов проводили на основании результатов процедуры секвенирования *de novo* [19].

Использовали AcCN (HPLC-gradient grad, Aldrich, США), 99% ТФУ (Alfa Aesar, Германия) и тридистиллированную воду, очищенную на фильтрах Millipore (Milli-P QG, Waters, США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматографическое разделение пептидных продуктов гемолимфы GM происходит за счет взаимодействий растворенных веществ с гидрофобной неподвижной фазой и водно-органическим элюентом. Оптимизация режима хроматографического разделения может быть проведена путем изменения селективности разделения за счет изменения состава и градиента подвижной фазы либо за счет радикального увеличения эффективности хроматографической колонки. На рис. 1 приведены хроматограммы разделения пептидных смесей иммунизированной гемолимфы GM на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 в условиях градиентного элюирования №№ 1 и 2 (табл. 2). Использование ион-парного агента ТФУ в подвижной фазе (режимы № 2-6) оказывает значительное влияние на селективность разделения пептидов. К тому же, по данным [20], использование ТФУ способствует подавлению нежелательных процессов в колонке.

Порядок элюирования пептидов гемолимфы GM в разных режимах разделения на октадецилсиликагеле в большинстве случаев зависит от массы M пептидов и количества звеньев n в их цепи, но может изменяться при добавлении ТФУ в элюент (табл. 3).

В режиме элюирования № 1 сравнительно короткоцепочечный пептид № 2 выходит из колонки после массивного пептида № 9. Модель SSR-Calc объясняет аномально сильное удерживание на SiO₂-С18 пептида № 2 его высокой гидрофобностью, так как в первичной структуре цекропинов содержится более половины гидрофобных остатков. После добавления ТФУ (режим № 3) наблюдается инверсия выхода пептидов №№ 2, 9 из колонки. По данным [20], величина и направление модифицирующего эффекта ион-парного агента зависят от знаков заряда ТФУ и пептидов. В кислой среде происходит протонизация концевых аминогрупп пептида № 9 (аргинин К) и удерживание пептида увеличивается. Пептид № 2 содержит кислые концевые карбоксильные группы (аспарагиновая D и глутаминовая E кислоты), ионизацию которых подавляет ТФУ.

Иммунизация гемолимфы GM сопровождается деструкцией некоторых исходных пептидов и образованием их фрагментов f массой 1–3 кДа с

№ пептида	Пептид	<i>М</i> , Да	k	<i>t</i> _R , мин			
Режим элюирования № 1							
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4320	6.6	13.8			
2f*	Cecropin-D-like peptide	2078	6.9	14.3			
5	Galleria defensin 2	4786	7.2	14.8			
6	Lebocin-like anionic peptide 1	4816	7.4	15.2			
4	Galleria defensin 1	4715	8.0	16.2			
9f	Anionic antimicrobial peptide 2	3420	8.5	17.2			
2f	Cecropin-D-like peptide	3031	8.9	17.9			
9	Anionic antimicrobial peptide 2	6980	9.4	18.8			
2	Cecropin-D-like peptide	4253	9.6	19.2			
	Режим элк	оирования № 3		I			
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4320	9.6	26.4			
6	Lebocin-like anionic peptide 1	4816	10.7	29.2			
4	Galleria defensin 1	4715	11.4	30.9			
	Nisin	3354	11.5	31.2			
1	Cecropin-B-analog	3728	11.6	31.4			
7	Proline-rich antimicrobial peptide 2	4929	12.2	33.7			
2	Cecropin-D-like peptide	4253	13.1	35.2			
9	Anionic antimicrobial peptide 2	6980	13.9	37.2			
11	Apolipophorin-3	18075	15.7	41.7			

Таблица 3. Физико-химические характеристики разделения смеси антибактериальных пептидов иммунизированной гемолимфы *Galleria mellonella* на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 в различных режимах градиентного элюрования

Обозначения: f* – фрагмент пептида.

установленной в [7–9] антибактериальной активностью.

На рис. 2а проведено сопоставление экспериментальных (режим элюирования № 3) и рассчитанных с помощью алгоритма SSRCalc значений $t_{\rm R}$ некоторых пептидов GM (табл. 3). Полученная линейная зависимость свилетельствует о возможности модели SSRCalc адекватно прогнозировать порядок элюирования короткоцепочечных пептидов GM. Модель BioLCCC дает худшие прогнозы, так как изначально была предложена для описания удерживания макромолекул полимеров и белков. Также для режима элюирования № 3, который мы считаем оптимальным, на рис. 26 приведена зависимость экспериментальных значений *t*_R от дифференциальных мольных энергий Гиббса $\delta(\Delta G)$, рассчитанных относительно стандартного пептида Nisin. Ее можно описать уравнением $\delta(\Delta G) = -0.0797 t_{\rm R} + 2.5082$ (коэффициент корреляции $r^2 = 0.994$) или в логарифмической форме $\delta(\Delta G) = -2.68 \ln t_{\rm R} + 9.2272$ ($r^2 =$ 0.9998). Полученная зависимость свидетельствует о том, что разделение пептидов GM происходит в соответствии с общими физико-химическими закономерностями, т.е. является отражением связи

порядка элюирования в данной системе с изменением свободной энергии Гиббса. Знание одной из взаимозависимых величин позволяет решить задачу определения или предсказания другой в данном процессе разделения.

Проведение хроматографии при повышенной температуре – удобное средство изменения селективности и повышения эффективности разделения. В табл. 4 приведены параметры удерживания антибактериальных пептидов в условиях режима элюирования № 4 при температуре 40°С. С повышением температуры роль специфических взаимодействий уменьшается, снижается вязкость растворителя, но усиливаются конформационные изменения в биомолекулах. приводящие к нарушениям в их вторичных структурах. Например, при изменении температуры от 25 до 40°С значение $t_{\rm R}$ цекропина № 2 увеличивается с 35.2 до 47.7 мин в результате раскручивания α-спиралей его молекул и увеличения площади их гидрофобного контакта с поверхностью неподвижной фазы. Разупорядоченные молекулы пептидов могут взаимодействовать друг с другом, образуя более устойчивую и энергетически выгодную конформацию. По-видимому, таким взаимодействием можно объяснить соэлюирование



Рис. 2. Корреляция экспериментальных (режим элюирования № 3) и рассчитанных (SSRCalc) значений времен удерживания t_R антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* (а) и зависимости экспериментальных значений t_R от дифференциальных мольных энергий Гиббса $\delta(\Delta G)$ (б): 1 – линейная зависимость, 2 – логарифмическая зависимость.

четырех фрагментов антимикробных пептидов $\mathbb{N} \mathbb{N} \mathbb{Q}$, 4, 7 при t_{R} = 39.6 мин. Повышение температуры нарушает адсорбционное равновесие в хроматографической системе и не позволяет реализовать критический режим. В результате модели SSRCalc и BioLCCC не способны правильно предсказывать параметры удерживания пептидов (табл. 4), корреляция между экспериментальными и расчетными значениями t_{R} отсутствует.

В результате проведенных исследований по оптимизации режима градиентного элюирования смеси пептидов гемолимфы GM путем изменения состава и скорости подвижной фазы, температуры колонки, протяженности градиента удалось получить хроматограммы с равномерным распределением сравнительно хорошо разрешенных пиков (рис. 3). Оптимальное разрешение получено в режиме градиентного элюирования № 3. Причем в этом режиме удалось добиться хроматографического разделения пептидов №№ 4, 7, 8 и исключить этап их очистки, что не удавалось ранее [7].

После иммунизации GM усложняется хроматографический профиль пептидных смесей гемолимфы (рис. 3), появляются новые пики и увеличивается интенсивность прежних сигналов, т.е. наглядно проявляется иммунный ответ организма. Идентификация пептидов методом МАЛДИ-

No	Поляна		$\delta(\Delta G),$		
JNg	пеннид	эксп	SSRCalc	BioLCCC	кДж моль ^{−1}
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	28.2	31.0	30.3	1.728
2f*	Cecropin-D-like peptide	35.7	24.5	24.8	0.739
		38.9	27.5	27.7	0.411
		39.6	26.0	26.2	0.343
6f	Lebocin-like anionic peptide 1	39.6	29.7	30.7	0.343
		39.6	29.7	30.7	0.343
7f	Proline-rich antimicrobial peptide 2	39.6	29.5	28.6	0.343
6	Lebocin-like anionic peptide 1	41.7	33.0	33.2	0.152
	Lysozyme	42.5	36.9	32.2	0.083
4	Galleria defensin 1	43.5	30.0	31.1	стандарт
8	Defensin-like peptide	47.3	30.9	29.9	-0.296
2	Cecropin-D-like peptide	47.7	35.1	30.6	-0.325
9f	Anionic antimicrobial peptide 2	48.7	30.7	28.7	-0.397
2f	Cecropin-D-like peptide	49.5	31.8	30.2	-0.453

Таблица 4. Физико-химические характеристики разделения смеси антибактериальных пептидов иммунизированной гемолимфы *Galleria mellonella* на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 при 40°С (режим элюирования № 4)

Обозначения: f* – фрагмент пептида.



Рис. 3. Хроматограммы пептидных смесей гемолимфы *Galleria mellonella* (режим элюирования № 3): 1 - до иммунизации, 2, 3 - после иммунизации*B. cereus*и несимметричным диметилгидразином, соответственно. Детектирование при 210 нм.

MC [7, 9] позволила установить, что воздействие бактерий и токсикантов приводит к деструкции исходных пептидов гемолимфы, их модификации и синтезу новых короткоцепочечных соединений с массой до 3 кДа с антибактериальной активностью.

Для разделения аминокислот. пептидов. антибиотиков и других высокополярных соединений в качестве сорбента часто используется пористый графитированный углерод (ПГУ), обладающий высокой удельной поверхностью и пористостью, механической прочностью и стабильностью в широком диапазоне значений рН и температур [21, 22]. Для разделения смеси антимикробных пептидов GM на колонке Hypercarb с сорбентом ПГУ сравнительно более удачным оказался режим градиентного элюирования № 6. Однако даже в этом режиме разделение пептидной смеси на колонке Hypercarb было намного хуже, чем на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 (рис. 4). В элюате удалось обнаружить только пептид № 6 ($t_{\rm R}$ = = 8.2 мин) и низкомолекулярные компоненты антикоагулянта (ЭДТА, тиомочевина). Пептид № 6 на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 удерживается сравнительно слабее ($t_{\rm R} = 3.5$ мин), что соответствует данным [22] о больших временах удерживания аминокислот на Hypercarb по сравнению с фазами на основе силикагеля.

Сильное удерживание антибактериальных пептидов GM на колонке Hypercarb связано с высокими значениями теплот их адсорбции (табл. 5), которые были рассчитаны молекулярно-статистическим методом для графита и использованы для ПГУ (Hypercarb) с учетом эмпирического поправочного коэффициента [22]. При проведении расчетов полипептидную цепь представляли в виде суммы инкрементов аминокислотных остатков –HN–CH(R)–CO–. Зная теплоты их адсорбции и учитывая С-концевую аминокислоту, по аддитивным схемам определили теплоты адсорбции исследуемых пептидов на ПГУ.

Высокие значения теплот адсорбции пептидов позволяют предположить, что они хемосорбируются на ПГУ. По-видимому, структура ПГУ способствует возникновению π - π -взаимодействий с полярными группами пептидов, которые являются сильнополярными соединениями и при рН 2.5 имеют высокий положительный заряд (z = 5-8). Сила взаимодействия пептидов с ПГУ зависит от площади сорбированной молекулы, а также от типа и расположения ее функциональных групп по отношению к поверхности сорбента. Вблизи поверхности ПГУ конформация молекул пептидов может измениться, нарушится их вторичная структура и пептидные клубки развернутся. Адсорбция пептидных цепочек характеризуется высокими энергиями взаимодействия между молекулами и, соответственно, преимущественным вкладом энтальпийного фактора в удерживание. Однако необратимая в данных условиях потеря одной степени свободы позволяет говорить и о вкладе энтропийной составляющей в удерживание. Тот факт, что некоторые пептиды все-таки хроматографируются на Hypercarb, указывает на их глобулярное строение либо на неплоское расположение молекул пептидов на поверхности



Рис. 4. Хроматограммы разделения смеси пептидов гемолимфы *Galleria mellonella* на колонках Hypercarb (а) и Zorbax Eclipse XDB-C18 (б) в условиях хроматографического режима № 6. Детектирование при 210 нм.

сорбента. В целом, хроматограмма пептидной смеси на Hypercarb характеризуется более низкой оптической плотностью элюата, чем хроматограмма на Zorbax Eclipse XDB-C18. Это свидетельствует о том, что полного элюирования антимикробных пептидов не произошло и что исследуемые пептиды в данных условиях не хроматографируются. Поэтому дальнейшие исследования хроматографического поведения антибактериальных пептидов проводились только на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 с октадецилсиликагелем, взаимодействие которого с пептидами в большей степени является только дисперсионным.

Хроматографический процесс зависит как от равновесных характеристик сорбции, так и от кинетики сорбции. Знание кинетических характеристик процесса позволяет оценить качество колонки и оптимизировать разделение. В табл. 6 приведены результаты расчета эффективности хроматографического разделения антимикробных пептидов GM на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 в оптимальном режиме градиентного элюирования № 3. Параметры N (число теорети-

Таблица 5. Теплоты адсорбции ΔH^* антибактериальных пептидов *Galleria mellonella* на пористом графитированном углероде (Hypercarb)

№ пептида	Название пептида	<i>М</i> , Да	п	$-\Delta H^*$, кДж моль $^{-1}$
	Nisin	3354	33	166.9
1	Cecropin-B-analog	3728	34	192.6
2	Cecropin-D-like peptide	4253	39	212.7
3	Proline-rich antimicrobial peptide 1	4320	37	215.2
4	Galleria defensin 1	4715	43	230.5
5	Galleria defensin 2	4786	43	235.1
6	Lebocin-like anionic peptide 1	4816	42	238.0
7	Proline-rich antimicrobial peptide 2	4929	42	248.2
8	Defensin-like peptide	4949	44	242.3
9	Anionic antimicrobial peptide 2	6980	60	340.6
10	Lysozyme	14027	121	699.4
11	Apolipophorin-3	18075	186	890.7
12	27 кДа hemolymph protein precursor	23764	219	1171.9

№ пептида	<i>М</i> , Да	<i>t</i> _R , мин	k	Ν	Н	<i>S</i> , %	$A_{\rm s}$	R
6	4816	29.2	10.7	15000	2.0	5.8	0.7	2.2
4	4715	30.9	11.4	7200	4.2	12.8	0.7	1.2
7	4929	33.8	12.5	13700	2.2	3.2	0.8	2.2
2	4253	35.2	13.1	30300	1	0.9	0.8	2.6
9	6980	37.2	13.9	18600	1.6	8.3	0.8	2.4
12	23764	39.1	14 7	28000	11	53	09	31

Таблица 6. Хроматографические параметры разделения антимикробных пептидов *Galleria mellonella* на колонке Zorbax Eclipse XDB-C18 в режиме элюирования № 3

Обозначения: N – число теоретических тарелок, H – приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке, A_s – коэффициент асимметрии, S – площадь хроматографических пиков, R – разрешение между двумя соседними пиками.

ческих тарелок) и H (приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке) отражают качество использованного сорбента, качество заполнения колонки, правильность выбора хроматографического режима, а также являются мерой интенсивности процессов размывания в колонке.

Разрешение R между двумя соседними хроматографическими пиками является мерой качества разделения и определяется как статическими характеристиками сорбционного слоя, так и динамическими условиями проведения разделения, влияющими на эффективность [20]. Поскольку R > 1, то разделение исследуемых пептидов происходит полностью и с высокой эффективностью. Значения хроматографических параметров, приведенные в табл. 6, свидетельствуют о том, что колонка, сорбент и хроматографический режим для разделения антибактериальных пептидов выбраны правильно, поскольку достигается высокая эффективность разделения и размывание в колонке незначительно.

Таким образом, исследованы условия хроматографического разделения смесей антибактериальных пептидов гемолимфы Galleria mellonella, иммунизированной Bacillus cereus и несимметричным диметилгидразином, в условиях градиентной ОФ ВЭЖХ на колонках Zorbax Eclipse XDB-C18 и Hypercarb. Определены оптимальные условия разделения смесей пептидов путем изменения состава элюента, режима градиентного элюирования, температуры и эффективности хроматографической колонки. Дана оценка термодинамических и кинетических характеристик сорбции индуцированных пептидов на октадецилсиликагеле, получены корреляционные зависимости между расчетными и реальными временами их удерживания, между удерживанием и первичной структурой антибактериальных пептидов. Использование пористого графитированного углерода в колонке Hypercarb оказалось неэффективным для разделения смесей полярных пептидов из-за их сильного взаимодействия с

сорбентом в исследованных режимах градиентного элюирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Хавинсон В.Х.* // Клиническая медицина. 2020. Т. 98. № 3. С. 165.
- Sheehan G., Farrell G., Kavanagh K. // Virulence. 2020. V. 11. P. 238. https://doi.org/10.1080/21505594.2020.1731137
- 3. *Cutuli M.A., Petronio J.P., Vergalito F. et al.* // Ibid. 2019. V. 10. № 1. P. 527. https://doi.org/10.1080/21505594.2019.1621649
- Tsai C.J.-Y., Loh J.M.S., Proft T. // Ibid. 2016. V. 7. № 3. P. 214. https://doi.org/10.1080/21505594.2015.1135289
- 5. Cytrynska M., Mak P., Zdybicka-Barabas A. et al. // Peptides Rev. 2007. V. 285. P. 533.
- Pereira T., de Barros P., Fugisaki L. et al. // J. Fungi. 2018. V. 4. P. 128.
- БурякА.К., Срибная О.С., Пурыгин П.П. // Биомедицинская химия. 2010. Т. 56. № 3. С. 387. https://doi.org/10.18097/pbmc20105603387
- Пурыгин П.П., Срибная О.С., Кленова Н.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 1. С. 42.
- 9. Полунин К.Е., Федоткина О.С., Полунина И.А., Буряк А.К. // Коллоидн. журн. 2021. Т. 83. № 5. С. 611. https://doi.org/10.1134/S1061933X21050124
- 10. http://www.matrixscience.com/search_form_select.ht-ml.
- 11. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/guide/proteins/
- 12. Николаев Е.Н., Попов И.А., Кононихин А.С. и др.// Успехи химии. 2012. Т. 81. № 11. С. 1051.

- 13. *Dams M., Dores-Sousa J.L., Lamers R.J. et al.* // Chromatographia. 2019. V. 82. № 1. P. 101. https://doi.org/10.1007/s10337-018-3647-5
- 14. http://hs2.proteome.ca/SSRCalc/SSRCalc32.html.
- 15. *Krokhin O.V., Craig R.V., Spicer V. et al.* // Mol. Cell. Proteomics. 2004. V. 3. № 9. P. 908. https://doi.org/10.1074/mcp.M400031-MCP200
- 16. http://theorchromo.ru
- 17. *Горшков А.В., Евреинов В.В., Тарасова А.И., Горшков М.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2007. Т. 49. № 4. С. 732.
- 18. Спиридонов Н.А., Рачков А.К., Мухин С.А., Кондрашова М.Н. Способ получения биологически актив-

ных продуктов из личинок большой восковой моли: патент 2038086 РФ // Б.И. 1995. № 6.

- 19. Артеменко К.А., Самгина Т.Ю., Лебедев А.Т. // Масс-спектрометрия. 2006. Т. 3. № 4. С. 225.
- 20. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии: Пер. с англ. / Под ред. А. Хеншен. М.: Мир, 1988. 688 с.
- 21. *Кузнецова Е.С., Буряк А.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 2. № 6. С. 586.

https://doi.org/10.1134/S2070205111060104

22. Кузнецова Е.С., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. V. 9. № 5. Р. 616.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 544.58

РАЗРАБОТКА ПРОТОТИПА ДИФФУЗИОННОГО ГЕНЕРАТОРА РАДИОНУКЛИДА ²¹²Pb НА ОСНОВЕ ЭМАНИРОВАНИЯ ²²⁰Rn ИЗ ИОНООБМЕННОЙ ²²⁸Th-СОДЕРЖАЩЕЙ СМОЛЫ

© 2022 г. А. А. Артюхов^{*a*}, П. Н. Ивлиев^{*a*}, К. В. Коков^{*a*,*}, Я. М. Кравец^{*a*}, Т. М. Кузнецова^{*a*}, В. В. Лебедев^{*a*}, К. А. Маковеева^{*a*}, В. Я. Панченко^{*a*}, Д. Ю. Чувилин^{*a*}

^аНИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия *e-mail: kvkokov@yandex.ru Поступила в редакцию 26.11.2021 г. После доработки 26.11.2021 г. Принята к публикации 16.12.2021 г.

Разработан прототип генератора ²¹²Pb диффузионного типа на основе эманирования материнского ²²⁰Rn из ионообменной смолы. Установлено, что эманирующая способность сильноосновной анионообменной ²²⁸Th-содержащей смолы AB-17-8 растет с увеличением ее влажности, а именно, при нормальных условиях выход ²²⁰Rn на тонких слоях может достигать 52%. Показано, что увеличение толщины слоя смолы приводит к значительному уменьшению выхода ²²⁰Rn; 90% осажденного на стенках накопителя ²¹²Pb может быть смыто раствором 0.1 М HCl для дальнейшего применения в реакциях комплексообразования с органическими соединениями для молекулярно-прицельной терапии рака. Альфа-спектрометрическими измерениями показано отсутствие долгоживущих материнских примесей в элюате, что свидетельствует о перспективности применения генератора.

Ключевые слова: свинец-212, торий-228, генератор радионуклидов, источники α-излучения **DOI:** 10.31857/S0044453722080039

В настоящее время распространение онкологических заболеваний и рост связанной с ними смертности постепенно превращается в эпидемию, угрожающую человечеству. По прогнозам Всемирной организации здравоохранения, к 2040 г. число новых случаев рака вырастет до 37 млн в год. В 2020 г. в мире зафиксировано ~19.3 млн новых случаев онкозаболеваний и ~10 млн случаев смерти от рака [1]. В связи с этим активно ведутся поиски новых методов диагностики и терапии злокачественных новообразований.

Таргетная терапия – один из методов, демонстрирующих свою эффективность в борьбе с раком. Ее возможности в визуализации опухолей и терапии онкологических заболеваний основаны на адресной доставке радионуклида к пораженной ткани. Излучение радионуклидов, которые доставляются в комплексе с нацеливающими векторами, такими как моноклональные антитела и синтетические пептилы. приводит к гибели раковых клеток. Наиболее перспективный класс радионуклидов для использования в ядерной медицине – источники α-излучения, которое способно вызвать множественные двойные разрывы ДНК, за счет чего при использовании α-излучающих радионуклидов заметно снижается возможность репарации дефектов опухолевой клеткой и,

как следствие, увеличивается терапевтический эффект от излучения [2–4]. Таким образом, α -частицы демонстрируют высокую цитотоксичность. В экспериментах *in vitro* было показано, что при однократном пересечении α -частицей ядра клетки вероятность ее поражения составляет 20–40% [5–7].

В связи с этим определенный интерес представляет β -активный радионуклид ²¹²Pb ($T_{1/2} = 10.64$ ч), входящий в цепочку распада ²²⁸Th (рис. 1). Терапевтический эффект обусловлен α -излучением его дочернего радионуклида ²¹²Bi. Поэтому препараты на основе ²¹²Pb могут служить *in vivo* генераторами ²¹²Bi. Ценность ²¹²Bi как α -эмиттера связана с его относительно корот-ким периодом полураспада ($T_{1/2} = 60.6$ мин). Это позволяет достичь высокой скорости доставки терапевтической дозы к злокачественным клеткам, что особенно актуально при лечении быстрорастущих опухолей.

В настоящее время ²¹²Pb получают из генератора ²²⁴Ra/²¹²Pb [8, 9], основанного на получении радионуклида ²¹²Pb в результате элюирования его из ионообменной колонки, заполненной ²²⁴Ra ($T_{1/2} = 3.6$ суток). Однако, подобный генератор

$$\xrightarrow{228}_{90} \text{Th} \xrightarrow{\alpha, \gamma} \xrightarrow{224}_{88} \text{Ra} \xrightarrow{\alpha} \xrightarrow{220}_{86} \text{Rn} \xrightarrow{\alpha, \gamma} \xrightarrow{216}_{84} \text{Po} \xrightarrow{\alpha} \xrightarrow{212}_{82} \text{Pb} \xrightarrow{\beta, \gamma} \xrightarrow{212}_{83} \text{Bi} \xrightarrow{3.6 \text{ cyr}} 55 \text{ c} \xrightarrow{0.15 \text{ c}} 10.6 \text{ u} \xrightarrow{1 \text{ u}}$$

Рис. 1. Фрагмент цепочки распада ²²⁸Th.

требует перезаправки каждые 3–6 суток, что существенно затрудняет его эксплуатацию. Помимо этого, наличие в цепочке распада высокоэнергетического γ -излучения обусловливает высокие дозовые нагрузки на персонал [4]. Если в качестве источника ²¹²Pb вместо ²²⁴Ra использовать более долгоживущий ²²⁸Th ($T_{1/2} = 1.9$ лет), то время работы генератора можно увеличить до 2–4 лет, что существенно сократит затраты на производство, транспортировку, а также уменьшит дозовую нагрузку [10].

Цель данной работы — исследование эманирующей способности радона из анионита AB-17-8 для создания прототипа диффузионного генератора ²¹²Pb. Рассмотрена возможность использования ²²⁸Th-содержащего анионита AB-17-8 в качестве источника эманирования ²²⁰Rn ($T_{1/2} = 56$ с) для создания прототипа диффузионного генератора радионуклида ²¹²Pb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принцип получения ²¹²Pb

Согласно методике, описанной в работе [10], в качестве исходного материала для получения ²¹²Pb использовали ²²⁸Th-содержащую сильноосновную анионообменную гелевую смолу (AB-17-8, диаметр гранул 0.3–0.7 мм), которая служит источником выделения газообразного ²²⁰Rn.

Процесс был организован следующим образом. В экспериментальном генераторе ²¹²Pb радон эманирует из смолы в специальные накопители, где в результате его распада происходит образование дочернего радионуклида ²¹²Pb. Полученный ²¹²Pb осаждается на стенках накопителя и по окончании накопительного цикла смывается промывным раствором, в качестве которого использован 0.1 М раствор HCl. Использование раствора HCl обусловлено сродством образующегося Pb²⁺ к водным хлорид-содержащим растворам по причине образования им хлоридных комплексов [11], в дополнение к нелетучему характеру Pb²⁺ в используемых нормальных условиях.

Благодаря разделению материнского нуклида, находящегося в твердофазном состоянии, и его газообразного продукта распада ²²⁰Rn, исключается возможность попадания долгоживущих материнских радионуклидов в конечный продукт, что обеспечивает радионуклидную чистоту препарата и позволяет исключить операции по его очистке.

Радионуклидная чистота конечного продукта контролировалась проведением измерения α -из-лучения пробы ²¹²Pb на α -детекторе ORTEC Alpha Suite Alpha Duo с разрешающей способностью до 20 кэВ. На рис. 2 представлен полученный α -спектр, на котором видны сигналы, соответствующие только α -излучению продуктов распада целевого радионуклида ²¹²Pb (²¹²Bi и ²¹²Po). Линии в области от 5600 до 6100 кэВ соответствуют распади 2¹¹²Po. Линии, свидетельствующие о наличии в пробе материнских радионуклидов (²²⁸Th, ²²⁴Ra) и продуктов их распада отсутствуют.

Количественная оценка степени эманирования радона из ²²⁸Th-содержащей смолы

Количественно о распределении радона в системе "источник—накопители" судили по активности его продукта распада ²¹²Pb. Измерения проводили полупроводниковым Ge-детектором, соединенным с многоканальным анализатором (ORTEC). Активность радионуклида ²¹²Pb определяли по интегралу фотопика γ-линии 238.63 кэВ.

Степень эманирования радона из смолы (выход) в накопители определяли как процентное отношение активности ²¹²Pb, аккумулированного в накопителях, к равновесной исходной активности ²¹²Pb в герметично закрытом источнике. Равновесная активность ²¹²Pb в ²²⁸Th-содержащей смоле рассчитывали для каждой экспериментальной модели генератора с учетом удельной активности смолы и ее массы.

При определении удельной активности ²²⁸Th-содержащей смолы ее предварительно взвешенный образец помещали в герметичную пробирку для предотвращения утечки радона. По истечении ≈ 100 ч ($\approx 10 T_{1/2}$ ²¹²Pb) измеряли активность образца γ -спектрометром. Удельную активность смолы (300 кБк/г) определяли отношением измеренной активности образца к его массе.

Методика исследования степени эманирования ²²⁰Rn из монослоя ионообменной смолы

Чтобы определить максимально возможную степень эманирования ²²⁰Rn из данной ²²⁸Th-содержащей ионообменной смолы, было обеспе-



Рис. 2. α -Спектр пробы радионуклида ²¹² Pb (p – квантовый выход).



Рис. 3. Схема экспериментального генератора ²¹²Pb: а – на тонком слое ионообменной смолы, б – на толстом слое ионообменной смолы.

чено равномерное распределение гранул тонким слоем толщиной, не превышающей их средний диаметр. Такая геометрия облегчает диффузию, сводит к минимуму процессы ресорбции радона и позволяет оценить выход ²²⁰Rn из отдельной гранулы.

Для исследования выхода ²²⁰Rn из гранулы смолы было изготовлено устройство, в котором ²²⁸Th-содержащая смола была распределена слоем толщиной, не превышающей средний диаметр гранул, и помещена между двумя защитными мембранами (гидрофобные мембраны из фторопласта ФМ-400, диаметр пор 0.45 мкм). Полученная сборка была зафиксирована в кольцеоправе, к которой герметично сверху и снизу были присоединены фторопластовые накопители ($d_{\rm BH} = 32$ мм, h = 60 мм) для аккумулирования ²¹²Pb. Вся сборка была заключена во внешний корпус (рис. 3а).

Достоинство используемой в работе сильноосновной анионообменной смолы (AB-17-8) — ее высокая емкость. Однако, как было установлено, эффективное эманирование радона из нее наблюдается только при увлажнении. Увлажнение монослоя ²²⁸Th-содержащей смолы проводилось следующим образом: на дно нижнего накопителя наливали 5 мл деионизированной воды и выдерживали устройство 36 ч при комнатной температуре, в результате смола насыщалась парами воды. Затем в течение 10 суток периодически производили измерения активности смолы и накопителей.

Конструкция генератора для исследования эманирования ²²⁰ Rn из толстого слоя смолы

Для исследования эманирования радона из толстого слоя 228 Th-содержащей смолы были изготовлены два генератора, в которых смола была размещена во фторопластовом корпусе внутренним диаметром 40 мм, высотой 15 мм и ограничена защитными мембранами ФМ-400 (рис. 36). При изготовлении корпуса был предусмотрен свободный внутренний объем для компенсации увеличения толщины слоя смолы при ее увлажнении. Масса исходной смолы в генераторах составляла 5.7 и 6.3 г, что соответствовало слоям с толщинами 4.6 и 5.1 мм.

В качестве накопителя ²¹²Pb использовали стандартные полипропиленовые пробирки объемом 50 см³. Конструкция генератора предусматривала герметичное резьбовое присоединение двух накопителей к корпусу, при котором исключались проскок частиц смолы из фторопластового корпуса, а также утечка газообразного радона за пределы накопителей. Полипропилен, как материал накопителей, был выбран главным образом по причине высокой химической стойкости и низкой смачиваемости. Благодаря этим свойствам потери целевого радионуклида при смыве сводились к минимуму ($\approx 10\%$).

На этих генераторах проводились эксперименты по исследованию влияния толщины слоя и влажности смолы на выход радона. Кроме того, было получено распределение активности свинца на стенках накопителей.

Методика изучения влияния увлажнения смолы на степень эманирования радона

Для изучения влияния степени увлажнения смолы на эманирование радона на первом этапе из имеющейся ²²⁸Th-содержащей смолы подготавливали ее просушенный образец. Для сушки смолу помещали в эксикатор с силикагелем и контролировали процесс удаления влаги по изменению массы смолы. Выдержку в эксикаторе завершали после того, как масса смолы не изменялась в течение 3 суток. Просушенную смолу помещали в генератор, к которому присоединяли накопители. Всю конструкцию выдерживали в течение ≈100 ч, после чего проводили измерения и расчет степени эманирования радона.

Для количественного увлажнения смолы в нижний накопитель из дозатора вносили 400 мкл дистиллированной воды. Генератор собирали и устанавливали в индукционный нагреватель таким образом, чтобы происходил нагрев нижней части накопителя. Генератор выдерживали в нагревателе не менее 12 ч при температуре 40°С. За время выдержки вода полностью испарялась из накопителя и увлажняла смолу, что подтверждалось соответствующим изменением массы генератора и накопителей.

После увлажнения определяли выход радона по суммарной активности накопителей (по ²¹²Pb). Измерения проводили ежедневно в течение семи суток, затем аналогичным образом проводили следующее увлажнение. Операцию увлажнения смолы для каждого генератора повторяли по нескольку раз до введения в смолу суммарно по 2 г воды.

Методика изучения распределения свинца по высоте накопителей

Для изучения распределения свинца по высоте накопителя использовали описанный выше генератор. После сборки генератор выдерживали в течение 7 суток. Затем производили измерения активности (по ²¹²Pb) накопителей.

Измерения проводили, как и ранее, на полупроводниковом Ge-детекторе, но между анализатором и объектом измерений устанавливали диафрагму, представляющую собой горизонтальную щель шириной 20 мм, ограниченную свинцовой защитой толщиной 50 мм. Толщина применяемой свинцовой защиты гарантировала максимальное поглощение регистрируемого у-излучения от закрытых диафрагмой участков накопителя (высокоэнергетичной ү-линии 2.6 МэВ радионуклида ²⁰⁸Tl). Диафрагма была стационарно установлена на одной горизонтальной оси с Geдетектором, а объект измерений перемещали по вертикальной оси, что позволяло оценить накопленную активность на любом из участков поверхности накопителя размером 20 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении эманирования радона из монослоя влажной ²²⁸Th-содержащей смолы определили, что выход ²²⁰Rn в накопители составляет 52%. Однако, можно предположить, что эта величина не отражает истинное эманирование радона из смолы, а обусловлена конструкцией самого генератора. Поскольку принцип работы генератора основан на свободной диффузии радона и в этом случае нет условий для направленного движения



Рис. 4. Распределение активности ²¹²Pb по поверхности накопителя (δ) в % от суммарной активности; d – расстояние от источника радона.

молекул газа, то имеет место равномерное распределение радона, а, следовательно, и ²¹²Pb на поверхностях источника и накопителей. Исходя из полученных результатов, была произведена оценка действительной степени эманирования радона из исследуемой смолы.

Изучение распределения активности ²¹²Рb по поверхности накопителей (рис. 4) показало, что >76% радионуклида осаждается на расстоянии до 2.5 см от источника. Исходя из этого, была рассчитана площадь эффективной рабочей поверхности накопителей в монослойном генераторе, которая составила 50 см². С учетом того, что суммарная площадь поверхности гранул смолы составляла ≈7.5 см², площадь поверхностей мембран – 32 см², общая площадь поверхности источника и накопителей ≈90 см². Таким образом, перерасчет выхода радона, согласно распределению активности ²¹²Pb по эффективной поверхности, составил 90-95%. По-видимому, полученное значение соответствует действительной степени эманирования радона и служит специфической характеристикой данной смолы, связанной с ее физико-химическими и структурными особенностями.

Переход от монослоя к толстослойным генераторам приводит к возникновению затруднений при движении молекул газа через слой смолы и, соответственно, снижению выхода радона в накопители. Данные рис. 5 показывают, что при увеличении толщины слоя смолы от 0.41 до 0.95 см выход радона в накопители уменьшается более, чем в 2 раза.

В ходе экспериментов на монослойном генераторе качественно было показано, что увлажнение смолы оказывает положительное влияние на эманирование радона. Однако было отмечено, что при сохранении постоянной влажности смолы в ходе эксперимента наблюдалась тенденция к уменьшению выхода радона в накопители.



Рис. 5. Зависимость равновесного выхода радона в накопители от толщины слоя ²²⁸Th-содержащей смолы при влажности 48%.

Исходная влажность смолы в монослойном генераторе составляла $\approx 10\%$. При такой влажности выход ²²⁰Rn составил 11%. Дальнейшее увлажнение смолы привело к заметному улучшению эманирования радона (52%). Однако было отмечено, что с увеличением времени выдержки выход радона в накопители снижался и стабилизировался на новом значении (36%).

В ходе увлажнения смолы ее объем увеличивается 1.5–3 раза; при этом происходит расширение пор, что способствует выходу радона. Кроме того, молекулы воды занимают сорбционные вакансии, в том числе и на поверхности гранулы, блокируя сорбцию радона, тем самым увеличивают его подвижность. Возможно, что эманирование радона из увлажненной смолы повышается в результате увеличения подвижности ²²⁴Ra – предшественника ²²⁰Rn. Накопленный в смоле радий переходит в раствор, что приводит к снижению пространственных затруднений диффузии радона и способствует его выходу в накопители. Но по мере выдержки генератора избыточный растворенный радий распадается, и его концентрация в воде приближается к равновесной. Выход радона уменьшается, но за счет частичного устранения препятствий диффузии и увеличения эффективной площади эманирования стабилизируется на более высоком значении.

Влияние увлажнения смолы на эманирование радона нашло подтверждение и в экспериментах с толстослойными диффузионными генераторами. Так, на зависимости выхода радона в накопители от длительности выдержки генератора при постоянной влажности ²²⁸Th-содержащей смолы наблюдается заметное увеличение выхода с последующей стабилизацией его на постоянном значении (рис. 6). Увлажнение смолы до указанных значений достигалось последовательно, начиная с начального значения влажности смолы в 16%.



Рис. 6. Зависимости выхода радона в накопители от длительности выдержки после увлажнения ²²⁸Th-содержащей смолы до влажности 25 (*1*), 32 (*2*) и 44% (*3*); толщина слоя смолы 0.51 см.

Результаты влияния степени увлажнения смолы на эманирование радона показывают, что при достижении определенной влажности дальнейшее увлажнение смолы не приводит к увеличению выхода радона (рис. 7). Это, вероятно, связано с тем, что при увеличении влажности смолы происходит полное обволакивание водой поверхности зерна, и возникающие препятствия при прохождении радона через слой жидкости нивелируют, по-видимому, положительные эффекты увеличения подвижности прекурсора (²²⁴Ra). Кроме того, радон растворим в воде (отношение концентраций в жилкой и газовой фазах при 18°C составляет 0.285 [12]), что также отрицательно влияет на его эманирование из сильно увлажненного зерна.

Конструкция генератора, основанная на свободной диффузии радона из ²²⁸Th-содержащей смолы, может служить прототипом диффузионного генератора для получения ²¹²Pb. Генератор такого типа имеет ряд несомненных преимуществ: прежде всего радионуклидная чистота целевого продукта ²¹²Pb, кроме того, простота конструкции и эксплуатации, возможность непрерывной работы без перезагрузки 2–4 лет.

Однако, в ходе работы выявлены следующие ограничения в использовании подобного генератора. Прежде всего, сам принцип работы генератора, основанный на диффузионном удалении радона из источника, предполагает наличие неизбежных потерь на уровне 50%.

Для облегчения диффузии выделяющегося газа необходимо минимизировать толщину слоя ²²⁸Th-содержащей смолы, а также увеличить ее удельную активность, при этом принимая во внимание параметры радиационной стойкости смолы и используемых конструкционных материалов и дозовую нагрузку на персонал.



Рис. 7. Зависимости выхода радона (равновесного) в накопители от влажности ²²⁸Th-содержащей смолы при разных толщинах слоя смолы.

В предлагаемой конструкции диффузионного генератора достигается высокая эффективность смыва целевого продукта (²¹²Pb) с накопителей (90%), однако, автоматизация этого процесса весьма затруднительна. Перечисленные выше недостатки ограничивают использование диффузионного генератора для получения высоких активностей ²¹²Pb, однако его можно рассматривать как источник относительно небольших активностей ²¹²Pb для лабораторных и медицинских целей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кленов Г.И., Хорошков В.С. // УФН. 2016. № 186. С. 891.
- 2. Kohler G., Milstein C. // Nature. 1975. V. 256. P. 495.
- Miao Y., Quinn T. // Crit. Rev. Oncol. Hematol. 2008. V. 67. P. 213.
- Егорова Б.В. Комплексообразование пиридин- и фенил-содержащими азакраун-эфирами Ac³⁺, Eu³⁺, Lu³⁺, Y³⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺: Дис.... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2016. 124 с.
- Soyland C., Hassfjell S. // Int. J. Radiat Biol. 2000. V. 76. P. 1315.
- Pugliese M., Durante M., Grossi G. et al. // Ibid. 1997. V. 72. P. 397.
- Hei T., Wu L., Liu S. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. 1997. V. 94. P. 3765.
- Tan Z., Chen P., Schneider N. et al. // Int. J. Oncology. 2012. V. 40. P. 1881.
- 9. *Yong K.J., Milenic K., Baidoo Y.S. et al.* // Cancer Medicine. 2013. V. 2. № 5. P. 646.
- 10. Коков К.В., Егорова Б.В., Ларкин А.А и др. // Прикл. физика. 2020. № 1. С. 64.
- 11. *Luo Y., Millero F.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. № 2. P. 326.
- 12. Несмеянов А.А. Радиохимия. М.: Химия, 1978. 560 с.
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37

ЭФФЕКТ САМОПОГЛОЩЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ, ДОПИРОВАННЫХ β-ДИКЕТОНАТАМИ ДИФТОРИДА БОРА

© 2022 г. А. А. Хребтов^{а,b,*}, Е. В. Федоренко^b, В. А. Реутов^a, А. Г. Мирочник^b, Л. А. Лим^a

^аДальневосточный федеральный университет, 690091 Владивосток, Россия ^bИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, 690022 Владивосток, Россия

> *e-mail: xrebtov_aa@dvfu.ru Поступила в редакцию 28.09.2021 г. После доработки 27.01.2022 г. Принята к публикации 28.01.2022 г.

Изучены спектральные свойства производных дибензоилметаната дифторида бора в полистирольной матрице. Выявлено батохромное смещение полос флуоресценции красителей в регистрируемых стационарных спектрах люминесценции при переходе от растворов к полимерным пленкам, что связано с самопоглощением красителей. Показано, что использование маски для точечного возбуждения участка пленки является простым и удобным методом предотвращения влияния самопоглощения красителя в пленке на структуру спектра флуоресценции.

Ключевые слова: самопоглощение, бета-дикетонаты дифторида бора, полимер, люминесценция, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453722080118

β-Дикетонаты дифторида бора в течение длительного времени привлекают интерес исследователей благодаря своим уникальным спектральным свойствам: высокому квантовому выходу [1], флуоресценции в широком диапазоне длин волн [2, 3], способности формировать эксимеры [2] и эксиплексы [4], проявлять термо- и механохромизм [5], а также сольватохромизм и двухфотонно возбуждаемую флуоресценцию [3].

изучении люминесцентных Однако при свойств красителей в конденсированных средах (растворы, полимерные матрицы) зачастую существенное влияние оказывает явление самопоглошения. Оно оказывает негативное влияние не только при анализе результатов фундаментальных исследований [6-8], но и в прикладном аспекте, например, при создании эффективных люминесцентных солнечных концентраторов [9], при проведении абляционной хирургии глаза [10], при использовании ртутных бактерицидных ламп [11]. Действительно, перекрывание полос поглощения и флуоресценции приводит к самопоглощению и, как следствие, к искажению структуры спектра и уменьшению интенсивности флуоресценции.

При исследовании люминесцентных свойств растворов красителей эффект самопоглощения может быть устранен использованием кювет с малой длиной оптического пути (1–2 мм), которые фронтально располагают по отношению к лучу

возбуждающего излучения [12]. При регистрации спектров флуоресценции пленок на основе оптически прозрачных материалов, допированных флуоресцентными красителями, используется фронтальное положение образца, однако это не спасает от влияния эффекта самопоглощения, так как дополнительно значительное влияние оказывает эффект полного внутреннего отражения. В результате регистрируемый спектр флуоресценции батохромно смещен и не является истинным [13]. В связи с этим может возникать ложное предположение о формировании в пленке новых центров люминесценции (эксимеры, эксиплексы, агрегаты), батохромно сдвинутых относительно полос мономерной люминесценции. Искаженные спектры флуоресценции могут быть скорректированы расчетными методами, которые, однако, являются трудоемкими ввиду необходимости учета вторичного поглощения и вторичной люминесценции [12].

Между тем, исследование пленок на основе оптически прозрачных полимерных материалов, таких как полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА), является перспективным научным направлением, связанным с разработкой смарт-материалов [4, 14], люминесцентных солнечных концентраторов [15, 16].

Ранее нами были изучены спектральные свойства ряда β-дикетонатов дифторида бора в оптически прозрачных полимерных матрицах [13, 17–



Схема 1.

19], выявлено формирование ярко люминесцирующих агрегатов куркуминовыми производными β-дикетонатов дифторида бора [13], а также эксиплексов либензоилметанатом лифторила бора (1) с фенильными кольцами ПС [17]. В настоящей работе проведено исследование спектральных свойств полимерных люминесцентных композиций на основе ПС, допированного производными дибензоилметаната дифторида бора (2-6) (схема 1). Данные соединения характеризуются рядом общих свойств. таких как высокие коэффициенты молярной экстинкции [1], преимущественно плоская геометрия молекул [20], что способствует формированию возбужденных комплексов (эксимеров и эксиплексов) [21]. При этом спектральные свойства данных соединений в значительной мере зависят от пара-заместителей в фенильных циклах [20]. Связь спектральных характеристик с молекулярной структурой соединений 1-6 ранее уже широко освещалась в научной литературе, например в [1, 22, 23]. Целью данной работы является исследование влияния метода регистрации стационарных спектров флуоресценции полимерных пленок, допированных 1-6, на структуру спектров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Красители получены по следующим методикам: 1 по [24], 2 и 3 по [25], 4 и 5 по [20] и 6 по [26]; ПС марки ПСМ-115 (НеваРеактив) предварительно очищен методом переосаждения; 1,2-дихлорэтан (ЗАО "ЭКОС-1") использован без предварительной очистки.

Полимерные пленки на основе ПС, допированные 3×10^{-7} моль/г красителей **2–6**, получены методом полива из раствора 0.25 г ПС и точных навесок **2–6** в 5 мл 1,2-дихлорэтана на предметное стекло. После формования пленки были отделены от подложки под слоем дистиллированной воды. Толщина пленок составила ~0.05 мм.

Спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF5301, спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2550. Стационарные спектры флуоресценции регистрировали с помощью стандартного держателя твердых образцов. В качестве маски использовался лист черной бумаги с узким отверстием (d = 5 мм) для возбуждения локального участка пленки.

Время-разрешенные спектры и кинетика затухания люминесценции измерены на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant), источник PDL 800-B.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование спектров поглощения красителей **1–6** в растворах и ПС-матрице не выявило существенных различий. Спектры растворов и пленок совпадают, наблюдается колебательная структура полос (рис. 1, таблица 1).

Спектры люминесценции красителей 1-6 в растворах симметричны спектрам поглощения (рис. 1). Для 1-3 в спектрах люминесценции наблюдается колебательная структура, в то время как для 4-6 она не проявляется. Спектры люминесценции пленок, допированных 1-6, наоборот, несимметричны спектрам поглощения, колебательная структура отсутствует, максимумы полос батохромно смещены относительно максимумов полос в спектрах растворов (рис. 1, таблица 1).

Известно, что наблюдаемый батохромный сдвиг полос в спектрах люминесценции β -дикетонатов дифторида бора при переходе от растворов к полимерным пленкам может быть связан с



Рис. 1. Спектры поглощения (пунктирная линия) и флуоресценции (сплошная линия) 2 (а) и 4 (б): *1* – спектр поглощения раствора; *2* – спектр поглощения ПС-пленки; *3* – спектр флуоресценции раствора; *4* – спектр флуоресценции ПС-пленки; *5* – спектр флуоресценции ПС-пленки, записанный с использованием маски.

образованием возбужденных комплексов (эксимеров или эксиплексов). Низкая концентрация соединений **1**—**6** в полимерной матрице (3×10^{-7} моль/г) исключает возможность формирования эксимеров, присутствие которых характерно для концентрированных растворов и пленок с высоким содержание красителя [20]. Однако формирование эксиплексов потенциально возможно. Так, **1** образует эксиплексы с фенильными кольцами ПС [17], что проявляется в батохромном смещении полосы флуоресценции и возникновении долгоживущей компоненты в кинетике затухания люминесценции (табл. 1).

Для проверки предположения о формировании эксиплексов в ПС-матрице была исследована кинетика затухания люминесценции красителей **2–6** в растворах и ПС-пленках. Среднее время жизни люминесценции красителей в пленках больше, чем в растворах (табл. 1). Однако кинетика затухания **2–6** моноэкспоненциальна, при этом время жизни соответствует таковому для мономерных центров флуоресценции [13, 17]. Это

Краситель	Среда	$\lambda_{\text{погл}},$ нм	$\lambda_{{}_{BO3}ar{o}},$ нм	$\lambda_{_{ЛЮM}},$ нм	τ, нс (<i>A</i> , %)
1	Раствор	365, 380	366, 381	400, 419	0.54 (100)
	Пленка [17]	366, 380	367, 381	420	1.4 (41)
					3.5 (59)
2	Раствор	372, 389	377, 391	411, 429	1.51 (100)
	Пленка	374, 391	376, 389	425	2.10 (100)
	Пленка + маска			411, 421	
3	Раствор	376, 391	378, 392	413, 431	1.52 (100)
	Пленка	375, 390	375, 389	428	2.08 (100)
	Пленка + маска			411, 423	
4	Раствор	384, 397	389, 397	436	1.81 (100)
	Пленка	386, 397	384, 397	437	2.12 (100)
	Пленка + маска			422, 438	
5	Раствор	395, 411	395, 415	439	1.69 (100)
	Пленка	396, 408	393, 412	446	2.02 (100)
	Пленка + маска			430, 447	
6	Раствор	389, 403	388, 410	445	1.86 (100)
	Пленка	391, 402	390, 407	444	1.91 (100)
	Пленка + маска			431, 443	

Таблица 1. Спектральные свойства **1**-**6** в растворах 1,2-дихлорэтана (концентрация $C_{\rm M} = 3.5 \times 10^{-6}$ моль/л) и в ПС-пленках (концентрация $C_{\rm M} = 3 \times 10^{-7}$ моль/г)



Рис. 2. Схема записи стационарных спектров люминесценции пленок, допированных 2–6, с использованием маски: 1 – луч возбуждающего излучения, 2 – флуоресценция первично возбужденной молекулы красителя, 3 – флуоресценция, "запертая" в пленке за счет эффекта полного внутреннего отражения, 4 – вторичная люминесценция.

свидетельствует об отсутствии эксиплексов в исследуемых пленках.

Батохромное смещение полос люминесценции при переходе от растворов к полимеру может быть объяснено самопоглощением красителя в полимерной пленке аналогично поведению куркуминовых производных β-дикетонатов дифторида бора в полимерных матрицах [13]. Для 2-6 наблюдается частичное перекрывание спектров поглощения и флуоресценции как в растворах, так и в пленках (рис. 1), что приводит к самопоглощению. Однако в растворах при низкой концентрации красителя влияние самопоглощения на регистрируемый спектр флуоресценции минимально, и им можно пренебречь. Пленки же, по сравнению с растворами, даже при малой концентрации красителя в большей степени подвержены влиянию самопоглощения на структуру спектра за счет существенно меньшей толщины флуоресцирующего слоя и выраженного волноводного эффекта.

Для корректировки спектров флуоресценции с учетом самопоглощения используются расчетные методы [6, 12, 27], которые являются время- и трудозатратными. Ранее нами был предложен способ регистрации спектров флуоресценции пленок с использованием маски для устранения влияния вторичной люминесценции [13]. Для соединений **2**–**6** были записаны спектры флуоресценции с использованием маски (рис. 2), которые существенно отличаются от исходных (рис. 1, табл. 1): наблюдается гипсохромный сдвиг полос, появляется колебательная структура. Для **2** и **3** спектр люминесценции пленок соответствует таковым для растворов. Для **4**–**6**, наоборот, спектры люминесценции пленок и растворов отличаются: для пленок в спектре наблюдается колебательная структура, что может быть объяснено большей жесткостью полимерной матрицы [13]. Стоит отметить, что использование маски не влияет на структуру спектров возбуждения флуоресценции.

Наблюдаемый гипсохромный сдвиг полос флуоресценции ПС-пленок, допированных 2-6, при использовании маски обусловлен существенным уменьшением в регистрируемом спектре доли вторичной люминесценции, возникающей за счет эффекта самопоглощения, который обусловлен перекрыванием полос поглощения и флуоресценции красителей (рис. 1). В результате происходит повторное поглошение коротковолнового края спектра флуоресценции и появление длинноволновой вторичной люминесценции. За счет эффекта полного внутреннего отражения вторичная люминесценция распространяется по объему пленки (рис. 2). Без использования маски эмиссия регистрируется со всей поверхности образца, при этом в спектре преобладает длинноволновая вторичная люминесценция. При использовании маски спектр регистрируется с локального участка поверхности в месте возбуждения. В этом случае основной вклад в структуру спектра вносит эмиссия, неискаженная самопоглощением.

Конструкция стандартного держателя твердых образцов лабораторных спектрофлуориметров предполагает регистрацию спектра флуоресценции с достаточно большой площади (например, для Shimadzu RF5301 площадь составляет ~7 см²). Ограничение с помощью маски локального участка площади пленки, с которого осуществляется регистрация спектра флуоресценции (рис. 2), позволяет отсечь вторичную люминесценции и получить истинный спектр флуоресценции красителя в полимере.

Таким образом, изучены спектральные свойства ПС-пленок, допированных красителями производными дибензоилметаната дифторида бора. Обнаружено батохромное смещение полос флуоресценции красителей в пленках относительно полос в растворах, которое связано с самопоглощением красителя. Использование маски для локального возбуждения участка пленки является простым и удобным методом существенного уменьшения влияния самопоглощения красителя в пленке на структуру спектра флуоресценции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-33-90142).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cogne-Laage E., Allemand J.-F., Ruel O. et al. // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 1445. https://doi.org/10.1002/chem.200305321
- Kononevich Y.N., Belova A.S., Sazhnikov V.A. et al. // Tetrahedron Lett. 2020. V. 61. № 152176. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.152176
- Kamada K., Namikawa T., Senatore S. et al. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 5219. https://doi.org/10.1002/chem.201504903
- 4. Espinoza J.D.A., Sazhnikov V., Smits E.C.P. et al. // J. Fluoresc. 2014. V. 24. P. 1735. https://doi.org/10.1007/s10895-014-1462-4
- Liu M., Zhai L., Sun J. et al. // Dyes Pigm. 2016. V. 128. P. 271.
 - https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.005
- 6. *Кочубей В.И., Кособудский И.Д., Конюхова Ю.Г. и др.* // Хим. выс. энергий. 2010. Т. 44. № 2. С. 188. https://doi.org/10.1134/S0018143910020141
- Чучман М.П., Шуаибов А.К. // Оптический журн. 2008. Т. 75. № 9. С. 8. https://doi.org/10.1364/JOT.75.000541
- Курильчик С.В., Кисель В.Э., Кулешов Н.В. и др. // Приборы и методы измерений. 2011. № 1 (2). С. 59.
- Debije M.G., Verbunt P.P.C. // Adv. Energy Mater. 2012.
 V. 2. P. 12. https://doi.org/10.1002/aenm.201100554
- 10. Батище С.А., Бушук С.Б., Кузьмук А.А. и др. // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-матэматычных навук. 2016. № 1. С. 80.
- 11. Соломонов В.И., Сурков Ю.С., Горбунков В.И. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 3. С. 492. https://doi.org/10.1134/S0030400X16090204
- Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция. М.: Изд-во МГУ, 1989. 272 с.
- Fedorenko E.V., Khrebtov A.A., Mirochnik A.G. et al. // J. Lumin. 2021. V. 235. № 118043. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118043
- 14. *Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Прокопенко А.А. и др. //* Изв. вузов. Физика. 2016. Т. 59. № 4. С. 93. https://doi.org/10.1007/s11182-016-0807-7

- Griffini G., Levi M., Turri S. // Renewable Energy. 2015.
 V. 78. P. 288. https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.01.009
- 16. Федоренко Е.В., Хребтов А.А., Лим Л.А. и др. // Хим.технология. 2019. Т. 20. № 13. С. 601. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-13-601-604
- Федоренко Е.В., Хребтов А.А., Мирочник А.Г. и др. // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. № 3. С. 425. https://doi.org/10.21883/OS.2019.09.48195.373-18
- Хребтов А.А., Федоренко Е.В., Лим Л.А. и др. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 1. С. 71. https://doi.org/10.21883/os.2018.01.45360.186-17
- Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Beloliptsev A.Y. et al. // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2022. V. 267. № 120548. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120548
- 20. *Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В. и др.* // Изв. АН, Сер. хим. 2004. № 2. С. 1. https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000030800.71663.7a
- Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия β-дикетонатов дифторида бора. Владивосток: Дальнаука, 2006. 160 с.
- 22. Xu S., Evans R.E., Liu T. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 3597. https://doi.org/10.1021/ic300077g
- Sagawa T., Ito F., Sakai A. et al. // Photochem. Photobiol. Sci. 2016. V. 15. P. 420. https://doi.org/10.1039/C5PP00453E
- 24. *Карасев В.Е., Коротких О.А.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 4. С. 869.
- Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Karpenko A.A. et al. // Luminescence. 2007. V. 22. P. 195. https://doi.org/10.1002/bio.948
- 26. Гухман Е.В., Реутов В.А. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. С. 1678. Gukhman E.V., Reutov V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 1999. V. 69. Р. 1608.
- Kusba J., Grajek H., Gryczynski I. // Methods Appl. Fluoresc. 2014. V. 2. № 015001. P. 1. https://doi.org/10.1088/2050-6120/2/1/015001

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.344.3

ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИДА *N*-БЕНЗИЛХИНОЛИНИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ АЗЕОТРОПНОЙ СИСТЕМЫ МЕТАНОЛ–БЕНЗОЛ

© 2022 г. А. Н. Евдокимов^{а,*}, А. В. Курзин^а, А. А. Таразанов^а, С. О. Шорникова^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

> **e-mail: eanchem@mail.ru* Поступила в редакцию 11.12.2021 г. После доработки 30.12.2021 г. Принята к публикации 04.01.2022 г.

Исследована возможность применения хинолиниевой соли в качестве разделяющего агента двойных азеотропных смесей в процессе экстрактивной дистилляции. Газохроматографическим методом анализа изучено равновесие жидкость-пар в системе метанол-бензол-хлорид *N*-бензилхинолиния при 101.3 кПа и различных концентрациях органической соли. Установлено, что для разрушения азеотропы и разделения смешанного растворителя на компоненты необходима концентрация (в мольных долях) хлорида *N*-бензилхинолиния 0.25 и более.

Ключевые слова: равновесие жидкость—пар, метанол—бензол, хлорид *N*-бензилхинолиния, азеотропные системы, экстрактивная дистилляция

DOI: 10.31857/S004445372208009X

Хинолиниевые соли применяются в различных отраслях промышленности. Например, являясь биологически-активными веществами, они используются в качестве фармкомпонентов. Кроме того, известно об использовании хинолиниевых солей и их производных в качестве ингибиторов кислотной коррозии [1]. Мы обнаружили лишь несколько статей о влиянии хинолиниевых солей на равновесие жидкость-пар и об их использовании для разделения двойных азеотропных смесей. Так, в [2] моделировано влияние солей с 1-октилхинолиниевым катионом и различными анионами на парожидкостное равновесие в системах 1-пропанол—вода и 2-пропанол—вода. В [3] для разделения смеси 1-гексен-гексан была использована ионная жилкость с *N*-алкилхинолиниевым катионом – бис(трифторметилсульфонил)амид 1-октилхинолиния.

Цель работы — изучение возможности применения хинолиниевой соли, на примере хлорида *N*-бензилхинолиния



для разделения азеотропной смеси метанолбензол. В [4] собраны литературные данные о равновесии жидкость-пар в тройных системах метанол-бензол-соль, а также о применении различных неорганических и органических солей, в том числе ионных жидкостей, для разделения азеотропной системы метанол-бензол. В дополнение к информации, опубликованной в [4], следует также упомянуть недавние результаты по применению ионных жилкостей для разделения указанной азеотропной системы [5-7]. Выбор хлорида *N*-бензилхинолиния продиктован, с одной стороны, его доступностью в качестве коммерческого реактива (Sigma-Aldrich), с другой – возможностью его синтезировать по относительно простой опубликованной методике. Смесь метанола и бензола (содержащая 61.6% метанола, T_{кип} = 331.11 К при 101.32 кПа [8]) выбрана нами из числа азеотропных систем, состоящих из полярного и неполярного компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензол ("ч.д.а.", 99.6%) выдерживали над натрием и перегоняли. Метанол ("х.ч.", 99.6%) сушили кипячением в присутствии магния и йода с последующей перегонкой и хранением над молекулярными ситами. Хлорид *N*-бензилхинолиния синтезировали по следующей методике [1]:

1223

Таблица 1. Равновесие жидкость-пар в системе метанол (1)-бензол (2)-хлорид *N*-бензилхинолиния (3) при 101.3 кПа

<i>x</i> ₃	$x_i^!$	y_1	Т, К	<i>x</i> ₃	$x_i^!$	y_1	<i>Т</i> , К
0	0.000	0.000	353.25	0.151	0.714	0.717	334.55
0	0.013	0.192	346.95	0.152	0.807	0.784	336.45
0	0.084	0.431	337.20	0.252	0.173	0.215	345.35
0	0.144	0.500	334.25	0.253	0.237	0.317	343.55
0	0.275	0.543	332.55	0.251	0.280	0.423	342.65
0	0.363	0.572	331.55	0.251	0.320	0.459	341.85
0	0.456	0.588	331.30	0.252	0.399	0.523	341.65
0	0.524	0.598	331.15	0.252	0.475	0.568	340.85
0	0.598	0.612	331.15	0.251	0.550	0.613	340.30
0	0.638	0.619	331.15	0.252	0.621	0.688	339.65
0	0.680	0.633	331.20	0.251	0.720	0.760	339.15
0	0.708	0.642	331.20	0.252	0.821	0.846	338.85
0	0.777	0.670	331.60	0.355	0.101	0.149	356.35
0	0.839	0.710	332.15	0.355	0.160	0.162	353.35
0	0.900	0.775	333.35	0.356	0.201	0.263	352.15
0	0.995	0.980	337.35	0.355	0.282	0.360	351.75
0	1.000	1.000	337.75	0.355	0.331	0.411	351.25
0.151	0.106	0.187	345.60	0.356	0.412	0.473	350.95
0.150	0.180	0.254	340.05	0.355	0.475	0.539	350.55
0.151	0.260	0.378	337.55	0.355	0.527	0.586	350.25
0.150	0.316	0.443	336.85	0.356	0.580	0.619	349.85
0.152	0.355	0.518	335.65	0.355	0.610	0.636	349.15
0.151	0.455	0.566	335.25	0.356	0.750	0.777	348.90
0.151	0.545	0.612	334.90	0.356	0.830	0.830	348.65
0.151	0.626	0.673	334.65				

Примечание. u(x') = u(y) = 0.001.

смесь хинолина и бензилхлорида нагревали на водяной бане в течение 2 ч, по окончании образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Температура плавления синтезированного хлорида *N*-бензилхинолиния 157-158°С (с разложением), что соответствует литературным данным [1]. Перед использованием хинолиниевую соль дополнительно сушили при 75°С в вакууме в течение 2 ч. Смеси метанола, бензола и хинолиниевой соли соответствующих составов готовили гравиметрическим методом, погрешность измерения массы не превышала 1 мг. Парожидкостное равновесие изучали при 101.3 кПа в модифицированном приборе Отмера, использованном нами ранее при определении фазового равновесия и давления пара в двойных и тройных системах, содержащих нитрат тетрабутиламмония [9]. Точность определения температуры 0.05 К (Hewlett-Packard Quartz Thermometer 2804A). Температуру фазового равновесия в системе снимали после 60 минут ее постоянства. Мольные доли растворителей в жидкой (x_i , без учета содержания соли) и паровой фазах (y_i) определяли с помощью газовой хроматографии на хроматографе Agilent 7890А (условия: пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка DB-WAX (30 м × \times 0.25 мм \times 0.25 мкм); температура испарителя, камеры и детектора 160, 120 и 250°С соответственно. Газ-носитель – аргон, скорость потока 30 см³ мин⁻¹. Калибровку газового хроматографа проводили по приготовленным гравиметрически смесям метанола и бензола).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 1 и на рисунке 1 приведены экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в тройной системе метанол—бензол—хлорид N-бензилхинолиния при 101.3 кПа и различных концентрациях органической соли.

Содержание метанола в паровой фазе увеличивается с ростом концентрации хинолиниевой соли в жидкой смеси метанол-бензол. Хлорид *N*-бензилхинолиния обладает высаливающим эффектом и его добавление приводит к разрушению азетропы в рассматриваемой системе. Как видно из рисунка 1, для разделения азеотропной системы метанол-бензол необходима концентрация хлорида *N*-бензилхинолиния (в мольных долях) 0.25 и более: при содержании соли 0.25 и 0.35 кривые $x_i^{-}y_1$ расположены выше пунктирной линии на всем их протяжении, что характеризует отсутствие азеотропы. Таким образом, впервые для разделения компонентов азеотропной смеси метанол-бензол был использован хлорид *N*-бензилхинолиния, кото-



Рис. 1. Равновесие жидкость—пар в системе метанол (1) — бензол (2) — хлорид *N*-бензилхинолиния (3) при 101.3 кПа: - \bullet -, $x_3 = 0$; - \bigcirc -, $x_3 = 0.15$; -+-, $x_3 = 0.25$; - \blacksquare -, $x_3 = 0.35$. Мольная доля метанола (x_i) в пересчете на бессолевую основу. Пунктирная линия приведена для идентификации азеотропной смеси.

рый может быть рекомендован к применению в промышленном процессе экстрактивной дистилляции других азеотропных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Yang Z., Zhan F., Pan Y. et al. // Corros. Sci. 2015. V. 99. P. 281.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.023

- Janakey Devi V.K.P., Sai P.S.T., Balakrishnan A.R. // Chem. Eng. Commun. 2018. V. 205. № 6. P. 772. https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1418738
- 3. *Lei Z., Arlt W., Wasserscheid P.* // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 260. № 1. P. 29. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.06.009
- 4. *Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B., Feofanova M.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. № 3. P. 1131. https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00770

- Li W., Yin H., Guo H. et al. // Fluid Phase Equilib. 2019.
 V. 492. P. 80. https://doi.org/10.1016/i.fluid.2019.03.022
- Li W., Zhang Y., Wang L. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2020. V. 95. № 4. P. 1100. https://doi.org/10.1002/jctb.6294
- Ding Z.H., Li W.X., Zhang T. // Huaxue Gongcheng (Chem. Eng. (China)). 2021. V. 49. № 3. P. 28. https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-9954.2021.03.006
- Tochigi K., Inoue H., Kojima K. // Fluid Phase Equilib. 1985. V. 22. № 3. P. 343. https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)87030-8
- Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Antipina V.B. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. № 1. P. 207. https://doi.org/10.1021/je700512a