

СОДЕРЖАНИЕ

Том 95, номер 2, 2021

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Фазовые равновесия, фазовая структура и взаимодиффузия
в смесях полимеров полистирол–полифенилметилсилоксан
А. А. Потеряев, А. Д. Алиев, А. Е. Чалых, А. В. Шапагин 157
- Фазовые равновесия в системах
диантипирилметан–органическая кислота–хлороводород–вода
О. С. Кудряшова, А. М. Елохов 165
- Термодинамические свойства расплавов систем Gd–Sn и Gd–Sn–Ni
*В. С. Судацова, М. А. Шевченко, В. Г. Кудин, Н. В. Подопригора,
А. С. Козорезов, Л. А. Романова, М. И. Иванов* 170
- Вязкость расплавов Fe–Mn–C
О. А. Чикова, Н. И. Синицин, В. В. Вьюхин 177
- Термодинамические свойства раствора 2-этоксиэтанола в авиационном керосине
М. Н. Мамонтов, А. П. Оценко 183
- Термохимические свойства бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы
 $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$
*Д. В. Лякаев, А. В. Маркин, П. Е. Горюнова, Н. Н. Смирнова,
А. В. Князев, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина* 192

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Кинетика образования молекулярного водорода при радиолизе гексана
и смеси C_6H_{14} – H_2O на поверхности *n*-ZrO₂
Т. Н. Агаев, Ш. З. Мусаева, Г. Т. Иманова 197
- Твердофазный каталитический изотопный обмен водорода на дейтерий в мексидоле
*А. К. Дадаян, Ю. А. Борисов, Ю. А. Золотарев, Э. В. Бочаров,
И. Ю. Нагаев, Н. Ф. Мясоедов* 201

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Кислотно-основное равновесие нового замещенного 1,2,3-триазольным фрагментом
производного 6-метилурацила в водных растворах
*А. А. Ахияров, Л. М. Губайдуллина, Л. Ф. Сайфина, В. Э. Семенов, Л. А. Рамазанова,
А. Н. Лобов, И. С. Файзрахманов, И. Е. Алехина, С. П. Иванов* 207
- Самодиффузия производных фуллерена C₆₀ в водных растворах и суспензиях
эритроцитов по данным ямр с импульсным градиентом магнитного поля
*И. А. Авилова, Ю. В. Солдатова, О. А. Краевая, А. В. Жиленков, Е. А. Долгих,
Р. А. Котельникова, П. А. Трошин, В. И. Волков* 213
- Влияние состава водно-органических растворителей на устойчивость комплексов
ионов меди(II) с анионами янтарной и малеиновой кислот
Н. В. Тукумова, Н. В. Белова, Т. Р. Усачева, Чан Тхи Зьёу Тхуан 220
- Влияние структуры имидазолиевых ионных жидкостей на электропроводность
и процессы ионной ассоциации в растворах ацетонитрила
О. Е. Журавлев 226
- Анализ размеров макромолекул альбумина в его водных растворах
Н. П. Маломуж, А. В. Хорольский 231

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Молекулярные структуры гетеролигандных макротетрациклических комплексов ионов 3d-элементов с фталоцианином и фторид-анионом в рамках теории функционала плотности
Д. В. Чачков, О. В. Михайлов 238
- ReaxFF молекулярно-динамическое моделирование крекинга компонентов вакуумного газойля в присутствии нанокластера никеля
Р. Х. Шаяхметова, Э. М. Хамитов 247
- Оптические и магнитные свойства гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном
С. Н. Иванов, В. Ю. Бузько, А. И. Горячко, В. Т. Панюшкин 256
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Конформационные изменения однородно заряженных цепей полиэлектролитов на поверхности поляризованной золотой наночастицы: молекулярно-динамическое моделирование и теория гауссовой цепи в поле
Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко, П. П. Неясов 262
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Масс-спектрометрия лазерной десорбцией/ионизацией порошков магния, вольфрама и бора до и после механохимической активации
А. Ю. Шолохова, А. И. Малкин, А. К. Буряк 272
- Адсорбция 2,4-дихлорфенола и фенола из водных растворов силикатным адсорбентом
Г. И. Гусев, А. А. Гущин, В. А. Гриневич, Д. В. Филиппов, Е. А. Москаленко, М. А. Шильке 279
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Особенности рекуррентной аппроксимации параметров удерживания полифункциональных соединений в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии
И. Г. Зенкевич, Д. А. Никитина 285
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Метадинамическое исследование кристаллизации переохлажденной Леннард-Джонсовской жидкости
В. Г. Байдаков, Е. О. Розанов, С. П. Проценко 294
-
-

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.016.4

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ
В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛ–
ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛСИЛОКСАН

© 2021 г. А. А. Потеряев^{а,*}, А. Д. Алиев^а, А. Е. Чалых^а, А. В. Шапагин^а

^а Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
Москва, 119071, Россия

*e-mail: apoteryaev@gmail.com

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 23.06.2020 г.

Методами оптической интерферометрии, ДСК и СЭМ проведены комплексные исследования растворимости и диффузии в системах ПС–ПФМС. Впервые исследованы зоны взаимодействия в системах ПС–силоксановый олигомер. Показано, что общая тенденция изменения положения профиля концентраций во времени заключается в его расширении без изменения характера зависимости. В пределах области растворимости наблюдается плавное изменение концентрации силоксанового олигомера в ПС. Построены обобщенные диаграммы состояния систем ПС–полисилоксан. Прослежено влияние молекулярной массы на положение ветвей бинальных кривых. Показано, что с возрастанием молекулярной массы линейных олигомеров повышается верхняя критическая температура растворения (ВКТР), происходит расширение гетерогенной области, смещение купола бинальных в область термодеструкции композиций. Для всех исследованных систем определены концентрационные, температурные и молекулярно-массовые зависимости коэффициентов диффузии. Рассчитаны кажущиеся энергии активации диффузии.

Ключевые слова: полистирол, полифенилметилсилоксан, диффузия, фазовые диаграммы, фазовые равновесия

DOI: 10.31857/S0044453721020217

Согласно [1–6], полиорганосилоксаны и их производные широко используются в практике эмульсионной полимеризации в качестве стабилизаторов полимеров мономерных частиц. Полимеризация мономеров различной природы в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ привлекательна тем, что позволяет проводить синтез при малых концентрациях ПАВ, получить монодисперсные системы, стабилизировать системы и получать композиции без коагулюма [7–9]. Специфической особенностью использования кремнийорганических ПАВ является то, что в процессе полимеризации меняются состав и молекулярно-массовые характеристики системы, что приводит в ней к фазовому распаду [10]. Для изучения деталей процесса формирования структуры поверхностных слоев на межфазной границе необходима информация о растворимости и коэффициентах диффузии в различных областях составов силоксановых олигомеров в полистирол и влияния на эти параметры молекулярных масс. В настоящей работе представлены данные по фазовым равновесиям, фазовой

структуре и кинетике смешения в системе ПС–полифенилметилсилоксан (ПФМС), которая является удобной для анализа из-за высокой взаимной растворимости компонентов друг в друге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны полистиролы с ММ 2230–70000 г/моль производства Sigma-Aldrich с ММР 1.01–1.04 и линейный полифенилметилсилоксан (PFMS) с ММ = 1350 г/моль.

Оптическая интерферометрия. Для проведения измерений использовали интерферометр ОДА-2 [11]. В качестве источника монохроматического света с параллельным лучом использовали гелий-неоновый лазер ($\lambda = 632.8$ нм, толщина оптического клина 100 мкм, инкремент показателя преломления $\Delta n = 0.003$). Все исследования проводились на пленках ПС толщиной 100 мкм, полученных прессованием при температуре 120°C. Пленка помещалась в диффузионную ячейку между двумя зеркальными полупрозрач-

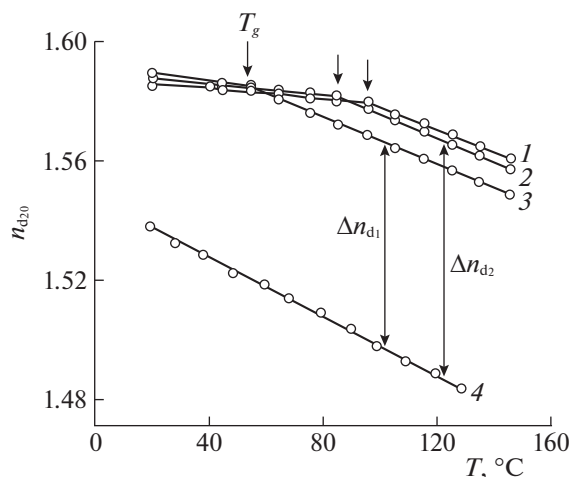


Рис. 1. Температурные зависимости показателей преломления объектов исследования, где: 1 – PS-15000, 2 – PS-4100, 3 – PS-2230, 4 – PFMS. Стрелками обозначены положения температур стеклования соответствующих полимеров.

ными пластинами, образующими между собой угол $\theta \leq 2^\circ$, в которой она нагревалась до необходимой температуры и, затем, приводилась в контакт с ПФМС. Момент приведения в контакт считали временем начала диффузионного эксперимента. Для определения диффузионных характеристик системы фиксировались положения диффузионного фронта в различные моменты времени относительно лабораторной системы координат. Для построения диаграмм фазового состояния использовали ступенчатый режим подъема и понижения температуры с шагом 20° в интервале температур от 20 до 200°C , которая поддерживалась с точностью $\pm 0.5^\circ$. Время термостатирования при каждой температуре составляло 20 мин.

Рефрактометрия. Измерения проводили на рефрактометре Аббе Atago NAR-2T в диапазоне температур $20\text{--}150^\circ\text{C}$ с точностью ± 0.0001 . Исследования показателей преломления проводились с целью подтверждения фазовых и физических переходов объектов исследования и для получения информации о разнице показателей преломления между объектами исследования, необходимой для расчета числа интерференционных полос, характеризующих систему и концентрационного диапазона (инкремента показателя преломления), приходящегося на одну полосу с использованием соотношения:

$$N = \frac{n_{d1} - n_{d2}}{0.003}, \quad (1)$$

где n_{d1} и n_{d2} соответственно значения коэффициентов преломления компонентов исследуемой системы, а 0.003 – инкремент показателя преломления, являющийся постоянной величиной при данной конструкции прибора.

СЭМ. Фазовую структуру исследовали на электронном сканирующем микроскопе Jeol JSM U-3. Образец представлял собой пленку заданного состава толщиной 50 мкм полученную из раствора в дихлорэтане. Для выявления фазовой структуры пленки травили в плазме высокочастотного кислородного разряда в течение 20 мин. Фазовую структуру образцов выявляли, используя метод структурного травления в плазме высокочастотного кислородного разряда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рефрактометрия. Температурные зависимости показателей преломления света n_d представлены на рис. 1. Зависимости являются линейными в пределах одного физического состояния. Кривые 1–3 имеют излом, соответствующий температуре стеклования ПС. Полученные данные необходимы для определения разницы Δn_d для каждой системы в широком диапазоне температур для расчета с помощью соотношения (1) числа интерференционных полос, характеризующих систему и, соответственно, изменения концентрации, приходящейся на эту полосу.

Оптическая интерферометрия. Взаимодиффузия. Типичные интерферограммы зон взаимодиффузии, самопроизвольно возникающие при приведении в контакт фаз ПС и ПФМС, представлены на рис. 2. Для тех систем, где в качестве диффузионной среды использовался ПС с $\text{MM} < 32500$ а, б. Можно видеть, что непосредственно после приведения фаз в контакт на интерферограмме (рис. 2а) присутствует оптическая граница. С увеличением области взаимодиффузии в размерах данная граница исчезает, в зоне сопряжения фаз наблюдается непрерывное плавное изменение показателя преломления при переходе от ПС к ПФМС. Такой тип интерферограмм свидетельствует о полной взаимной растворимости компонентов друг в друге. Такая картина сохраняется в довольно широком диапазоне температур (вплоть до комнатной) для систем, в которых в качестве диффузионной среды использовался ПС с $\text{MM} < 32500$ г/моль. Для более высоких значений MM полная растворимость в системе не могла быть достигнута или наблюдалась в интервале температур, близких к температуре деструкции ПС. С понижением температуры в этих системах в области разбавленных растворов формируется граница раздела фаз (рис. 2г). Следует отметить, что каждое последующее понижение температуры приводит к формированию фазово-

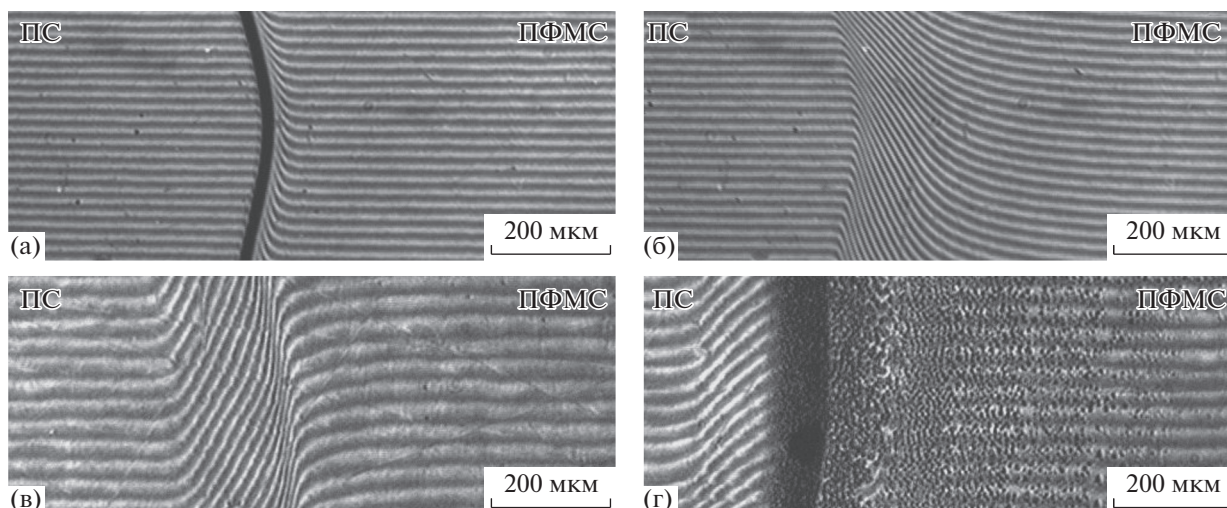


Рис. 2. Интерферограммы зон взаимодействия системы систем ПС-15000–ПФМС: а) $t = 1$ мин, б) $t = 65$ мин и ПС-32500–ПФМС, в) $T = 200^\circ\text{C}$, г) $T = 80^\circ\text{C}$.

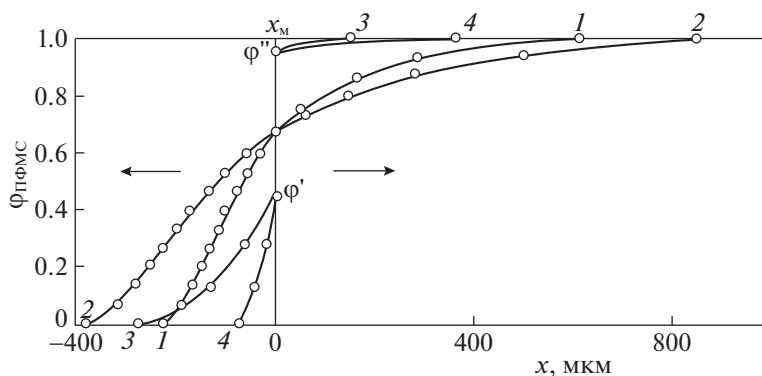


Рис. 3. Профили распределения концентраций в системах: ПС 15000–ПФМС при 160°C ; $t = 26$ (1) и 104 мин (2), ПС 72000–ПФМС при 210°C , $t = 18$ (3) и 109 мин (4). Стрелками указаны направления диффузии.

го распада с уникальными характеристиками в области разбавленных по ПС растворов. Число частиц и их размеры существенно снижаются, вследствие снижения концентрации ПС в каждой последующей области.

По полученным интерферограммам были построены профили распределения концентрации (рис. 3) и градиентов концентрации (рис. 4) в зонах взаимодействия, рассчитано положение плоскостей Матано–Больцмана (X_m) [12, 13]. Отсутствие изменения положения плоскости Матано–Больцмана в течение всего процесса взаимодействия свидетельствует об аддитивности объемов смешения компонентов при формировании растворов ПС и ПФМС.

Видно, что профили распределения концентрации представляют собой выпуклые асимметричные кривые, типичные для систем полимер–растворитель [14, 15], пересекающие плоскость

Матано–Больцмана при $\phi \approx 0.65$, что свидетельствует о концентрационной зависимости коэффициента диффузии (для идеальной диффузионной системы, когда $D_v = \text{const}$, $\phi \approx 0.50$). Для частично совместимых составов (кривые 3 и 4 на рис. 3) на межфазной границе наблюдается скачок концентраций, значения которого соответствуют значениям составов сосуществующих фаз в системе в данных условиях.

На кривых распределения градиента концентрации, представленных на рис. 4, в области высоких концентраций ПС, т.е. вблизи фазы гомополимера, наблюдается резкое экстремальное изменение $(d\phi/dx)_{\text{max}}$. Положение этого максимума, особенно на начальном этапе диффузионного эксперимента, соответствует “оптической границе” (рис. 3), происхождение которой связано с отклонением лучей от их первоначальной траектории. Во всех случаях с течением времени интенсив-

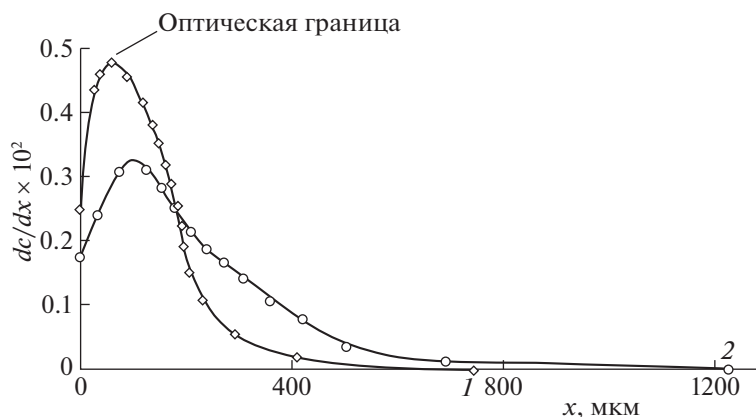


Рис. 4. Распределения градиента концентрации в зонах взаимодиффузии систем (а) ПС 15000–ПФМС при 160°C: $t = 26$ (1) и 104 мин (2).

ность градиента концентрации постепенно снижается, максимум $(d\phi/dx)_{\max}$ размывается, а “оптическая граница” постепенно вырождается.

Принципиальное значение для анализа механизма смешения сопряженных фаз имеет информация о движении изоконцентрационных плоскостей в области взаимодиффузии.

Экспериментально установлено, что положение координат любой изоконцентрационной плоскости изменяется во времени по линейному закону в координатах $X \sim t^{1/2}$ (рис. 5). Такой характер зависимости движения изоконцентрационных плоскостей наблюдался для всех температур и молекулярных масс гомополимеров независимо от наличия фазовой границы. Таким образом, можно утверждать, что процесс самопроизвольного смешения ПС и ПФМС подчиняется исключительно диффузионным закономерностям.

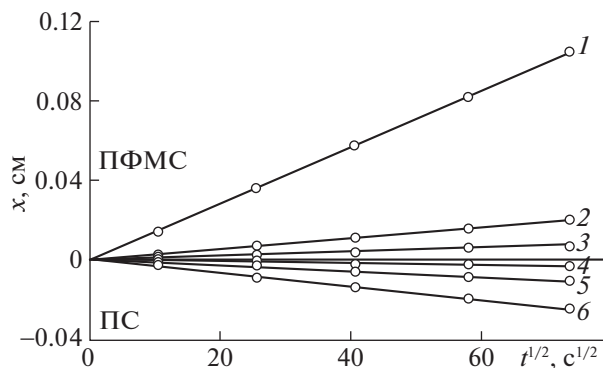


Рис. 5. Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей в системе ПС 15000–ПФМС при 180°C; $\phi_{\text{ПС}} = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1 (6).

Фазовые равновесия. По составам сосуществующих фаз для всех систем были построены бинарные кривые диаграмм фазовых состояний (рис. 6). Можно видеть, что системы ПФМС–ПС характеризуются диаграммами с ВКТР. Экспериментально критическую температуру удалось зарегистрировать в системах с ПС с ММ = 15000 г/моль и ММ = 32500 г/моль. Необходимо отметить, что с ростом ММ ПС положение критической точки смещается в области более высоких температур и концентраций ПФМС. Зависимости указанных величин от обратной ММ линейны (рис. 6в), а теоретически рассчитанные отличаются от полученных экспериментально незначительно. Для теоретического расчета использовалась линейная экстраполяция значений парного параметра χ в его критическое значение в соответствии с соотношениями [16]:

$$\chi = \frac{\ln\left(\frac{\phi_1''}{\phi_1'}\right)/r_1 - \ln\left(\frac{\phi_2''}{\phi_2'}\right)/r_2}{2(\phi_2' - \phi_2'')}, \quad (2)$$

$$\chi_{\text{кр}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2. \quad (3)$$

На рис. 6б представлены результаты 3D визуализации полученных ДФС с коэффициентами корреляции сплайнов 4 по оси ММ и 5 по шкале концентраций. Показано, что результаты расчета критических точек с помощью построенного сплайна с указанными коэффициентами отличаются от полученных экспериментально и рассчитанных из положений теории Флори–Хаггинса не более чем на 2.5%. Полученные данные можно

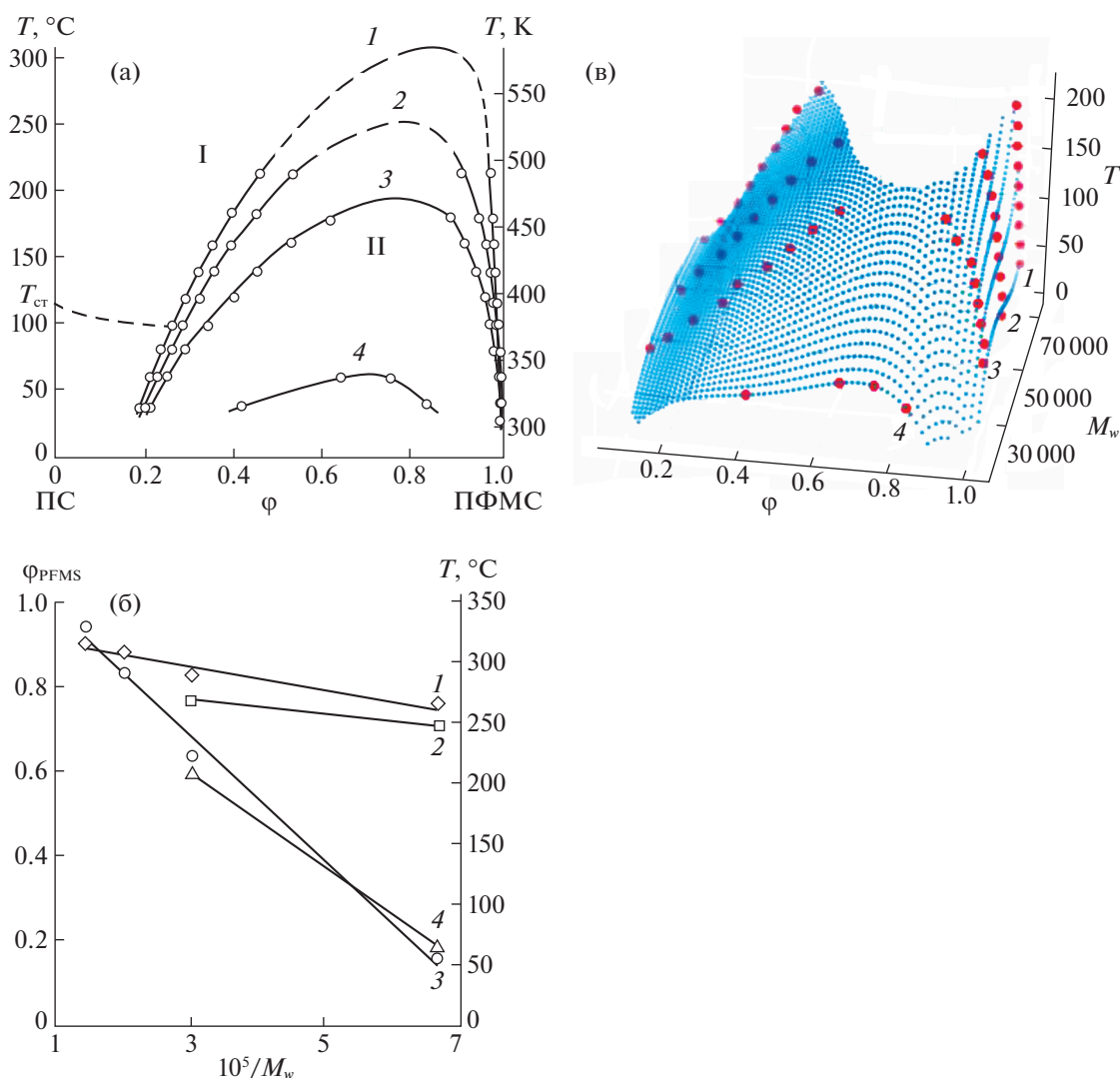


Рис. 6. Диаграммы фазовых состояний системы ПС–ПФМС (а, б), где: 1 – ПС-70000, 2 – ПС-32500, 3 – ПС-50000, 4 – ПС-15000. Области: I – гомогенная, II – гетерогенная. Молекулярно-массовые зависимости критических параметров системы (в): 1 – $\varphi_{\text{теор}}$, 2 – $\varphi_{\text{эксп}}$, 3 – $T_{\text{теор}}$, 4 – $T_{\text{эксп}}$.

использовать для генерации срезов диаграммы при различных значениях температуры, концентрации и ММ, оценки состояний системы в областях, отличных от экспериментальных и прогнозирования поведения систем в этих областях.

Обобщенная диаграмма фазового состояния исследованной системы приведена на рис. 7. Для исследованных систем были рассчитаны положения кривых спинодального распада. На диаграмму также нанесены температурные зависимости $T_{\text{ст}}$ (рассчитанная по Фоксу–Флори) и температура деструкции композиции. На диаграмме обозначены гомогенное, метастабильное, лабильное состояния и стеклообразное состояние композиции, а также область температурной деструкции композиции. Полученная диаграмма может быть использована для получения информации о состо-

янии системы в любых областях концентраций и в широком диапазоне температур.

Фазовая структура. Для подтверждения описанных выше фазовых равновесий на примере системы ПС-32500 -ПФМС были проведены исследования фазовой структуры. На рис. 8 представлены СЭМ-изображения морфологии поверхности пленки бинарной системы. Видно, что поверхность характеризуется гетерогенной фазовой структурой типа “матрица–включения”. Исходя из данных рентгено-спектрального анализа по K_{α} -линиям Si установлено, что дисперсная фаза обогащена ПФМС, а матрица – полистиролом. По микрофотографиям построено распределение фаз по размерам (рис. 9) и рассчитано объемное содержание фаз. Установлено что размер фаз меняется в диапазоне от 200 до 750 нм, а распределе-

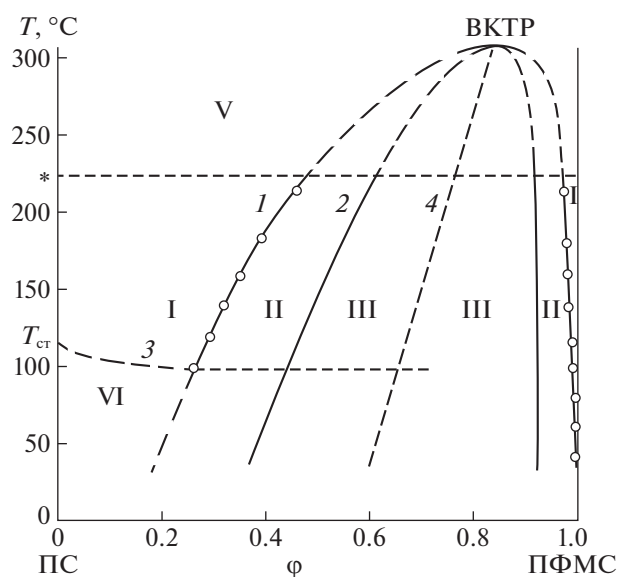


Рис. 7. Обобщенная диаграмма фазовых состояний системы ПС-70000–ПФМС. Области: I – гомогенная, II – метастабильная, III – лабильная, IV – стеклообразная, V – термодеструкции. Кривые: 1 – бинадальная, 2 – спинодальная, 3 – стеклования, рассчитанная по Фоксу–Флори, 4 – диаметр Алексева.

ние фаз по размерам унимодальное. Объемная доля дисперсной фазы составляет 0.22, что коррелирует с полученной нами ДФС для этой системы.

Диффузия. Концентрационные зависимости D_v , рассчитанных методом Матано–Больцмана для полистиролов различных молекулярных масс представлены на рис. 10. Величина D_v плавно меняется с изменением концентрации. Стоит отметить, что на концентрационной зависимости D_v наблюдается изгиб, который становится менее выраженным с ростом температуры и отсутствует на аналогичных зависимостях для ПС с меньшей молекулярной массой. Положение изгиба соответствует приближению состава системы к области фазового распада (на зависимости представлен соответствующий фрагмент ДФС). Во всех случаях значения коэффициентов взаимодиффузии для сильно разбавленных по ПС растворов сопоставимы со значением коэффициента самодиффузии ПФМС.

Отметим, что температурные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в координатах уравнения Аррениуса (рис. 11) линейны. С увеличением температуры наблюдается закономерный рост D_v , значения диффузионных характеристик увеличиваются. Кроме того, величины коэффициентов диффузии меняются с изменением состава системы, уменьшаясь при росте концентрации ПС в смеси.

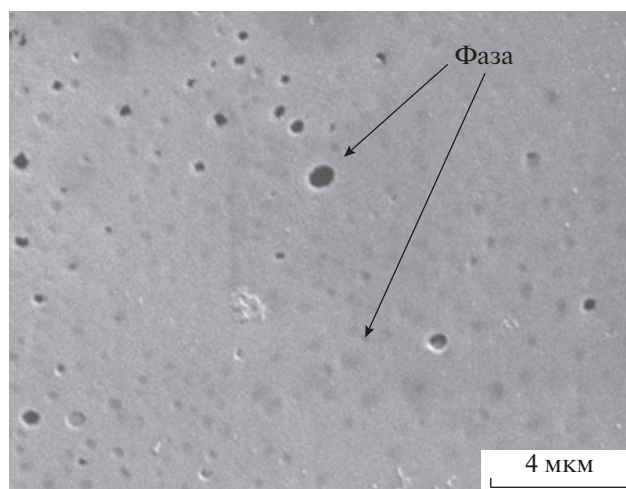


Рис. 8. СЭМ-изображение морфологии поверхности пленки бинарной системы ПС-32500–ПФМС, $\phi_{\text{ПФМС}} = 0.25$.

Для исследованной системы из данных, приведенных на рис. 11 были рассчитаны кажущиеся энергии активации. Их концентрационные зависимости приведены на рис. 12. Видно, что значения энергий активации диффузии в растворах занимают промежуточные значения между энергиями активации самодиффузии полистиролов и ПФМС, величина которых соответствует данным, полученным аппроксимацией построенных зависимостей в области чистых компонентов ПС и ПФМС. Рассчитанные таким образом данные находятся в хорошем соответствии с опубликованными ранее в научной литературе [17].

Таким образом, в настоящее время влияние молекулярно-массовых характеристик на фазовые равновесия полимер-полимерных систем подтверждены на примере многих бинарных и трехкомпонентных составов. Развитие полимерного материаловедения связано с дальнейшим накоплением экспериментальных данных (в первую очередь по диаграммам фазовых состояний), а также с выявлением специфических черт конкретных систем. В настоящей работе проведено комплексное исследование зон диффузии системы ПС–низкомолекулярный ПФМС в широком диапазоне концентраций и температур. Показано, что они характеризуются диаграммам аморфного расслоения с ВКТР, которая увеличивается с ростом молекулярного веса и может быть установлена экспериментально для полистиролов с молекулярной массой 32500 г/моль.

Методом Матано–Больцмана рассчитаны значения взаимо- и самодиффузии компонентов в системы, а с помощью их температурных зависимостей – энергии активации.

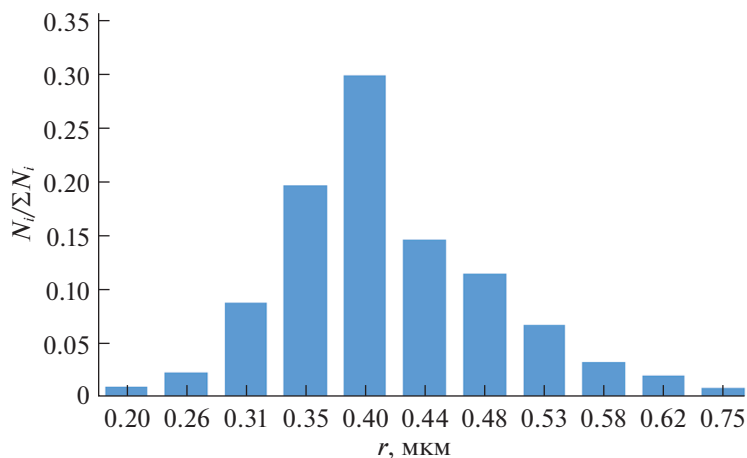


Рис. 9. Гистограмма распределения частиц дисперсной фазы ПФМС в матрице ПС по размерам.

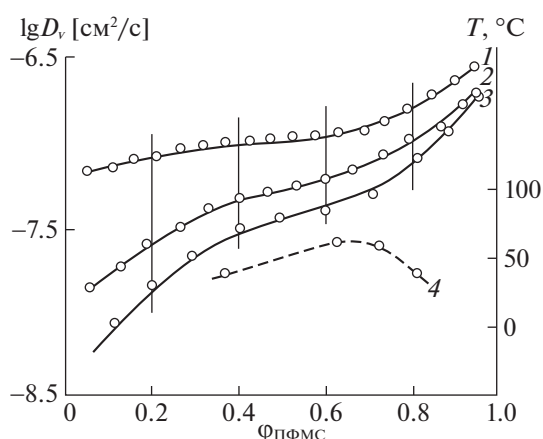


Рис. 10. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии для систем ПС-15000–ПФМС, где 1 – 180°C, 2 – 160°C, 3 – 140°C, 4 – фрагмент диаграммы фазовых состояний.

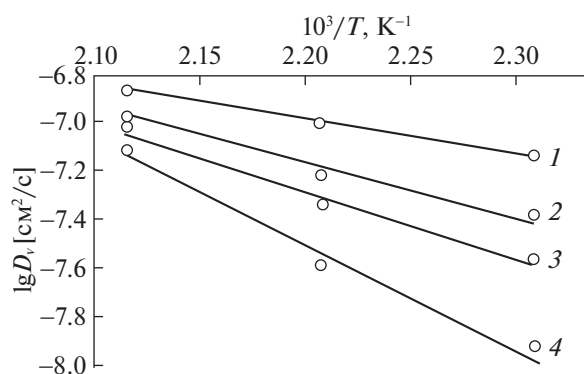


Рис. 11. Зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системе ПС–ПФМС от молекулярной массы ПС: φ_{ПС} = 0.2 (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 0.8 (4).

Полученные данные по диффузии и фазовым равновесиям могут быть полезны, например, при выборе условий проведения процесса эмульсион-

ной полимеризации с целью получения частиц необходимого размера и узкого распределения по размерам.

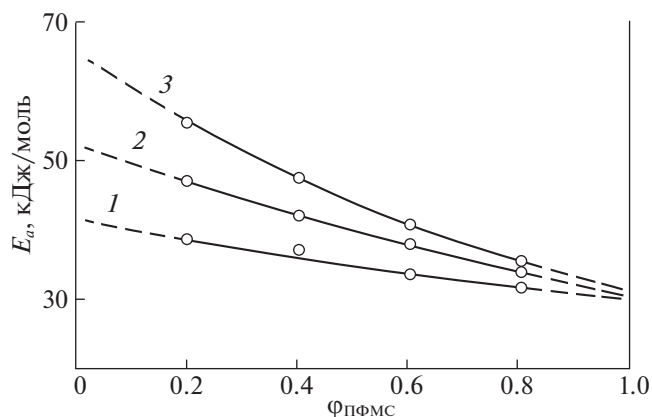


Рис. 12. Зависимости E_a диффузии от состава системы ПС–ПФМС: ПС-15000–ПФМС (1), ПС-4100–ПФМС (2), ПС-2230–ПФМС (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S., Wang X., Zhang Z. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. Iss. 1. P. 178.
2. Kawaguchi S., Ito K. Polymer Particles. Advances in Polymer Science, V. 175. Springer. Berlin. Heidelberg. P. 299.
3. Atanase L.-I., Riess G. // Polym. Int. 2011. V. 60. Iss. 11. P. 1563.
4. Galia A., Giaconia A., Iaia V. // J. Polym. Sci. A. 2004. V. 42. P. 173.
5. Kamrupi I.R., Phukon P., Konwer B.K. // J. Supercrit. Fluid. 2011. V. 55. Iss. 3. P. 1089.
6. Shaffer K.A., Jones T.A., Canelas D.A. et al. // Macromolecules. 1996. V. 29. Iss. 7. P. 2704.
7. Gritskova I.A., Chirikova O.V., Shchegolikhina O.I. et al. // Kolloidnyj Zhurnal. 1995. V. 57. Iss. 1. P. 30.

8. *Liu B., Deng X., Cao S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. Iss. 6. P. 2235.
9. *Khaddazh M., Litvinenko G.I., Gritskova I.A.* // Polym. Sci. Ser. B. 2011. V. 53. P. 283.
10. *Потеряев А.А.* Фазовые равновесия, взаимодиффузия и термодинамические параметры смешения в системах полистирол–полисилоксаны: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХЭ, 2018. 167 с.
11. *Чалых А.Е., Зайгатов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П.* Оптический диффузиометр "ОДА-2": методическое пособие / А.Е. Чалых, А.И. Загайтов, В.В. Громов, Д.П. Коротченко. М.: ИФХРАН, 1996. С. 36.
12. *Han C.C.* Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier, 2001. P. 7455–7459.
13. *Stenlund. H.* Three Methods for Solutions of Concentration Dependent Diffusion Coefficient Visilab Signal Technologies. Finland. 2005. P. 6.
14. *Krevelen D.W. van, Nijenhuis K.* Properties of Polymers. 4th Edition. Elsevier Science. 2009. P. 1030.
15. *Hall L.D.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 87.
16. *Krause S.* Polymer Blends / Paul D.R., Newman S. Eds. 1978. V. 1. Ch. 2. P. 16.
17. *Bachus R., Kimmich R.* // Polymer. 1983. V. 24. Iss. 8. P. 964.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.344.4

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ДИАНТИПИРИЛМЕТАН–
ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА–ХЛОРОВОДОРОД–ВОДА

© 2021 г. О. С. Кудряшова^{а,б,*}, А. М. Елохов^{а,в}

^а *Естественнаучный институт Пермского государственного национального
исследовательского университета, Пермь, Россия*

^б *Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д.Н. Прянишникова,
Пермь, Россия*

^в *Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*

*e-mail: oskudr@psu.ru

Поступила в редакцию 10.03.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 23.06.2020 г.

Представлены результаты изучения совместной растворимости компонентов в системах диантипирилметан–органическая кислота (пирокатехин, салициловая, бензойная)–хлороводород–вода. Показано, что на величину области расслаивания влияет растворимость, сила (K_a) органической кислоты и температура. В системе с пирокатехином область расслаивания расширяется в интервале от 1.95 до 9.10 мас. % HCl. Дальнейший рост концентрации кислоты приводит к сужению области расслаивания, и при 24.25 мас. % HCl она незначительна. В системах с салициловой и бензойной кислотой область расслаивания существует при концентрации HCl от 3.0 до 4.9 мас. % и расширяется с ростом температуры. При концентрации HCl 20.0 и 24.0 мас. % расслаивание не наблюдается. Исходя из величин констант кислотности, пирокатехин является более слабой кислотой, чем салициловая и бензойная, поэтому исчезновение расслаивания в первом случае происходит при более высокой концентрации хлороводородной кислоты. Анализ диаграмм состояния позволил установить влияние концентрации HCl на величину области расслаивания, количественное соотношение фаз в системах, а также оптимизировать температурно-концентрационные параметры процесса экстракции.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, расслаивание, диантипирилметан, органические кислоты, четырехкомпонентные системы

DOI: 10.31857/S0044453721020151

Проблема повышения безопасности экстракционных процессов может быть решена использованием систем без органического растворителя, причиной расслаивания которых является химическое взаимодействие компонентов водного раствора. При смешении водных растворов антипирина и пирокатехина [1], резорцина [2] или трихлоруксусной кислоты [3] расслаивание обусловлено ограниченной растворимостью образующихся химических соединений в воде.

Фазовые равновесия и экстракционные свойства систем вода–антипирин–органическая кислота рассмотрены в работах [4, 5]. Область расслаивания в этих системах замкнута, имеет две критические точки и граничит с полями ненасыщенных растворов. Увеличение температуры приводит к росту растворимости и степени диссоциации образующихся соединений, поэтому все рассматриваемые системы имеют верхнюю тройную критическую точку. Увеличение силы орга-

нической кислоты снижает концентрацию неорганической кислоты, при которой существует расслаивание.

Конденсированные производные антипирина – диантипирилалканы так же обладают способностью образовывать расслаивающиеся системы [6]. Диантипирилалканы, как более сильные, чем антипирин, основания, являются более эффективными экстракционными реагентами и позволяют расширить круг извлекаемых элементов. Количественное извлечение металлов в органическую фазу обеспечивается образованием хелатных соединений и более низкой растворимостью диантипирилалканов и их комплексов по сравнению с антипирином [7–11].

Оптимизацию условий экстракционных процессов в указанных системах проводят на основании фазовых диаграмм систем, анализ которых позволяет сделать выводы о границах области расслаивания, характере взаимодействия компо-

Таблица 1. Растворимость индивидуальных веществ в воде и константы кислотности при 25°C

ДАМ	Салициловая кислота	Бензойная кислота	Пирокатехин
Растворимость, мас. %			
0.04 (0.044*)	0.20 (0.25**)	0.28 (0.34**)	42.70 (41.73**)
Константа кислотности (K_a) [14]			
—	1.07×10^{-3}	6.17×10^{-5}	3.55×10^{-10}

* По данным [16].

** По данным [15].

нентов и количественном соотношении фаз в системе [12].

В работе исследована совместная растворимость компонентов в четверных системах диантипирилметан—органическая кислота (пирокатехин, салициловая, бензойная)—хлороводород—вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: диантипирилметан (ДАМ “ч.д.а.”), ТУ 6-09-3835-77, пирокатехин “ч.” ТУ 6-09-4025-83, салициловая кислота “ч.д.а.”, ГОСТ 624-70, бензойная кислота “ч.д.а.” ГОСТ 10521-78, концентрированная хлороводородная кислота “х.ч.” ГОСТ 3118-77. Пирокатехин дополнительно очищали возгонкой. Растворы хлороводородной кислоты необходимой концентрации готовили растворением концентрированной кислоты в дистиллированной воде ($n_D^{25} = 1.3325$). Концентрацию растворов контролировали по плотности и показателю преломления.

Растворимость изучена при 25 и 50°C изотермическим методом сечений [13]. Он основан на измерении показателя преломления жидкой фазы смеси известного состава при заданной температуре. Смеси располагались в определенной последовательности на выбранных сечениях треугольника состава. Пробирки со смесями термостатировали при заданной температуре до установления равновесия (постоянство показателя преломления жидкой фазы смесей во времени). Время термостатирования зависело от состава системы и устанавливалось экспериментально. На основании полученных данных строили зависимости показателя преломления от содержания

одного из компонентов и по изломам на графике определяли составы, отвечающие фазовым переходам. Точки излома определяли графической интерполяцией, используя линейную аппроксимацию отдельных участков полученных зависимостей. Точность определения растворимости описанным методом равна 0.5 мас. %. Навески компонентов общей массой 5,0000 г набирали на аналитических весах с точностью ± 0.15 мг. Показатель преломления жидкой фазы измеряли на рефрактометре ИРФ-454Б с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$. Растворимость индивидуальных веществ в воде приведена в табл. 1 и хорошо согласуется со справочными данными [15, 16].

Система ДАМ—пирокатехин—хлороводород—вода

Система ДАМ—хлороводород—вода изучена визуально-политермическим методом А.Д. Шевелевой [17]. Установлено, что диантипирилметан образует с хлороводородом два соединения: ДАМ · НСl и ДАМ · 2НСl. Первое растворяется incongruently, второе — congruently и является менее растворимым. В системе пирокатехин — вода (НСl) наличие соединений не установлено. При 25°C система пирокатехин—ДАМ является твердофазной.

Изучены фазовые равновесия в разрезах ДАМ—пирокатехин—раствор хлороводорода (1.95, 2.70, 4.95, 9.10 и 24.25 мас. %) при 25°C. Растворимость пирокатехина снижается с повышением концентрации НСl, а кривая растворимости ДАМ — проходит через максимум, что объясняется образованием соединений ДАМ · НСl и ДАМ · 2НСl [15], обладающих разной растворимостью (табл. 2).

Фазовая диаграмма разреза ДАМ—пирокатехин—9.10% раствор НСl представлена на рис. 1, диаграммы остальных изученных разрезов являются подобными и отличаются величиной области расслаивания. Области кристаллизации пирокатехина, ДАМ и монотектического равновесия занимают значительную часть треугольника состава. Область расслаивания во всех разрезах располагается около вершины треугольника, соответствующей раствору хлороводорода и расширяется при росте концентрации НСl от 1.95 до 9.10 мас. % (рис. 1, 2). Дальнейшее увеличение

Таблица 2. Растворимость пирокатехина и диантипирилметана в растворах хлороводорода при 25°C (мас. %)*

Вещества	Концентрация НСl в воде, мас. %				
	1.95	2.70	4.95	9.10	24.25
Пирокатехин	31.0	28.0	25.5	22.0	10.5
ДАМ	13.5	18.0	31.0	11.0	10.0

* Тройные оконтуривающие системы пирокатехин (ДАМ)—НСl—вода.

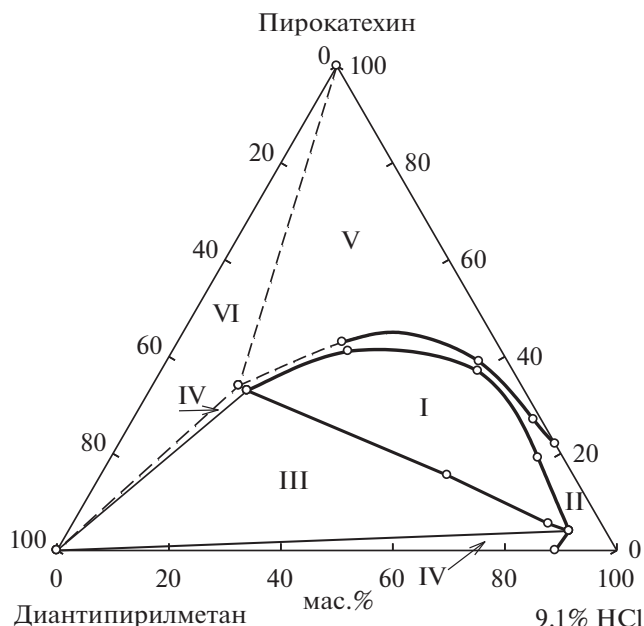


Рис. 1. Фазовая диаграмма разреза ДАМ–пирокатехин – 9.1 раствор HCl при 25°C. Фазовые области: I – расслаивания, II – гомогенная, III – монотектическая, IV – кристаллизации ДАМ, V – кристаллизации пирокатехина, VI – эвтоническая (две твердые фазы + эвтонический раствор).

концентрации HCl приводит к сужению области расслаивания, и при 24.25 мас. % HCl она незначительна.

Экстракционная способность системы ДАМ–пирокатехин–вода–HCl изучена на примере межфазного распределения Fe(III), Cu(II), Mo(VI) с использованием модельных растворов (табл. 3). Концентрацию компонентов экстракционной системы рассчитывали так, чтобы получить достаточный для анализа объем органической фазы при минимальной концентрации реагентов. Содержание распределяемых элементов в экстракте и рафинате определяли комплексонометрическим титрованием по стандартным методикам [18]. При минимальной концентрации хлороводородной кислоты наблюдается количественное извлечение Cu(II) и Fe(III), с ростом содержания HCl степень извлечения всех изученных элементов уменьшается.

Системы ДАМ–салициловая (бензойная) кислота–хлороводород–вода

Фазовые равновесия в системе салициловая кислота–вода подробно исследованы многими авторами [19, 20]. Бинодальная кривая метастабильной области расслаивания имеет верхнюю критическую точку при температуре 89.1°C (34 мас. % салициловой кислоты). Кривая кристаллизации кислоты над областью расслаивания

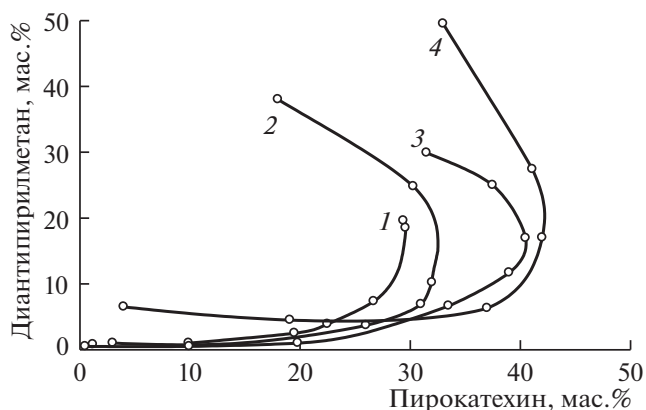


Рис. 2. Границы области расслаивания в разрезах ДАМ–пирокатехин–HCl–вода; 1 – 1.95, 2 – 2.7, 3 – 4.95, 4 – 9.1 мас. % HCl в воде.

имеет практически горизонтальный участок от 15 до 65 мас. % салициловой кислоты.

Исследование оконтуривающих тройных систем ДАМ–салициловая (бензойная) кислота–вода показали, что большую часть фазовых диаграмм занимает область гетерогенных смесей с твердой фазой. Область расслаивания крайне незначительна и имеет метастабильный характер. При стоянии расслаивающиеся смеси кристаллизуются.

В четырехкомпонентных системах изучены разрезы ДАМ–салициловая (бензойная) кислота–раствор хлороводорода (2.0, 3.0, 4.9, 20.0 и 24.0 мас. % HCl) при 25 и 50°C. В целом, топология фазовых диаграмм изученных разрезов подобна системе ДАМ–пирокатехин–хлороводород–вода. В качестве примера представлена фазовая диаграмма ДАМ–бензойная кислота – 4.9% раствор HCl при 25°C (рис. 3). В отличие от системы с пирокатехином области с твердыми фазами занимают большую часть треугольника состава. Область расслаивания обнаружена в разрезах при концентрации хлороводородной кислоты от 3.0 до 4.9 мас. %. Она расширяется с ростом температуры (рис. 4, 5). При более высоких концентрациях хлороводородной кислоты (20.0 и 24.0 мас. %) расслаивание не наблюдается, а растворимость

Таблица 3. Степень извлечения элементов в зависимости от концентрации HCl

Концентрация HCl, мас. %	Cu(II)	Fe(III)	Mo(VI)
1.95	98	98	53
2.70	88	98	48
4.95	88	99	44
9.10	87	94	59

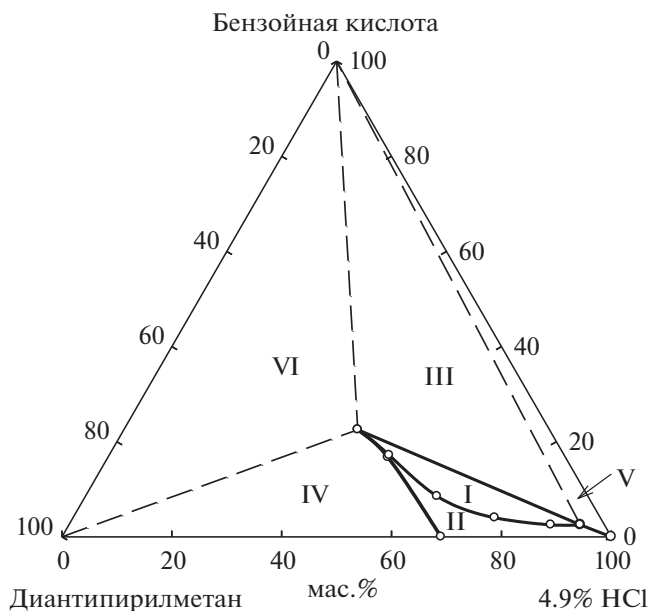


Рис. 3. Фазовая диаграмма разреза ДАМ–бензойная кислота–4.9% раствор HCl при 25°C. Фазовые области: I – расщепления, II – гомогенная, III – монотектическая, IV – кристаллизации ДАМ, V – кристаллизации бензойной кислоты, VI – аэнтоническая (две твердые фазы + аэнтонический раствор).

салициловой и бензойной кислоты в солянокислых растворах ДАМ составляет менее 1 мас. %. В большинстве случаев нижний органический слой представляет собой достаточно вязкую жидкость. Вязкость снижается с повышением температуры.

Исследование экстракционной способности систем ДАМ–салициловая (бензойная) кислота–хлороводород–вода [7–11] выявило их преимущества по сравнению с классической жидкостной экстракцией:

- возможность нагрева повышает скорость расщепления фаз и экстракции;
- за счет высокой концентрации реагента в органической фазе создаются условия для извлечения малоустойчивых комплексов металлов;
- концентрирование определяемых элементов происходит в фазе меньшего объема.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В изученных системах область расщепления располагается около ребра тетраэдра, соответствующего HCl–H₂O. При сравнении экспериментальных данных установлено, что на величину области расщепления влияет растворимость органической кислоты. При 25°C в системе с пирокатехином, растворимость которого в воде значительно выше растворимости бензойной и салициловой кислоты (табл. 1), область расщепления

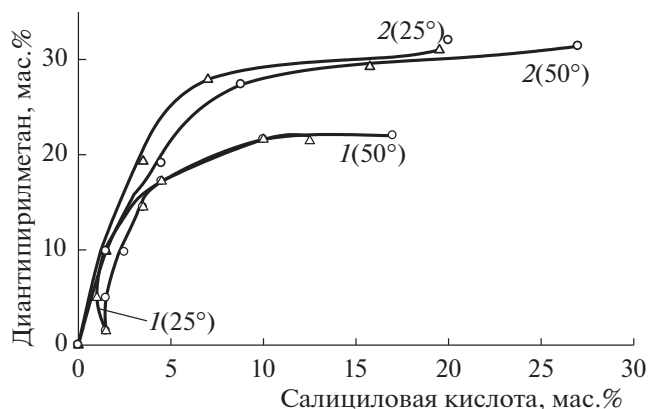


Рис. 4. Границы области расщепления в разрезе ДАМ–салициловая кислота–HCl–вода; 1 – 3.0, 2 – 4.9 мас. % HCl в воде при 25 (Δ) и 50 (○) °С.

больше. В системах с бензойной и салициловой кислотой, растворимость которых в воде практически одинакова, области расщепления близки по площади как при 25°C, так и при 50°C. С повышением температуры до 50°C в этих системах область расщепления увеличивается. Рост концентрации хлороводородной кислоты приводит к увеличению области расщепления, но в определенном интервале: в системе с пирокатехином – до 9.1 мас. % HCl, в системах с салициловой и бензойной кислотой – до 4.9 мас. % HCl. При более высоких концентрациях HCl расщепление или отсутствует, или является метастабильным. Исходя из величин констант кислотности, пирокатехин является более слабой кислотой, чем салициловая и бензойная (табл. 1), поэтому исчезновение расщепления в первом случае происходит при более высокой концентрации хлороводородной кислоты.

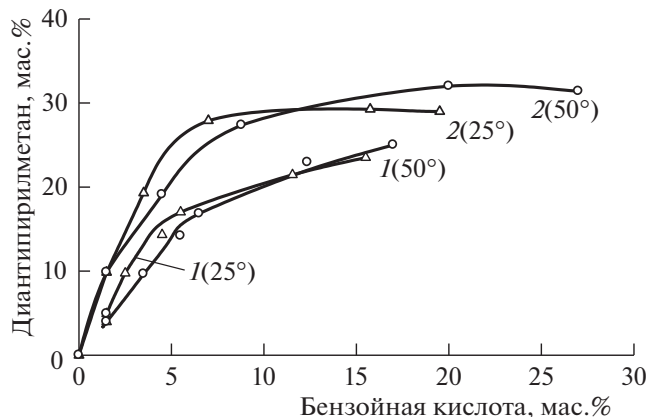


Рис. 5. Границы области расщепления в разрезе ДАМ–бензойная кислота–HCl–вода; 1 – 3.0, 2 – 4.9 мас. % HCl в воде при 25 (Δ) и 50 (○) °С.

Установленные закономерности подтверждаются ранее полученными данными. Например, растворимость нафталин-2-сульфокислоты в воде при 25°C составляет 43.2 мас. %, что практически совпадает с растворимостью пирокатехина, и области расслаивания в системах ДАМ–нафталин-2-сульфокислота–вода и ДАМ–пирокатехин–вода сопоставимы по размерам [6, 21]. В четырехкомпонентной системе ДАМ–нафталин-2-сульфокислота–HCl–вода область расслаивания также увеличивается до определенной концентрации хлороводородной кислоты (1 моль/л), при дальнейшем росте концентрации HCl, как и в изученных системах, она уменьшается.

Полученные фазовые диаграммы позволяют оптимизировать процессы жидкостной экстракции как по температуре, так и по составу и концентрации компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (заявка 2018-0858).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. и др. // Журн. орган. химии. 2007. Т. 77. № 11. С. 1794. *Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. № 11. P. 1794. <https://doi.org/10.1134/S1070363207110023>
2. Журавлев Е.Ф. // Уч. зап. Молотовск. ун-та. 1954. Т. 8. № 3. С. 3.
3. Петров Б.И., Яковлева Т.П., Чукин В.М. и др. // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. № 5. С. 855.
4. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2003. № 3 (29). С. 028.
5. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 6. С. 563. <https://doi.org/10.7868/S0044450215040179>
6. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2004. № 3 (33). С. 30.
7. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Порошина Н.В. // Вестн. Пермского ун-та. Сер.: Химия. 2011. № 1 (1). С. 51.
8. Амиджанов А.А., Дегтев М.И., Юминова А.А. и др. // Изв. АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим., геолог. и техн. наук. 2014. № 1 (154). С. 76.
9. Дегтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1239. <https://doi.org/10.7868/S0044453714080081>
10. Дегтев М.И., Аликина Е.Н., Юминова А.А. и др. // Вестн. Пермского ун-та. Сер.: Химия. 2016. № 1 (21). С. 78.
11. Чегодаева С.В., Дегтев М.И., Аликина Е.Н. // Там же. 2016. № 2 (22). С. 63.
12. Яковлева Т.П., Леснов А.Е., Петров Б.И. и др. Избранные главы ФХА. Пермь 2003 г. Ч. 1. С. 135.
13. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратовск. ун-т, 1969. 121 с.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 249.
15. Коган В.Б., Фридман В.Г., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. М.-Л., 1969. Т. 1.
16. Петров Б.И., Живописцев В.П., Кислицын И.А., Волкова М.А. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. № 8. С. 1487.
17. Шевелева А.Д. // Уч. зап. Молотовского ун-та. 1955. Т. 9. № 4. С. 133.
18. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
19. Alexeew W. // *J. Für Praktische Chemie.* 1882. V. 25. P. 518.
20. Goto A. et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2011. V. 40. № 1. P. 1.
21. Петров Б.И., Денисова С.А., Леснов А.Е. и др. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 3. С. 287.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.122

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМ
Gd–Sn И Gd–Sn–Ni**

© 2021 г. В. С. Судацова^{a,*}, М. А. Шевченко^a, В. Г. Кудин^b, Н. В. Подопригора^a,
А. С. Козорезов^a, Л. А. Романова^a, М. И. Иванов^a

^a Национальная академия наук Украины, Институт проблем материаловедения, Киев, Украина

^b Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

*e-mail: sud.materials@ukr.net

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

После доработки 02.03.2020 г.

Принята к публикации 23.06.2020 г.

Методом изопериболической калориметрии определены энтальпии смешения жидких сплавов систем Gd–Sn во всем интервале концентраций при 1873, 1640 и 1510 К и Gd–Sn–Ni вдоль лучевого сечения с постоянным соотношением атомных долей олова и никеля: $x_{\text{Sn}}/x_{\text{Ni}} = 0.68/0.32$ при 1873 ± 5 К до $x_{\text{Gd}} \sim 0.25$. Установлено, что расплавы изученной системы Gd–Sn образуются с выделением большого количества теплоты ($\Delta H_{\text{min}} = -68.4 \pm 0.4$ кДж/моль при $x_{\text{Sn}} = 0.45$). С помощью “геометрических” и “аналитической” модели Редлиха–Кистера–Муджиану выполнены расчеты ΔH расплавов тройной системы Gd–Sn–Ni из аналогичных данных для двойных граничных подсистем при 1873 К. Согласно полученным результатам, минимальная энтальпия смешения указанных тройных расплавов установлена для сплава $\text{Gd}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}$. Показано, что исследованные нами экспериментально и рассчитанные по модели Редлиха–Кистера–Муджиану с тройным вкладом $L = 500$ кДж/моль энтальпии смешения расплавов Gd–Sn–Ni удовлетворительно согласуются между собой.

Ключевые слова: расплавы систем Gd–Sn и Gd–Sn–Ni, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044453721020254

Лантаноиды (Ln) в настоящее время широко используются как легирующие добавки к разным металлам, в том числе и к олову. Поэтому для определения оптимальных условий выплавки таких лигатур и их применения требуются сведения об их физико-химических свойствах. Следует отметить, что данных по термодинамическим свойствам в широких интервалах концентраций расплавов системы Ln–Sn очень мало. Что же касается расплавов Gd–Sn, то их термодинамические свойства изучены при небольших содержаниях Gd, хотя они важны для установления закономерностей в энергетике сплавообразования систем Ln–Sn. В связи с этим в данной работе впервые исследованы энтальпии смешения компонентов расплавов системы Gd–Sn в широком интервале концентраций, а для расширения представлений о характере взаимодействия в этой системе смоделированы другие термодинамические свойства по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР), а также рассчитаны и проверены энтальпии смешения расплавов системы Gd–Sn–Ni по известным моделям.

Исследование термодинамических свойств жидких сплавов системы Gd–Sn мы выполнили мето-

дом калориметрии по методике, описанной нами ранее [1]. Учитывая высокую реакционную способность и температуру плавления Gd (1586 К), термодинамические свойства сплавов изучали в молибденовых тиглях при 1873 К в интервале концентраций $0 < x_{\text{Sn}} < 0.23$, а в интервале $0.63 < x_{\text{Sn}} < 0.78$ и $0.78 < x_{\text{Sn}} < 1$ – в корундовых, футерованных оксидом иттрия при 1640 и 1510 К соответственно. Калибровку калориметра осуществляли в начале опыта тем же металлом, который находился в тигле (Sn или Gd), в середине и в конце – вольфрамом. При изучении расплавов системы Gd–Sn–Ni калориметр калибровали и в начале опыта вольфрамом. Для обработки результатов использовали энтальпии нагревания Gd, Sn, Ni и W от 298 К до температуры опыта из [2]. Металл (Gd, Sn) или сплав ($\text{Sn}_{0.68}\text{Ni}_{0.32}$) в тигле имел массу 2.5–3 г, а образцы, вводимые в тигель, – в пределах 0.02–0.06 г. Начальная температура образцов 298 К. Эти повторные калибровки позволили проследить изменение константы калориметра (т.е. его эффективной теплоемкости), которая в течение всей серии плавно возрастала в ~ 1.5 раза, благодаря увеличению массы сплава в тигле.

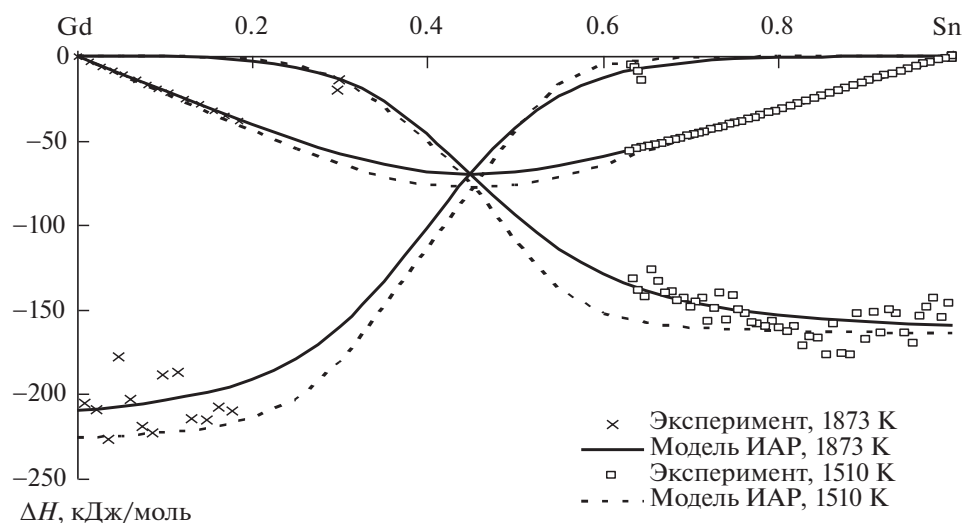


Рис. 1. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Gd–Sn при 1510–1873 К, исследованные нами экспериментально (точки) и аппроксимированные по модели ИАР (линии).

Парциальные энтальпии смешения компонентов ($\Delta\bar{H}_i$) рассчитывали по уравнению

$$\Delta\bar{H}_i = -\Delta H_{298}^{T_0}(i) + \frac{k}{n_i} \int_{\tau_0}^{\tau_\infty} (T - T_0) dt,$$

где k – коэффициент теплообмена калориметра, определяемый по калибровочному компоненту, например, А, как $k = \Delta H_{298}^{T_0}(A) n_A / \int_{\tau_0}^{\tau_\infty} (T - T_0) dt$;

$\Delta H_{298}^{T_0}(i)$ – разность энтальпий жидкого металла i при температуре опыта и твердого при комнатной температуре [2]; n_i – количество молей металла в образце; $\int_{\tau_0}^{\tau_\infty} (T - T_0) dt$ – площадь под пиком на термической кривой (τ_0 и τ_∞ – время начала и конца записи теплового эффекта, T – температура, T_0 – равновесная температура, t – время).

Интегральные энтальпии смешения расплава рассчитаны по рекуррентному уравнению

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^n + (\Delta\bar{H}_i^{n+1} - \Delta H^n)(x_i^{n+1} - x_i^n)/(1 - x_i^n),$$

которое выполняется в случае малости изменения концентрации компонента i от x_i^n до x_i^{n+1} при добавлении $(n+1)$ -го образца. Таким образом определены парциальные энтальпии смешения Gd и Sn в трех интервалах концентраций. Затем по уравнению Гиббса–Дюгема и путем экстраполяции на неисследованную область найдены интегральные и парциальные энтальпии смешения во всем интервале концентраций.

Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Gd–Sn при 1510–1873 К, исследованные нами экспериментально и аппроксимированные по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) данные приведены на рис. 1.

Ясно, что изученные расплавы образуются с большими экзотермическими эффектами смешения ($\Delta H_{\min} = -68.4 \pm 0.4$ кДж/моль при $x_{\text{Sn}} = 0.45$), указывающими на сильную энергию взаимодействия между разноименными компонентами, что коррелирует с диаграммой состояния системы Gd–Sn (рис. 2), которая оптимизирована в [3] и рассчитана нами.

Видно, что компоненты этой системы образуют семь интерметаллических соединений, а ликвидус при $0.12 < x_{\text{Sn}} < 0.65$ в основном не исследован. Из рис. 1 видно, что минимальное значение ΔH жидких расплавов соответствует области концентраций, где существуют наиболее тугоплавкие фазы Gd_mSn_n ($T_{\text{пл}} = 1833\text{--}2093$ К). Также видно, что с повышением температуры тепловые эффекты смешения расплавов Gd–Sn становятся менее экзотермичными, что согласуется с данными для расплавов аналогичных систем.

Следует отметить, что интегральные энтальпии смешения расплавов системы Gd–Sn при 1510–1873 К, полученные из $\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}$, согласуются с полученными из $\Delta\bar{H}_{\text{Gd}}$ и наоборот в изученных интервалах составов. Погрешности изученных парциальных энтальпий смешения компонентов определяли как удвоенные среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек относительно сглаживающих кривых.

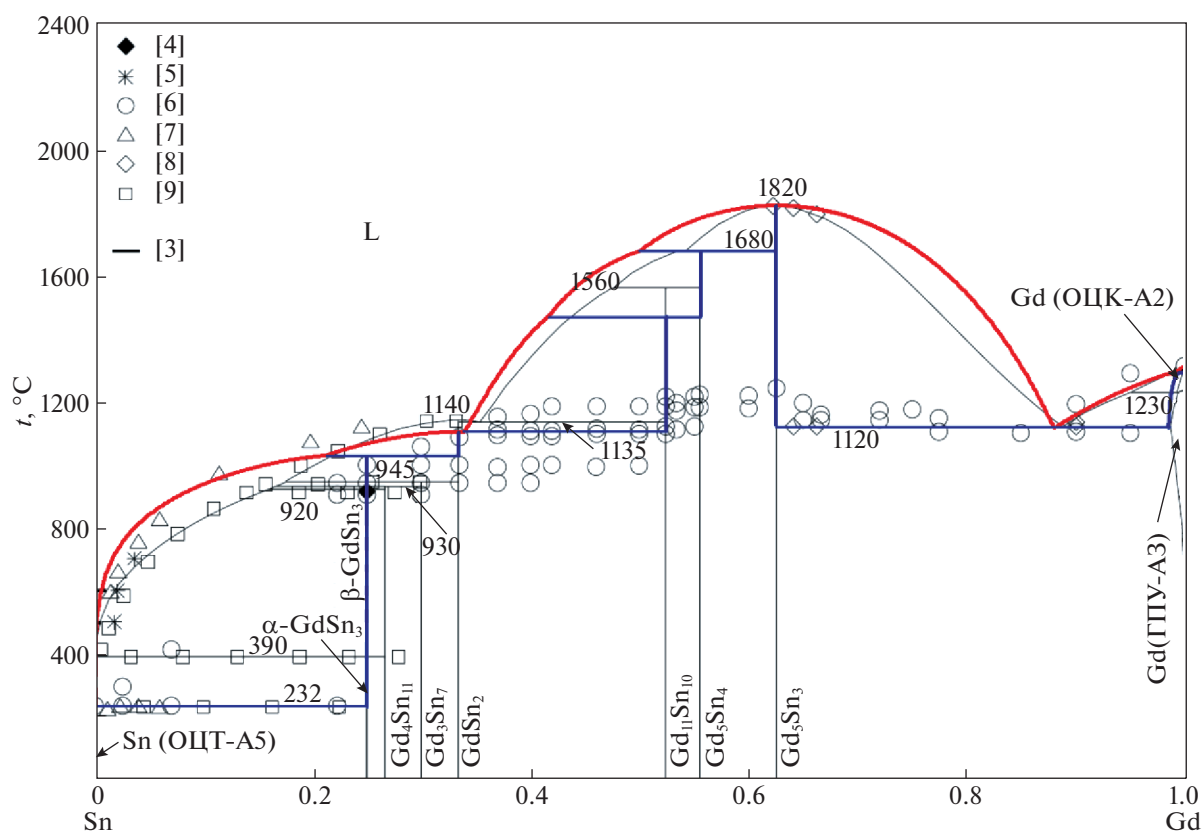


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Gd–Sn (точки – экспериментальные данные [4–9]; тонкие линии – оптимизированные в [3]; красные и синие полужирные линии – кривые ликвидуса и солидуса – рассчитанные нами по модели ИАР).

Интегральные и парциальные энтальпии смешения жидких или переохлажденных жидких сплавов системы Gd–Sn при 1873 К, аппроксимированные по модели ИАР при округленных концентрациях, приведены в табл. 1.

С использованием собственных и литературных значений первых парциальных энтальпий смешения Gd и Sn и модель ИАР показано, что они несущественно зависят от температуры (рис. 3).

Используя модель ИАР [13], мы также оценили активности компонентов и мольные доли наиболее стабильных ассоциатов в расплавах системы Gd–Sn (рис. 4). При этом использовали как полученные нами термохимические данные, так и литературные (энтальпии образования интерметаллидов Gd_mSn_n , диаграмма состояния). Для расчетов выбрали два ассоциата GdSn и Gd_2Sn .

Видно, что активности Gd и Sn в расплавах проявляют очень большие отклонения от закона Рауля, и в них преобладает ассоциат GdSn. Вычисленные из этих данных энергии Гиббса смешения жидких сплавов системы Gd–Sn представлены на рис. 5. Учитывая значения энергии Гиббса и энтальпии смешения этих расплавов, рассчитали энтропию смешения в минимуме ($\cong -20$ Дж/(моль К)), что не согласуется с поло-

жительными величинами в [3], но коррелирует с данными для других систем Ln–Sn.

Энтальпии и энтропии образования соединений и ассоциатов системы Gd–Sn при 1873 К рассчитали по модели ИАР (рис. 6).

Таблица 1. Интегральные и парциальные энтальпии смешения (кДж/моль) жидких или переохлажденных сплавов системы Gd–Sn при 1873 К, аппроксимированные по модели ИАР

x_{Sn}	ΔH	ΔH_{Gd}	ΔH_{Sn}
0	0	0	209.9 ± 6.0
0.1	-20.7	-0.367	-203.7
0.2	-40.5	-2.827	-191
0.3	-57.7	-13.84	-160
0.4	-68.4 ± 0.4	-46.08	-101.8
0.5	-68.4	-94.06	-42.66
0.6	-59.3	-129.1	-12.79
0.7	-46.1	-145.4	-3.531
0.8	-31.3	-152.9	-0.888
0.9	-15.8	-156.9	-0.143
1	0	159.3 ± 4.0	0

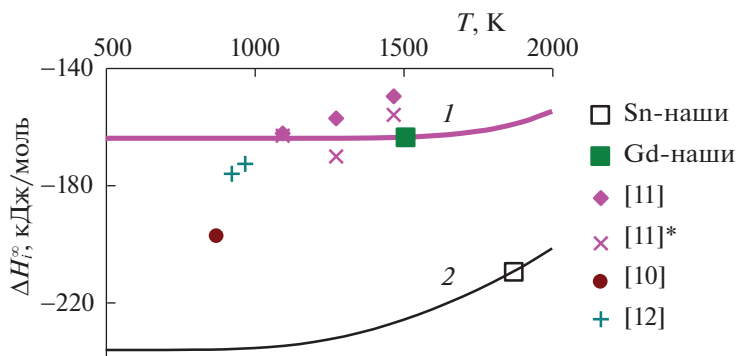


Рис. 3. Температурные зависимости первых парциальных энтальпий смешения компонентов в жидких или переохлажденных жидких сплавах системы Gd–Sn ($1 - \overline{\Delta H}_{Gd}^{\infty}$, $2 - \overline{\Delta H}_{Sn}^{\infty}$), рассчитанные по модели ИАР; сопоставление с литературными данными (только для $\overline{\Delta H}_{Gd}^{\infty}$). Кроме $\overline{\Delta H}_{Gd}^{\infty}$ представлены также средние значения $\overline{\Delta H}_{Gd}$ в исследованном концентрационном интервале с пометкой [11]*. Обачно $|\overline{\Delta H}_i^{(x_i > 0)}| < |\overline{\Delta H}_i^{\infty}|$, но в данном случае наблюдаем обратное явление.

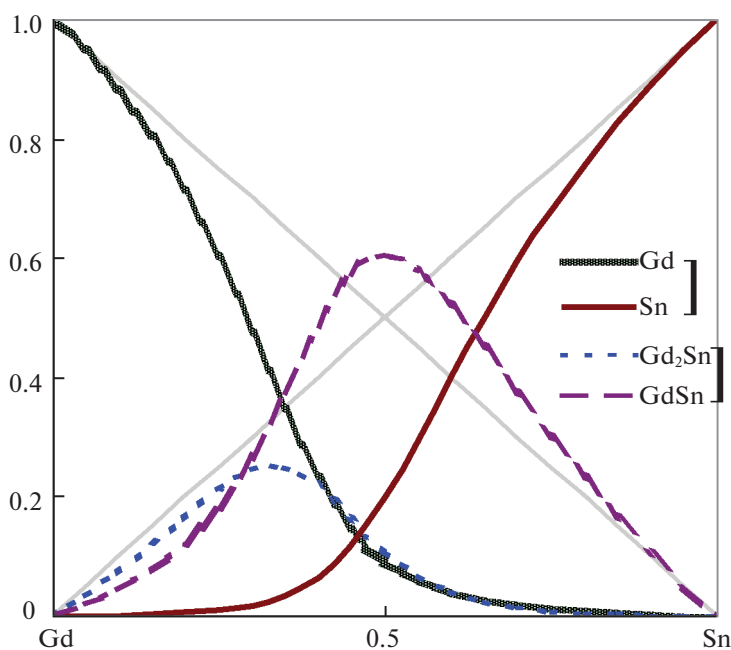


Рис. 4. Активности Gd, Sn и мольные доли ассоциатов в жидких или переохлажденных жидких сплавах Gd–Sn при 1873 К, согласно модели ИАР.

Видно, что рассчитанные по модели ИАР термодинамические свойства промежуточных фаз согласуются с литературными данными.

Рассчитанные линии ликвидуса и солидуса диаграммы состояния (рис. 2) хорошо согласуются с приведенными в [3–8]. Это подтверждает достоверность полученных нами методом калориметрии и расчетами по модели ИАР термодинамических данных (рис. 1, 4–6).

Таким образом, экспериментально исследованные энтальпии смешения сплавов системы Gd–In являются значительными экзотермиче-

скими величинами во всем интервале концентраций. Рассчитанные по модели ИАР активности компонентов, энергии Гиббса и энтропии смешения сплавов этой системы, а также ее диаграмма состояния находятся в согласии с большинством литературных данных. На основе собственных и литературных данных впервые получена оптимизированная термодинамическая модель сплавов системы Gd–In в широком концентрационно-температурном интервале.

В промышленности чаще всего используются многокомпонентные сплавы. Поэтому целесооб-

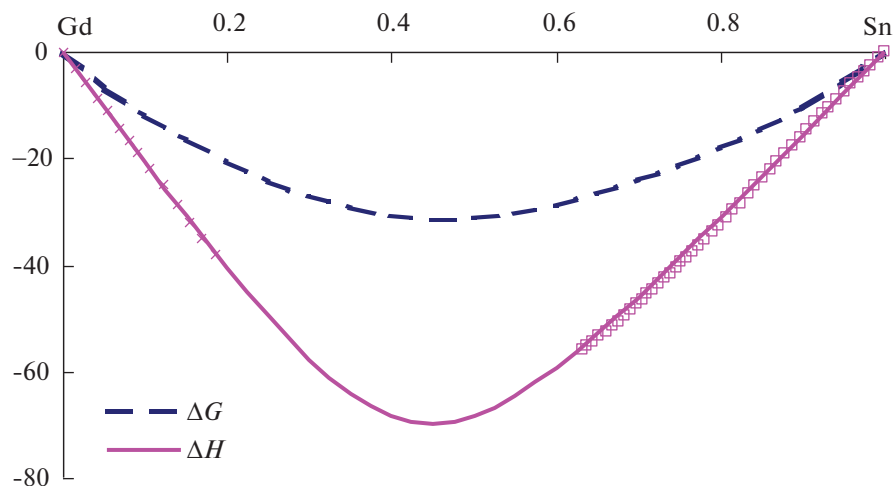


Рис. 5. Энергии Гиббса и энтальпии смешения (кДж/моль) жидких сплавов системы Gd–Sn, вычисленные по модели ИАР при 1873 К.

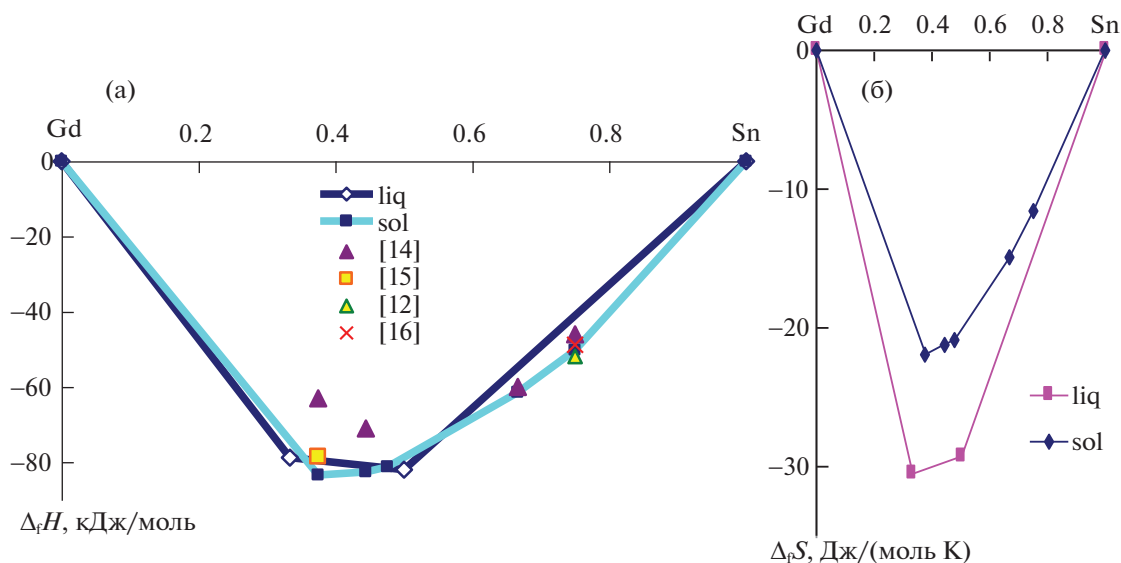


Рис. 6. Энтальпии (а) и энтропии (б) образования соединений и ассоциатов системы Gd–Sn при 1873 К, рассчитанные по модели ИАР и определенные в [12, 14–16].

разно было определить термодинамические свойства расплавов системы Sn–Ni–Gd, полная диаграмма состояния и термодинамические свойства фаз которой, в том числе и жидкой, не исследованы. Но их исследование – сложная экспериментальная задача, поэтому еще с конца 50-х гг. прошлого столетия начали разрабатываться методики их расчета по аналогичным данным для двойных граничных подсистем. В связи с этим мы использовали известные “геометрические” Бонье–Кабо, Туа, Колера [17–19] и “аналитическую модель” Редлиха–Кистера–Муджиану [20],

чтобы прогнозировать термодинамические свойства расплавов системы Sn–Gd–Ni. Для энтальпий образования расплавов системы Ni–Gd использовали данные [21] ($\Delta H_{\text{мин}} = -43.1 \pm 1.8$ кДж/моль при $x_{\text{Gd}} = 0.38$).

Полученные результаты по этим моделям отличаются, но согласно всем моделям, минимальные энтальпии смешения указанных тройных расплавов приходится на сплав $\text{Gd}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}$. Это неудивительно, потому что он близок к самым тугоплавким фазам из всех трех ограничивающих подсистем.

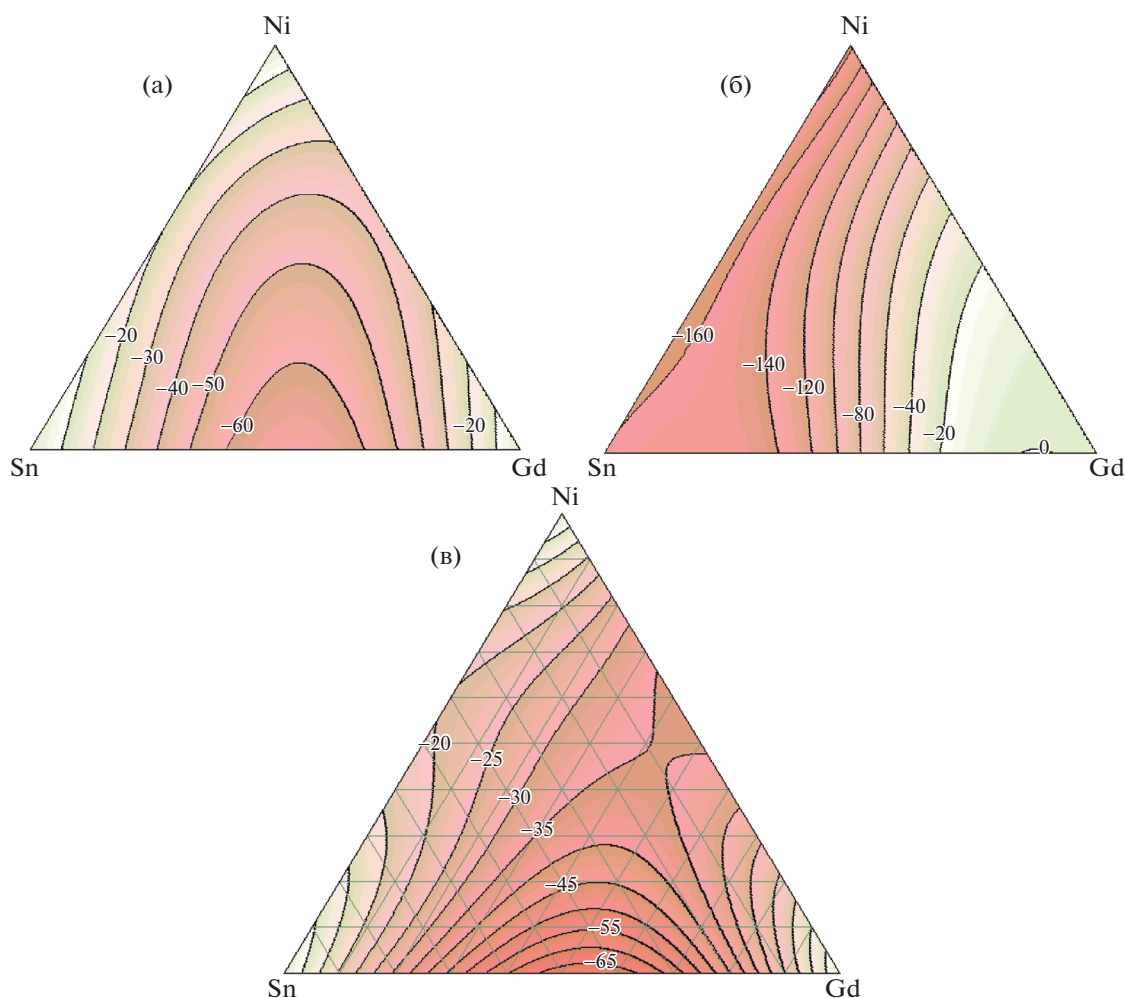


Рис. 7. Парциальные и интегральные изоэнтальпии смешения расплавов системы Gd–Sn–Ni при 1873 К, рассчитанные по модели Колера (а, б) и Редлиха–Кистера–Муджиану с тройным вкладом 500 кДж/моль (в).

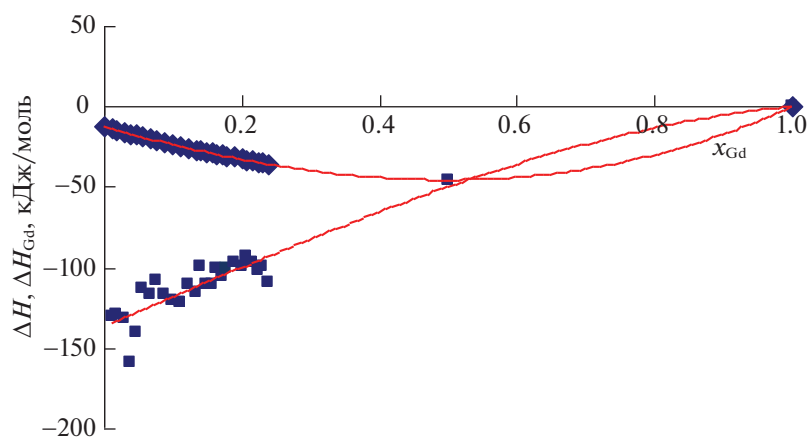


Рис. 8. Интегральные и парциальные энтальпии смешения расплавов лучевого сечения с $x_{\text{Sn}}/x_{\text{Ni}} = 0.68/0.32$ при 1873 К (точки – эксперимент, линии – аппроксимация).

Для примера на рис. 7 приведены парциальные и интегральные изоэнтальпии смешения расплавов системы Gd–Sn–Ni при 1873 К, рассчитанные по модели Колера [19].

Отметим, что близкие зависимости к рис. 7а, 7б, получены и по другим “геометрическим” и “аналитической” модели моделям [17–19, 20] (рис. 7в). Для проверки, какая из моделей наи-

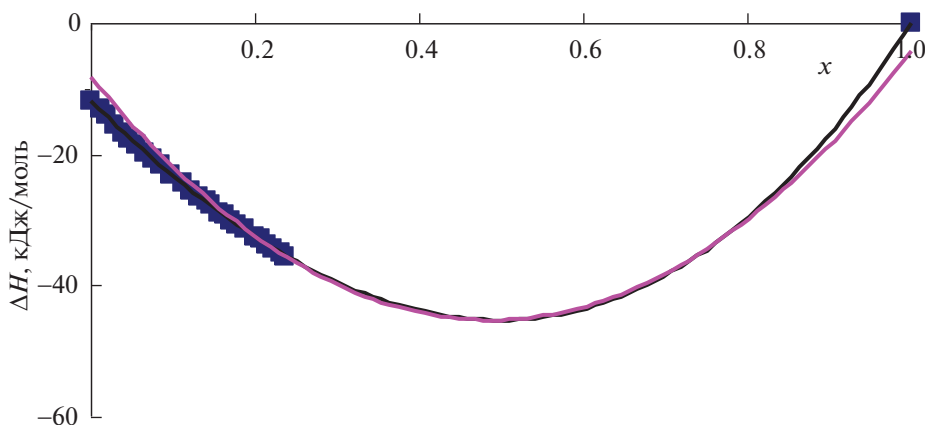


Рис. 9. Интегральные энтальпии смешения расплавов лучевого сечения с $x_{\text{Sn}}/x_{\text{Ni}} = 0.68/0.32$ при 1873 К (точки – эксперимент, линии – аппроксимация и расчет по модели Редлиха–Кистера–Муджиану [20]).

лучшим образом описывает природу расплавов системы Gd–Sn–Ni при 1873 К, мы изучили энтальпии смешения расплавов лучевого сечения с $x_{\text{Sn}}/x_{\text{Ni}} = 0.68/0.32$ (рис. 8, 9).

Следует отметить, что исследованные нами экспериментально и рассчитанные по модели Редлиха–Кистера–Муджиану [20] с тройным вкладом $L = 500$ кДж/моль энтальпии смешения удовлетворительно согласуются между собой (рис. 8), поэтому в дальнейшем мы можем последнюю модель использовать для расчетов энтальпий смешения расплавов подобных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Судацкова В.С., Шевченко М.А., Иванов М.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 937.
2. *Dinsdale A.T.* // *Calphad*. 1991. V. 15 (4). P. 319.
3. *Kim J., Jung In-Ho* // *Calphad*. 2016. V. 55. Pt 2. December. P. 134.
4. *Percheron-Guegan A., Achard J.C., Bacha A. et al.* // Proc. 10-th Rare Earth Research Conf., Carefree., AZ. 1973. P. 1046. U.S. Atomic Energy Commission Technical Information Center, Oak Ridge, TN. 1973. Цит. по [20]=Borzzone G., Borsese A., Ferro R. // *Z. anorg. allgem. Chem.* 1983. B. 601. № 6. S. 199.
5. *Кулагина Н.Г., Баянов А.П.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 1. С. 233.
6. *Liu Ling-gi, Zheng Jian-xuan (C.S. Cheng)* // *Acta Phys. Sin.* 1984. V. 33. № 8. P. 1155.
7. *Кулагина Н.Г., Баянов А.П., Кулагин Н.М.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 3. P. 211–216.
8. *Еременко В.Н., М.В. Буланова, Марценюк П.С.* // Фазовые равновесия, структура и свойства сплавов. Киев: Наук. думка, 1990. С. 70–100.
9. *Palenzona A., Cirafici S.* // *J. Phase Equilibria*. 1991. V. 12. № 6. P. 690.
10. *Кулагина Н.Г.* Термодинамика взаимодействия редкоземельных металлов с оловом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1980. 21 с.
11. *Sommer F., Schott J., Krull H.-G.* // *J. Less-Common Metals*. 1988. V. 144. P. 53.
12. *Bacha A., Chatillon-Colinet C., Percheron A., Mathieu J.-C.* // *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1972. V. C274. № 7. S. 680.
13. *Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В., Судацкова В.С.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 1. С. 3.
14. *Colinet C., Pasturel A., Percheron-Guegan A., Achard J.C.* // *J. Less-Common Metals*. 1984. V. 102. № 2. P. 167.
15. *Meschel S.V., Kleppa O.J.* // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 238. P. 180.
16. *Palenzona A.* // *Thermochimica Acta*. 1973. V. 5. № 4. P. 473.
17. *Bonnier E., Caboz R.* // *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*. 1960. V. 250. № 3. P. 527.
18. *Toop G.W.* // *Trans. Metallurg. Soc. of AIME*. 1965. V. 233. P. 850.
19. *Kohler F., Findenegg G.H.* // *Monatshefte für Chemie*. 1965. V. 96. Iss. 4. P. 1228. <https://doi.org/10.1007/BF00904272>
20. *Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J.P.* // *J. de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. 1975. V. 72. P. 83.
21. *Николаенко И.В., Власова О.В.* // *Расплавы*. 1992. № 4. С. 12–18.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 52.334.4:669.35-404

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ Fe–Mn–C

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

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

^b Уральский педагогический университет, 620017 Екатеринбург Россия

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

Поступила в редакцию 29.03.2020 г.

После доработки 30.05.2020 г.

Принята к публикации 01.06.2020 г.

Измерена кинематическая вязкость расплавов Fe–Mn–C с содержанием Mn 5.0, 7.5, 10.0, 12.0, 15.0, 17.5, 20.0 и 25.0 мас. % и содержанием C от 0.4 до 2.2 мас. %. Кинематическая вязкость измерена методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образца. По результатам измерения кинематической вязкости определены температуры, при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, и, следовательно, структурный переход “жидкость–жидкость” в расплавах Fe–Mn–C.

Ключевые слова: расплавы Fe–Mn–C, вязкость, теория абсолютных скоростей реакции, структурный переход “жидкость–жидкость”, уравнение Аррениуса–Френкеля–Эйринга, энергия активации вязкого течения, объем структурной единицы вязкого течения

DOI: 10.31857/S0044453721020084

Сплавы системы Fe–Mn–C широко используются в качестве конструкционных материалов благодаря их уникальным механическим свойствам: высокая прочность и сопротивление абразивному износу стали Гадфильда, одновременная прочность и пластичность сталей TWIP и TRIP [1–8]. Проектирование новых композиций и совершенствование технологии сплавов Fe–Mn–C требует изучения их физико-химических свойств в жидком состоянии и условий кристаллизации. Анализ температурных зависимостей структурно чувствительных физико-химических свойств расплавов Fe–Mn–C в рамках представлений о структурном переходе “жидкость–жидкость” позволяет описать изменение условий его кристаллизации.

На основе многочисленных экспериментов с жидкими многокомпонентными сплавами сформировалось представление об их микрогетерогенном состоянии [8–10]. Под микрогетерогенным состоянием расплава понимается наличие в нем дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава и отделены от нее межфазной поверхностью. Микрогетерогенное состояние разрушается в результате энергетического воздействия на расплав, например, нагрева до определенной для каждого сплава температуры или воздействия ультразвука. Микрогетерогенное состояние расплава возникает при плавлении многофазного химически неоднородного слитка;

длительное существование дисперсных частиц в расплаве обусловлено положительным значением избыточной свободной энергии на их границе [11]. После необратимого разрушения микрогетерогенного состояния расплав переходит в состояние истинного раствора, изменяются условия его кристаллизации, а именно, увеличивается глубина переохлаждения на границе раздела фаз. Увеличение глубины переохлаждения приводит к изменению морфологии эвтектических и избыточных фаз, пересыщению твердого раствора на основе более легкоплавкого компонента [12]. Структурный переход “жидкость–жидкость” может быть описан как разрушение микрогетерогенного состояния расплава [12–23]. Изучение условий перехода “жидкость–жидкость” как разрушения микрогетерогенного состояния расплава носит фундаментальный научный характер и актуально для развития физической химии металлических материалов.

Условия и характеристики перехода “жидкость–жидкость” в металлических расплавах изучаются как прямыми методами (дифракция рентгеновских лучей, электронов, нейтронов), так и косвенными методами (измерение структурно чувствительных свойств расплавов – вязкости, плотности, поверхностного натяжения, удельного электросопротивления) [13, 18–20, 24]. На сегодняшний день при отсутствии общепринятой теории перехода “жидкость–жидкость” для металлических расплавов разработана модель мик-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) образцов сплава Fe–xMn–yC

№	x, мас. %	y, мас. %	Mn	C	Si	S
1	5.0	0.4	4.97	0.43	0.39	<0.005
2	7.5	0.6	7.47	0.62	0.58	<0.005
3	10.0	0.9	10.12	0.88	0.79	0.007
4	12.0	1.1	11.94	1.11	0.83	0.008
5	15.0	1.3	15.09	1.32	1.18	0.01
6	17.5	1.5	17.53	1.53	1.37	0.012
7	20.0	1.8	20.34	1.77	1.59	0.014
8	25.0	2.2	25.03	2.18	1.95	0.017

Примечание: P < 0.005 мас. %, Fe – следовые количества.

рогетерогенного состояния для эвтектических и монотектических расплавов [8, 9, 25]. Авторы данной работы понимают разрушение микрогетерогенного состояния расплава как косвенное экспериментальное свидетельство перехода “жидкость–жидкость”, что подтверждается экспериментально аномальным поведением температурных зависимостей структурно чувствительных свойств расплавов [10, 17, 25, 26]. Наиболее часто наблюдаемой аномалией температурных зависимостей структурно чувствительных свойств жидких многокомпонентных сплавов является их ветвление, т.е. несовпадение зависимостей, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис). Температуру необратимого разрушения микрогетерогенного состояния в этом случае определяют по началу совпадающего высокотемпературного участка температурных зависимостей, отвечающим режимам нагрева и охлаждения.

В данной работе изучены условия и закономерности структурного перехода “жидкость–жидкость” в жидких сплавах Fe–(5–25) мас. % Mn–(0.5–2.0) мас. % C на основании анализа результатов измерения их кинематической вязкости. В рамках представлений теории абсолютных скоростей реакций проведен анализ температурных зависимостей вязкости расплавов Fe–Mn–C и определены температуры, при которых происходит изменение характеристик вязкого течения и структурный переход “жидкость–жидкость”, оценен размер структурных единиц вязкого течения [27, 28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов Fe–Mn–C для исследования кинематической вязкости получены в лабораторных условиях в атмосфере высокочистого гелия при температуре 1600°C. Шихтовыми материала-

ми служили ферромарганец марки ФМн78(Fe–78%Mn–7%C–6%Si) и карбонильное железо марки 13-2(“ос.ч.”, 99.98%). Химический состав исходных образцов определен с помощью эмиссионного спектрометра SPECTROMIDEX (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Germany) и приведен в табл. 1.

Кинематическую вязкость жидких сплавов Fe–Mn–C измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом в одноторцевом варианте при отношении высоты образца к диаметру $h/d \approx 1$ со ступенчатым изменением температуры (30°C). Опыты проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па в режиме нагрева от 1310 до 1780°C и последующего охлаждения образца. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью автоматической системы фоторегистрации. Систематическая погрешность измерения ν составляла 3.0%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0.95$ не превышала 1.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения кинематической вязкости расплавов Fe–Mn–C представлены на рис. 1. Ветвление, т.е. несовпадение температурных зависимостей кинематической вязкости, полученных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца (гистерезис) обнаружено в опыте со сплавом Fe–10.0 мас. % Mn–0.6 мас. % C. Во всех остальных опытах ветвление температурных зависимостей кинематической вязкости, измеренных в режиме нагрева и охлаждения образца, не обнаружено. С целью качественного анализа температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов Fe–Mn–C построены зависимости $\ln \nu(1/T)$ (рис. 2). Определены температуры T_1 и T_2 (табл. 2), при которых происходит изменение характеристик вязкого течения, а значит, и структурного состояния расплава – энергия активации вязкого течения ϵ и энтропийного множителя A в уравнении Аррениуса–Френкеля–Эйринга [29]:

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

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, зависимость вязкости жидкости от температуры описывается уравнением [28]:

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

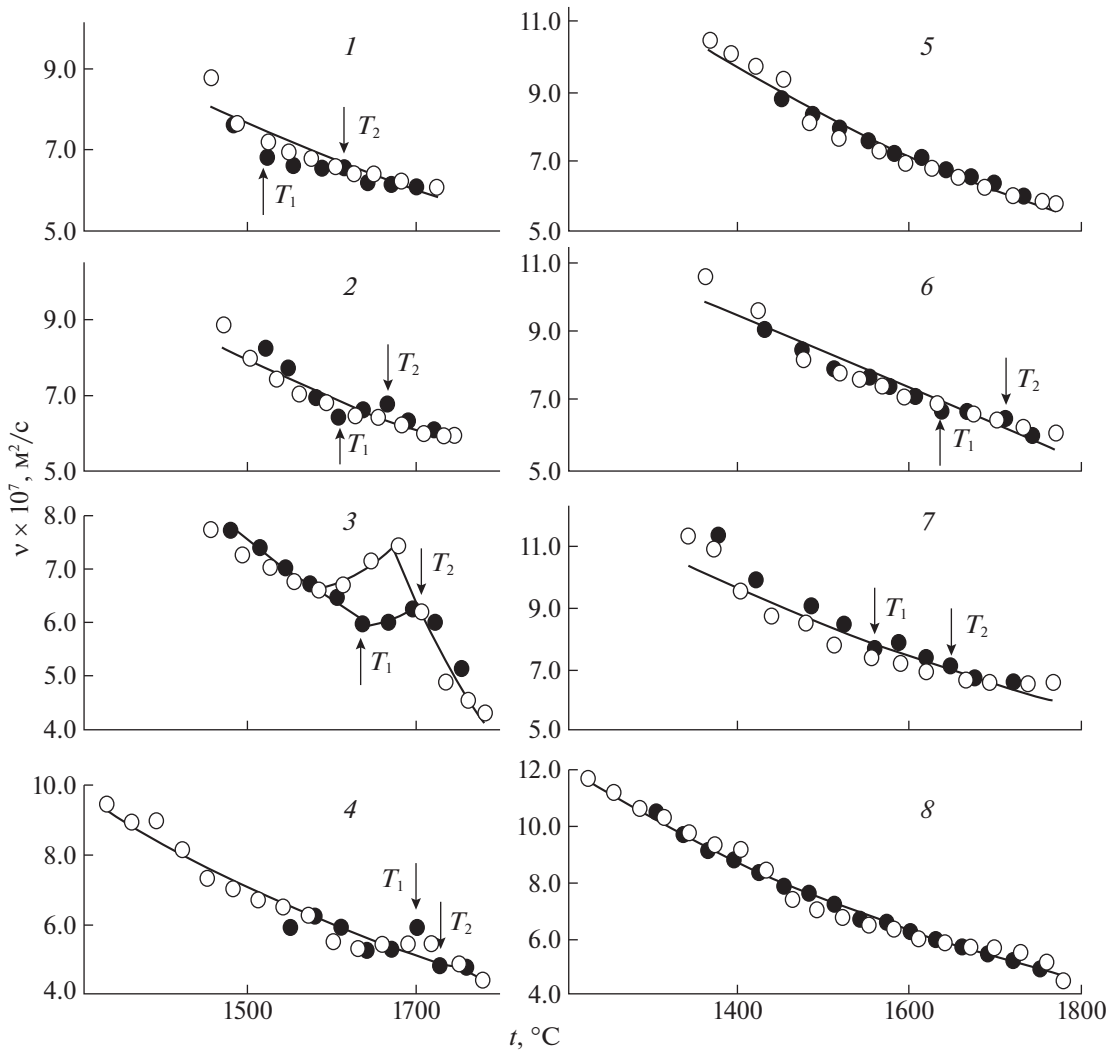


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Fe–Mn–C; ● – нагрев, ○ – охлаждение; номера расплавов 1–8 см. табл. 1.

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

вации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная.

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

Таблица 2. Характерные температуры T_1 и T_2 (°C), при нагреве до которых изменяются характеристики вязкого течения расплавов Fe–Mn–C

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

Расплав	T_1	T_2
1	1520	1610
2	1610	1670
3	1630	1690
4	1670	1700
5	–	–
6	1640	1710
7	1590	1680
8	–	–

Согласно работе [17], где изучался переход “жидкость–жидкость” в металлических расплавах, энтропийный множитель A в уравнении (1) можно представить в виде зависимости от v объема на единицу структуры расплава (ион, атом или кластер) и ρ плотности расплава:

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

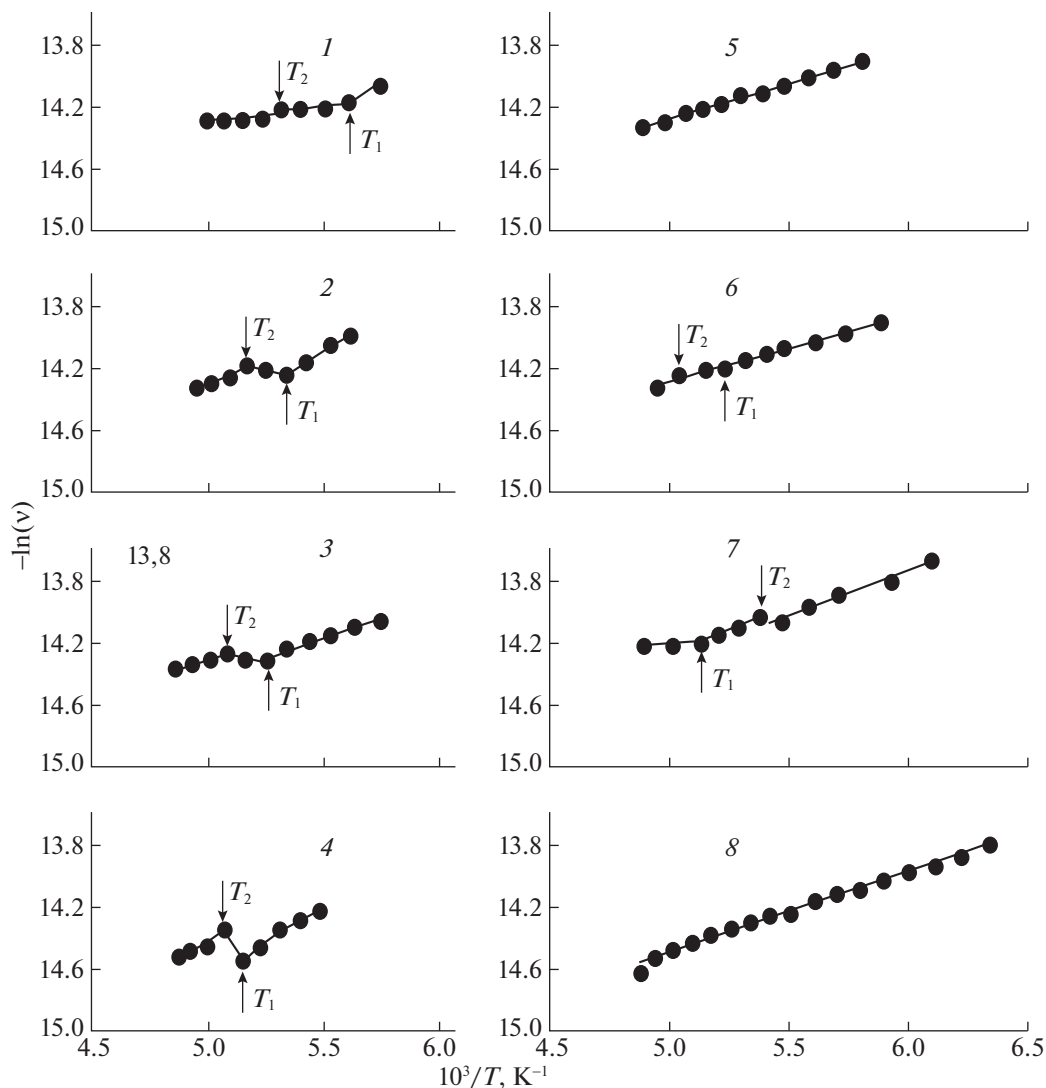


Рис. 2. Зависимости $\ln v(1/T)$ для расплавов 1–8 (см. табл. 1) системы Fe–Mn–C в режиме нагрева.

На основании анализа экспериментальных данных о кинематической вязкости расплавов Fe–Mn–C оценены величины энергии активации вязкого течения ϵ и объема, приходящегося на структурную единицу расплава, v (табл. 3).

Обнаружено, что большее значение энергии активации ϵ и объема структурной единицы вязкого течения v соответствует температурному интервалу от T_L до T_1 , меньшее — от T_2 до 1780°C . Уменьшение величины объема структурной единицы вязкого течения является косвенным свидетельством разрушения микрогетерогенного состояния расплава. Таким образом, можно сделать предположение о смене режима вязкого течения при нагреве расплава от температуры T_1 до температуры T_2 и структурном переходе “жидкость–жидкость” в расплаве. Для расплавов № 5 и № 8 температуры T_1 и T_2 как свидетельства структур-

ного перехода не определены. Микрогетерогенный расплав можно представить совокупностью дисперсных частиц, которые и являются структурными единицами вязкого течения. При переходе расплава в однородное на атомном уровне состояние структурными единицами вязкого течения становятся отдельные атомы [25]. Величина объема структурной единицы вязкого течения при температуре выше T_2 отвечает размеру атома.

Зависимости кинематической вязкости расплавов Fe–Mn–C от содержания марганца представлены на рис. 3. Обнаружен минимум зависимости кинематической вязкости расплавов Fe–Mn–C от содержания марганца при 10–12 мас. % Mn. Наличие минимума концентрационной зависимости вязкости характерно для жидких сплавов с преимущественным взаимодействием одноименных атомов [30].

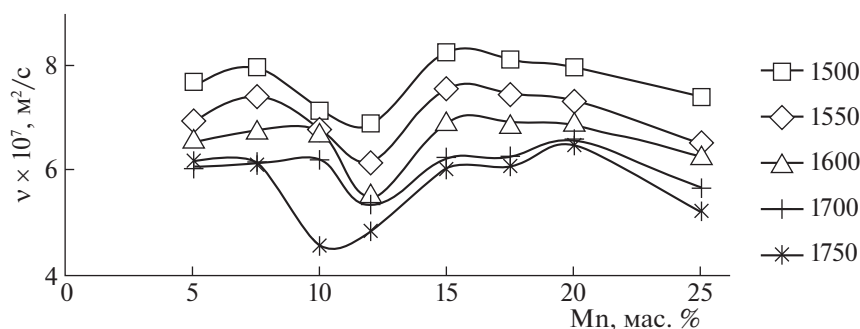


Рис. 3. Концентрационные зависимости кинематической вязкости, полученные в режиме охлаждения.

Отметим, что для расплавов Fe–Mn–C с содержанием марганца 10–12 мас. % величина объема структурной единицы вязкого течения значительно больше, чем для остальных образцов (табл. 3). Это также свидетельствует о наличии микрогруппировок атомов в расплаве.

Ранее авторами исследованы кинематическая вязкость, удельное электросопротивление, поверхностное натяжение и плотность стали 110Г13Л [31]. В результате обнаружен несовпадающий участок температурной зависимости структурно-чувствительных свойств (гистерезис)

в режимах нагрева и охлаждения и определена температура разрушения микрогетерогенного состояния расплава: $T^* = 1500^\circ\text{C}$. В данной работе “закрытый” гистерезис температурных зависимостей вязкости, измеренных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца, обнаружен для жидкого сплава № 3, который по элементному составу наиболее близок к стали 110Г13Л. Начало высокотемпературного совпадающего участка температурной зависимости кинематической вязкости жидкого указанного сплава соответствует 1700°C . Отличие значений температур T^* и T_2 объясняется различием элементного состава промышленного и изготовленного в лабораторных условиях образцов (содержание серы, фосфора, кремния).

Таблица 3. Энергия активации вязкого течения (ϵ , Дж/К) и объем структурной единицы вязкого течения (v , м³) для расплавов Fe–Mn–C

Расплав	ΔT	$\epsilon \times 10^{20}$	$v \times 10^{30}$
1	$T_L - T_1$	12.40	21.73
	$T_1 - T_2$	2.23	0.36
	$T_2 - 1780^\circ\text{C}$	3.09	0.51
2	$T_L - T_1$	13.66	29.98
	$T_1 - T_2$	–	–
	$T_2 - 1780^\circ\text{C}$	8.93	4.24
3	$T_L - T_1$	7.47	3.05
	$T_1 - T_2$	–	–
	$T_2 - 1780^\circ\text{C}$	6.15	1.68
4	$T_L - T_1$	13.35	32.98
	$T_1 - T_2$	–	–
	$T_2 - 1780^\circ\text{C}$	12.11	16.36
5	$T_L - 1780^\circ\text{C}$	6.23	1.78
6	$T_L - T_1$	6.29	1.87
	$T_1 - T_2$	2.08	0.38
	$T_2 - 1780^\circ\text{C}$	–	–
7	$T_L - T_1$	7.42	2.85
	$T_1 - T_2$	8.73	4.60
	$T_2 - 1780^\circ\text{C}$	1.38	0.30
8	$T_L - 1780^\circ\text{C}$	7.33	3.51

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Fe–Mn–C в интервале от температуры ликвидуса T_L до 1780°C . Измерения кинематической вязкости проведены в режиме нагрева и последующего охлаждения образца. На основании полученных экспериментальных данных построены температурные и концентрационные зависимости кинематической вязкости. Результаты измерения обсуждены в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Определены температуры T_1 и T_2 , при нагреве до которых происходит изменение характеристик вязкого течения – энергии активации вязкого течения (ϵ) и объема, приходящегося на структурную единицу расплава (v), а, значит, и структурного состояния расплава. Обнаружено уменьшение объема структурной единицы вязкого течения при нагреве расплавов Fe–Mn–C в интервале температур от T_1 до T_2 , свидетельствующее о структурном переходе “жидкость–жидкость”, выражающемся в разрушении микрогетерогенной структуры расплава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90198.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sabzi M., Far S.M., Dezfuli S.M.* // *Int. J. Miner. Metall. and Mater.* 2018. V. 25 (12). P. 1431. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1697-1>
2. *Chen C., Lv B., Feng X. et al.* // *Mater. Sci. Eng., A.* 2018. V. 729 (27). P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.059>
3. *Lu J., Yu H., Kang P. et al.* // *Wear.* 2018. V. 414–415. P. 21. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.07.026>
4. *Mousavi Anijdan S.H., Sabzi M.* // *J. Mater. Eng. Perform.* 2018. V. 27 (10). P. 5246. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3625-y>
5. *Koyama M., Sawaguchi T., Tsuzaki K.* // *ISIJ Int.* 2018. V. 58 (8). P. 1383. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-237>
6. *Grassel O., Kruger L., Frommeyer G. et al.* // *Int. J. Plast.* 2000. V. 16 (10). P. 1391. [https://doi.org/10.1016/S0749-6419\(00\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0749-6419(00)00015-2)
7. *Bouaziz O., Allain S., Scott C.P. et al.* // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2011. V. 15 (4). P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2011.04.002>
8. *De Cooman B.C., Estrin Y., Kim S.K.* // *Acta Mater.* 2018. V. 142. P. 283. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.046>
9. *Popel P.S., Chikova O.A., Matveev V.M.* // *High Temp. Mater. Processes (London).* 1995. V. 14 (4) P. 219. <https://doi.org/10.1515/HTMP.1995.14.4.219>
10. *Popel P.S., Calvo-Dahlborg M., Dahlborg U.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353 (32–40). P. 3243. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.179>
11. *Bel'tyukov A.L., Menshikova S.G., Lad'yanov V.I.* // *High Temperature.* 2015. V. 53 (4). P. 491. <https://doi.org/10.1134/S0018151X15030049>
12. *Чикова О.А., Ткачук Г.А., Вьюхин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 2. С. 182. <https://doi.org/10.1134/S0044453719020067>
13. *Li X., Zu F., Liu L.* // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 453 (1–2). P. 508. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.127>
14. *Schaffer P.L., Mathiesen R.H., Arnberg L. et al.* // *New J. Physics.* 2008. V. 10. P.053001. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/5/053001>
15. *Chen J., Zu F.-Q., Li X.-F. et al.* // *Metals and Materials International.* 2008. V. 14 (5). P. 569. <https://doi.org/10.3365/met.mat.2008.10.569>
16. *Li X., Zhang F., Zu. F. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 505 (2). P. 472. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.087>
17. *Hou J.X., Zhan C.W., Tian X.L. et al.* // *Metall. Mater. Trans. A.* 2012. V. 43 (11). P. 4023. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1236-z>
18. *Mudry S., Korolyshyn A., Vus V. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2013. V. 179. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.12.019>
19. *Yakymovych A., Shtablavyi I., Mudry S.* // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 610. P. 438. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.020>
20. *Zu F.-Q.* // *Metals.* 2015. V. 5 (1). P. 395. <https://doi.org/10.3390/met5010395>
21. *Li X.F., Zhao X.M., Zhang F.* // *Kovove Materialy.* 2016. V. 54 (3). P. 205. <https://doi.org/10.4149/km20163205>
22. *Li M., Zhang Y., Wu C. et al.* // *Appl. Phys. A.* 2016. V. 122 (3). P. 171. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9723-5>
23. *Zhao X., Wang C., Zheng H.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19 (24). P. 15962. <https://doi.org/10.1039/c7cp02111a>
24. *He Y., Li J., Wang J. et al.* // *Appl. Phys. A.* 2017. V. 123 (6). P. 391. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0984-4>
25. *Чикова О.А., Московских О.П., Целев В.С.* // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 4. С. 555.
26. *Chikova O.A., Nikitin K.V., Moskovskikh O.P.* // *Acta Metall. Slovaca.* 2016. V. 22 (3). P. 153. <https://doi.org/10.12776/ams.v22i3.774>
27. *Бибик Е.Е.* Реология дисперсных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 172 с.
28. *Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакции. Пер. с англ. под ред. А.А. Баландина и Н.Д. Соколова. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
29. *Чикова О.А., Целев В.С., Московских О.П.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 6. С. 925. <https://doi.org/10.7868/S0044453717060073>
30. *Вертман А.А., Самарин А.М.* Свойства расплавов железа. М.: Наука, 1969.
31. *Чикова О.А., Синицин Н.И., Вьюхин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 8. С. 1138. <https://doi.org/10.1134/S0044453719080065>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544,3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА 2-ЭТОКСИЭТАНОЛА
В АВИАЦИОННОМ КЕРОСИНЕ

© 2021 г. М. Н. Мамонтов^{а,*}, А. П. Ощенко^б

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

^б ФАУ “25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России”, Москва, Россия

*e-mail: mamontovmn@gmail.com

Поступила в редакцию 25.04.2020 г.

После доработки 30.05.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

На основании ранее опубликованных экспериментальных данных по составу пара, находящегося в равновесии с топливом для реактивных двигателей с добавкой 2-этоксигэтанол (этилцеллозольва) в концентрации от 0.1 до 0.5 мас. %, удалось дать описание парожидкостных равновесий термодинамическими моделями Вильсона и Ван-Лаара. Построенные модели позволили рассчитать ряд термодинамических свойств, таких как коэффициент активности, давление насыщенного пара, активность в интересующем диапазоне концентраций при температуре кипения раствора. Проведена экстраполяция рассчитанных высокотемпературных свойств к комнатной температуре.

Ключевые слова: 2-этоксигэтанол, этилцеллозольв, раствор, термодинамические свойства, модель Вильсона, модель Ван-Лаара

DOI: 10.31857/S0044453721020205

В топливо для реактивных двигателей перед заправкой в летательный аппарат при необходимости полетов на большой высоте и в условиях длительного полета допускается вводить противодокристаллизационную жидкость (ПВКЖ). В настоящее время в качестве ПВКЖ допущен к применению 2-этоксигэтанол (коммерческое название – этилцеллозольв технический по ГОСТ 8313). Этилцеллозольв (ЭЦ) представляет собой этиловый эфир этиленгликоля, 99.5% чистоты. Он является одновременно алифатическим спиртом и простым эфиром. Его химические свойства заметно отличаются от свойств углеводов, входящих в состав топлива. А именно, ЭЦ может растворяться в полимерных материалах или растворять их, вызывая изменение физических и эксплуатационных свойств. Заранее предсказать ресурс полимерного материала, находящегося в контакте с ЭЦ и его растворами в топливе невозможно. По этой причине обязательным условием для допуска к применению материалов, находящихся в контакте с топливом в топливной системе летательного аппарата является проведение испытаний. Только при положительных результатах таких испытаний материал может быть допущен к применению.

Проблема заключается в разработке адекватной методики испытаний, то есть в выборе температуры, контактной среды и времени контакта. В литературе имеются примеры с описанием испытаний материалов в климатической камере, моделирующей условия эксплуатации материала – “теплое топливо–холодная стенка”. В такой климатической камере пластины с нанесенным на них материалом выдерживаются на стенках, охлаждаемых до температур минус 30°C и ниже, а температуру топлива поддерживают 20–25°C [1]. В результате конденсации паров топлива с присадкой на поверхности испытуемого материала формируется симуляционная среда, которая по мнению авторов методики соответствует составу конденсата, попадающего на стенки топливного бака летательного аппарата.

Технический ЭЦ кипит в диапазоне температур 134–138°C, а топливо для реактивных двигателей марок Jet-A1, ТС-1 и РТ в диапазоне 135–280°C. Авторы собрали статистическую выборку по средней температуре кипения топлива (под средней температурой кипения здесь понимается среднее значение температур выкипания фракций с объемными долями 10, 50 и 90%) для 25 образцов топлив для реактивных двигателей, произведенных отечественной промышленностью в период 2017–2019 гг. По нашим данным значение

Таблица 1. Информация о марках керосина, полученная в настоящей работе

№	Марка керосина	$t_{\text{кип}}$, °С (нач.)	$t_{\text{кип}}$, °С (средн.)	$\Delta t_{\text{кип}}$, °С
1	‘JetA-1’	150	168.4	36.9
2	‘ТС-1’	145	173.5	57.5
3	‘РТ’	145	186.7	83.0

Обозначения: $t_{\text{кип}}$ (нач.) – температура начала кипения керосина, $t_{\text{кип}}$ (средн.) – средняя температура кипения керосина, $\Delta t_{\text{кип}}$ – разность температур начала и конца кипения керосина, № номер марки керосина.

средней температуры кипения для топлив марок ТС-1 и РТ находится в диапазоне 175.7–193.0°С, причем для топлива марки ТС-1 этот диапазон составляет 181.3–193°С, а для топлива РТ соответственно 175.7–186.7°С.

Сравнение данных по средним температурам кипения топлива и ЭЦ показывает, что пар, находящийся в равновесии с топливом, должен обогащаться более летучим ЭЦ, а при охлаждении пара на холодных стенках состав образующегося конденсата будет соответствовать составу равновесного пара, соответствующего температуре топлива. Таким образом, содержание более летучего ЭЦ в конденсате может заметно превышать его концентрацию в топливе. По этой причине проведение испытаний материалов с топливом, содержащим штатное количество ЭЦ (не более 0.5%) не позволяет получить объективные данные о коррозионной стойкости материала к топливу. Такие испытания следует проводить в симуляционных средах, состав которых отражает состав конденсата, появляющегося на холодных стенках камеры в условиях полета при отрицательных температурах окружающего воздуха.

Углеводородный состав топлива для реактивных двигателей зависит от технологии получения и может изменяться в широких пределах. В удовлетворительном приближении можно рассматривать топливо как раствор индивидуальных химических веществ, давление паров которых подчиняется закону Рауля, так как концентрация каждого индивидуального вещества в смеси относительно невелика – не более единиц мольных процентов для нескольких веществ (из класса *n*-алканов) и долей мольного процента для химических веществ групп изо-алканов, алкил-ароматики и циклоалканов.

Подчинение закону Рауля парциального давления пара индивидуального химического вещества в растворе означает, что эта величина равна произведению давления пара чистого индивидуального вещества при данной температуре и мольной доли этого вещества в жидком растворе. Сделав такое предположение, можно экспери-

ментально определить содержание ЭЦ в парах, находящихся в равновесии с топливом, содержащим различные концентрации ЭЦ, и по полученным значениям определить температуру образования капель конденсата ЭЦ, появляющегося на холодных стенках топливных баков.

Давление пара этилцеллозольва (ЭЦ) и индивидуальных углеводородов из топлива

Данные по давлению насыщенного пара индивидуальных химических веществ, входящих в состав топлива установлены надежными экспериментальными методами. В экспериментальной работе [2] получены коэффициенты уравнения Антуана для 60 углеводородов, входящих в состав легкой керосиновой фракции нефти, а в справочнике [3] опубликовано выражение:

$$\lg P_{\text{is}}^0 [\text{ммHg}] = 115.8686 - \frac{6012.8}{T} - 40.900 \lg(T) + 0.020888T + 1.6481 \times 10^{-15} T^2 \quad (1)$$

для давления насыщенного пара чистого ЭЦ в температурном диапазоне (–90–296°С), где T – абсолютная температура.

Сравнение температурных зависимостей давления насыщенного пара над жидким чистым ЭЦ и аналогичных температурных зависимостей для чистых жидких углеводородов, представляющих три основных группы (нормальные алканы, изоалканы, алкил-ароматические углеводороды) входящих в состав легкой керосиновой фракции, выкипающей в пределах 130–150°С, проведено в [4].

Анализ информации, выполненный в [4], позволяет предположить, что в широком температурном интервале состав пара над жидкой смесью углеводородов и ЭЦ не изменяется, за исключением изо-алканов, которые обнаруживают в области температур 50–150°С несколько большую летучесть по сравнению с ЭЦ. Это означает, что, установив состав пара при температуре начала кипения жидкой смеси топлива с ЭЦ можно с высокой достоверностью распространить эти результаты на область более низких температур и отнести их к составу пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой при температуре 25°С и ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Давление пара этилцеллозольва (ЭЦ) в растворе с топливом определялось экспериментально в настоящей работе. Для экспериментальных исследований были взяты три коммерческих образца топлива для реактивных двигателей с разным фракционным составом, при этом разница температур конца и начала кипения ($\Delta t_{\text{кип}}$) составляла 36.9, 57.5 и 83.0°С. Температурные свойства керосина различных марок приведены в табл. 1.

Приведенная в табл. 1 величина $\Delta t_{кип}$ определялась в топливе в соответствии с требованиями ГОСТ Р ЕН ИСО 3405-2007 или ГОСТ 2177-99 в условиях воздушной перегонки в колбе Энглера, имитирующей перегонку с одной теоретической тарелкой.

Подробности применявшейся методики определения состава пара от состава раствора ЭЦ в топливе описаны в [4]. Экспериментальные результаты представлены в табл. 2.

Экспериментальные данные по массовой доле ЭЦ в парах в зависимости от его содержания в жидком топливе, находящемся в равновесии с паром, нанесены в виде отдельных символов на рис. 1. Результаты представлены для трех марок топлива, различающихся по фракционному составу, а именно по разности температур начала и конца кипения ($\Delta t_{кип}$).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Описание модели

Применение термодинамических моделей для описания экспериментальной информации позволяет, в частности, найти термодинамические свойства системы во всем рассматриваемом диапазоне составов фаз, проанализировать фазовый состав исследуемой смеси веществ и определить оптимальные (т.е. оптимизировать), с точки зрения соответствия всем экспериментальным данным, зависимости свойств от внешних переменных, таких как давление, температура, валовой состав. Правильная экстраполяция формул модели за пределы экспериментального диапазона составов позволяет сделать прогноз поведения системы в более широких по сравнению с изученными областями изменения переменных.

По данным [5] керосин марки JetA-1 представляет собой сложную смесь алканов (50–65 об. %), моно- и полиароматических (10–20 об. %) соединений, циклоалканов или нафтенных (моно- и полициклических (20–30 об. %)). Наибольшими концентрациями обладают нормальные алканы.

В состав керосина марок ТС-1 и РТ входят нормальные алканы (30–45 об. %), изоалканы (15–25 об. %), циклоалканы (20–30 об. %), ароматические углеводороды (10–25 об. %), полиароматические углеводороды (менее 1.5 об. %), гетероатомные соединения (с серой, кислородом и азотом) (менее 1.0 об. %).

С термодинамической точки зрения, рассматриваемые образцы представляют собой многокомпонентные смеси. В литературе есть примеры термодинамического описания парожидкостных равновесий, при которых целая группа органических веществ, входящих в систему, рассматривалась как один компонент. Например, авторы [6] изучили систему растительное масло–этанол–

Таблица 2. Экспериментальные данные по составу раствора ЭЦ – керосин и его насыщенного пара при температуре кипения, полученные в настоящей работе

№	x_1	w_x	y_1	w_y
1	0.0014	0.100	0.0569	4.009
1	0.0018	0.126	0.0641	4.528
1	0.0030	0.208	0.0939	6.693
2	0.0015	0.100	0.0459	3.226
2	0.0022	0.149	0.0544	3.827
2	0.0029	0.200	0.0636	4.492
2	0.0045	0.314	0.0793	5.629
2	0.0081	0.564	0.1168	8.389
3	0.0013	0.092	0.0338	2.366
3	0.0032	0.221	0.0329	2.303
3	0.0053	0.364	0.0303	2.118
3	0.0099	0.684	0.0203	1.412

Обозначения: № – номера марок топлива. 1 – JetA-1, 2 – ТС-1, 3 – РТ; x_1, y_1 – мольная доля ЭЦ в растворе и паре соответственно, w_x, w_y – массовая доля (%) ЭЦ в растворе и паре соответственно.

гексан. Использовались такие разновидности растительного масла как хлопковое, кукурузное, каноловое, соевое. Как следует из [7], раститель-

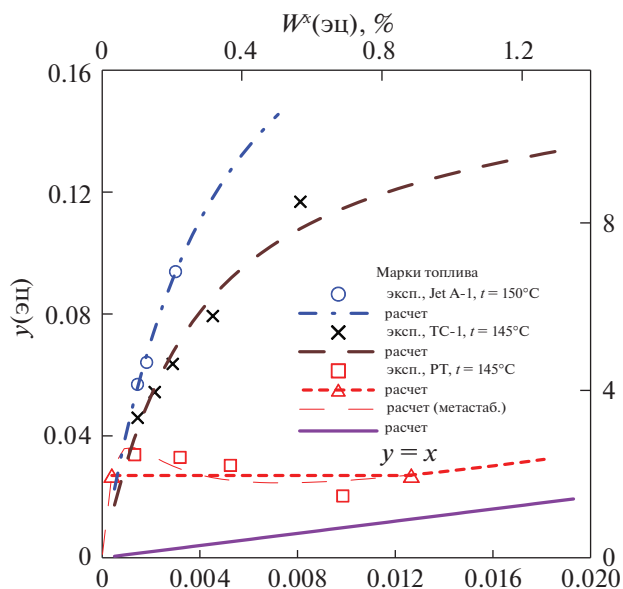


Рис. 1. Зависимости состав пара (y_1 – мольная доля ЭЦ в паре) от состава раствора ЭЦ – керосин (x_1 – мольная доля ЭЦ в растворе) при температуре кипения раствора и атмосферном общем давлении. Прямая, соединяющая треугольники отвечает области расслаивания жидкости для образца РТ; эксп – экспериментальные данные, расчет – расчет по модели с параметрами из табл. 3, w_y, w_x – массовая доля ‘ЭЦ’ в паре, растворе соответственно (%).

Таблица 3. Параметры моделей термодинамических свойств растворов ‘ЭЦ’ – керосин при температуре начала кипения

№	Параметры λ_{12-11}, A_{12}	s_0	Параметры λ_{21-22}, A_{21}	s_0	$s_0(\gamma_1), \%$	Модель	N
1	18479.33	1.6×10^4	-5087.42	5.7×10^3	2.9	Вильсон	3
2	18748.5	1.7×10^3	-5412.5	463	8	Вильсон	5
3	4.4575	0.8	0.02696	0.01	7	Ван-Лаар	4

Обозначения: s_0 – стандартное отклонение параметров, $s_0(\gamma_1)$ – стандартное отклонение в (%) рассчитанных значений γ_1 , N – число экспериментальных точек.

ные масла состоят в основном из триацилглицеридов, то есть сложных эфиров, в которых одна молекула глицерина связана с тремя молекулами жирных кислот, а также из небольшого количества других веществ, таких как свободные жирные кислоты, частично гидролизованных ацилглицеролов (моно- и ди-ацилглицеролы), фосфолипидов, стеролов, токоферолов, токотриенолов, витаминов, каротинов, хлорофиллов и других красящих веществ. Каждое из масел рассматривалось в [6] как псевдокомпонент в квазитройных системах. Корреляция для термодинамических свойств описывалась при помощи модели NRTL (Non-Random Two Liquid). Полученные зависимости позволили успешно описать расслаивание в жидкой фазе, наблюдаемое в этих системах. Стандартное отклонение рассчитанных от экспериментальных концентраций бинодали составило 0.7%.

В работах [7–9] для описания парожидкостных равновесий в системах растительное масло–спирт (или *n*-гексан) применялись термодинамические модели UNIQUAC, UNIFAC. Исследовались подсолнечное, рапсовое, соевое сорта продукта. Растительное масло также как и в [6] рассматривалось как один компонент. То есть авторы предполагали, что различные триацилглицериды, содержащиеся в масле, ведут себя в термодинамическом аспекте одинаковым образом, и поэтому могут быть представлены в модели одним псевдокомпонентом, обладающим некоторыми средними физико-химическими свойствами. В оптимизацию наряду с данными по фазовым равновесиям были включены измеренные энтальпии, коэффициенты активности компонентов. Ошибка в описании экспериментальных данных не превысила 7%.

Приведенные примеры побудили нас опробовать подобный подход в отношении раствора ЭЦ в керосине, представляющем собой, как и растительные масла, смесь большого количества углеводородов. То есть в настоящей работе изучаемая система рассматривалась как разбавленный рас-

твор компонента ЭЦ в керосине, считавшегося псевдокомпонентом.

Данные по составу пара над раствором этилцеллольва (ЭЦ) в керосине в зависимости от его мольной доли в растворе x_1 аппроксимировались моделями типичными для описания парожидкостного равновесия. Были опробованы четыре модели: Ван-Лаара, Вильсона, UNIQUAC, Маргулеса [10]. Расчет проводился в предположении идеальности газовой фазы

$$\ln(\gamma_1) = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2, \quad \ln(\gamma_1^\infty) = A_{12}, \quad (2)$$

$$\ln(\gamma_1) = -\ln \left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{1j} \right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{k1}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}}, \quad (3)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right),$$

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right), \quad (3a)$$

$$\ln(\gamma_1^\infty) = 1 - \ln(\Lambda_{12}) - \Lambda_{21},$$

$$\lambda_{12-11} = \lambda_{12} - \lambda_{11}, \quad \lambda_{21-22} = \lambda_{21} - \lambda_{22}.$$

Здесь λ_{ij} – энергия взаимодействия между компонентами i, j , для которой справедливо $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$. Молярный объем ‘ i ’-того чистого жидкого компонента обозначен как V_i^L . Его значение для ЭЦ и керосине, например, марки ТС-1 равно соответственно 97.41 см³/моль [10] и 196.4 см³/моль [11]. Наилучшее качество согласования было получено для модели Ван-Лаара, представленной формулами (2), и модели Вильсона – (3) для многокомпонентной системы, (3a) для двухкомпонентной.

ЭЦ считался первым компонентом с мольной долей (x_1, y_1) в растворе и газовой фазе соответ-

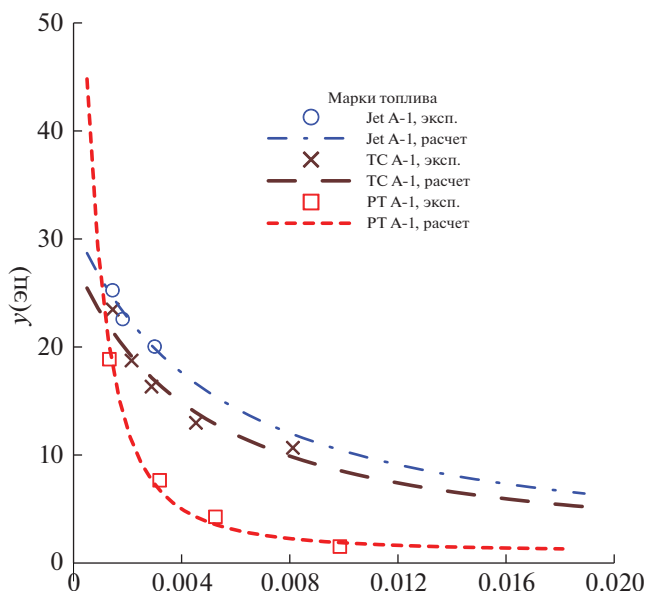


Рис. 2. Зависимости коэффициента активности γ компонента ЭЦ от состава раствора ЭЦ–керосин при температуре кипения раствора и атмосферном общем давлении; эксп – расчет в экспериментальных точках по (4), расчет – расчет по модели с параметрами из табл. 3.

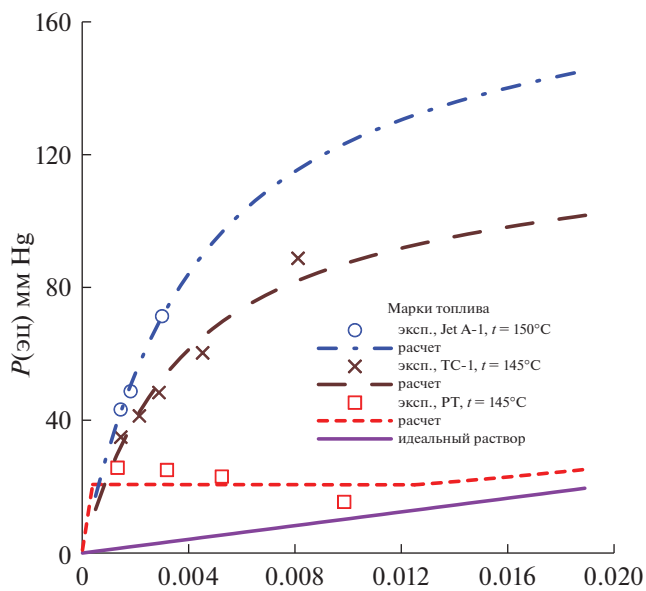


Рис. 3. Зависимости парциального давления пара P компонента ЭЦ (P_s) над раствором ЭЦ–керосин от состава раствора при температуре кипения раствора и атмосферном общем давлении; эксп – расчет в экспериментальных точках по (5), расчет – расчет по модели с параметрами из табл. 3.

ственно, керосин – вторым. Рассчитанные характеристики моделей приведены в табл. 3.

Так как по характерной волнообразной форме зависимости экспериментальных значений состава пара от состава образца РТ можно предположить наличие расслаивания в жидкости, то модель Вильсона не может быть применена в данном случае потому, что она не предназначена для описания равновесия между двумя жидкостями. Как известно, модель Ван-Лаара позволяет установить корреляции для системы с разделением жидкой фазы.

Параметры в табл. 3 отвечают наилучшему согласию между рассчитываемыми по формулам моделей значениями коэффициентов активности ЭЦ и вычисленными непосредственно из экспериментальных данных по формуле

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P_{tot}}{x_1 P_{1s}^0}, \quad (4)$$

в которой P_{tot} обозначает общее давление пара над раствором, в наших условиях равное атмосферному, P_{1s}^0 – давление насыщенного пара над чистым ЭЦ, для вычисления которого использовалось выражение (1). Вычисленные таким образом значения γ_1 можно назвать экспериментальными.

Процедура оптимизации для каждой марки топлива заключалась в подборе параметров модели, отвечающих минимуму целевой функции

$$f = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\gamma_{1,i}^{расч} - \gamma_{1,i}^{экс}}{\gamma_{1,i}^{экс}} \right)^2,$$

в которой $\gamma_{1,i}^{расч}$, $\gamma_{1,i}^{экс}$ – рассчитываемые и экспериментальные значения для i -й точки, N – число экспериментальных точек.

Концентрационные зависимости парциального давления насыщенного пара P_{1s} , активности (a_1) и состава пара (y_1) над раствором рассчитывались по следующим формулам

$$P_{1s} = \gamma_1 x_1 P_{1s}^0, \quad a_1 = \gamma_1 x_1, \quad y_1 = \frac{\gamma_1 x_1 P_{1s}^0}{P_{tot}}. \quad (5)$$

Все величины с индексом 1 относятся к ЭЦ. При этом для γ_1 использовались выражения (2), (3).

Корреляции

Результаты расчетов показаны на рис. 1–4.

На всех рисунках показаны зависимости от x_1 -мольной доли ЭЦ в растворе при температуре кипения раствора, которая для марки JetA-1, как это видно из табл. 1, отличается от двух остальных. Пунктиром показаны зависимости, рассчитанные по моделям с параметрами из табл. 3.

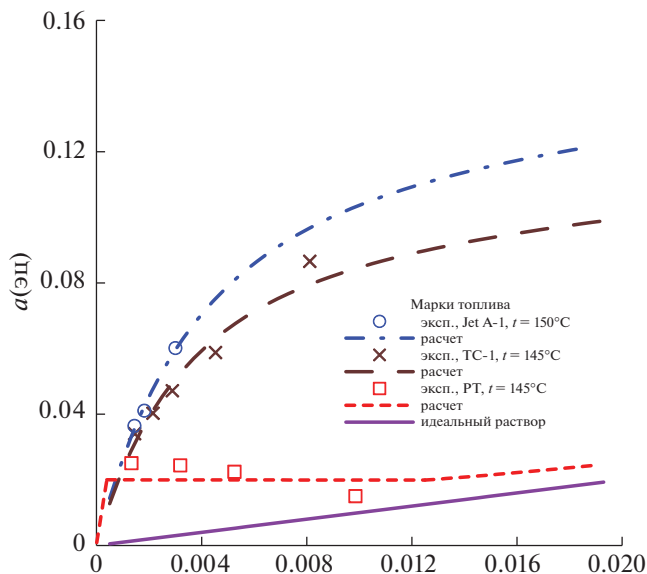


Рис. 4. Зависимости активности a компонента ЭЦ в растворе ЭЦ–керосин от состава раствора; эксп – расчет в экспериментальных точках по (5), расчет – расчет по модели с параметрами из табл. 3.

Символы точек отражают величины, рассчитанные по (4), (5) из экспериментальных значений x_1 . Прямая (фиолетовая) отвечает зависимости $y_1 = x_1$ на рис. 1 и идеальному раствору на рис. 2–4. Для идеального раствора справедливы выражения (5), в которых γ_1 принят за 1. Цвет синий, коричневый, красный относится к маркам образцов соответственно № 1, 2, 3.

Анализ рассчитанных, как и экспериментальных данных позволяет предположить, что насыщенный пар многократно обогащается ЭЦ. В соответствии с расчетом для топлив с “узким” фракционным составом (с малым значением разности температур начала и конца кипения) содержание ЭЦ в паре может достигать значения примерно 8 мас. % при применении дозировки ЭЦ в топливе в концентрации 0.3 мас. %, т.е. массовая концентрация ЭЦ в парах возрастает примерно в 30 раз при температуре кипения. Как следует из описанного ниже расчета равновесия, этот показатель становится меньше при понижении темпе-

Таблица 4. Свойства (границы и активность ЭЦ) рассчитанной области расслаивания в образце РТ

x_1 (лев)	x_1 (прав)	y_1	$a(\text{ЭЦ})$	t °С
0.000393	0.01266	0.0270	0.020	145
0.000393	0.01266	0.0099	0.020	25

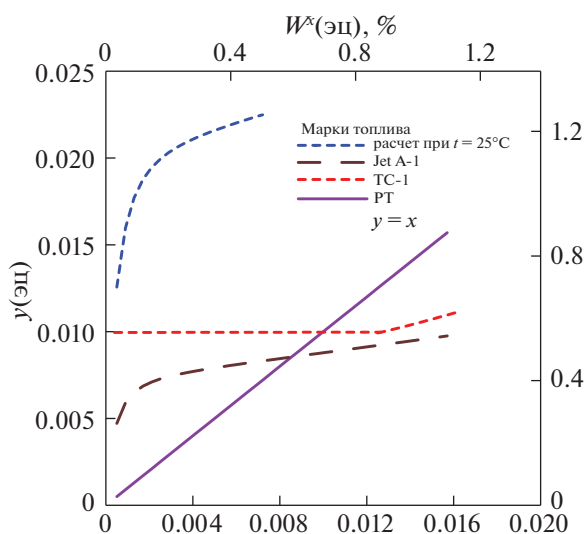


Рис. 5. Зависимости состав пара от состава раствора ЭЦ–керосин при температуре 25°C. Расчет по модели с параметрами из табл. 3; w_y, w_x – массовая доля ЭЦ в паре, растворе соответственно (%).

ратуры. Например, при 25°C должно происходить пятикратное увеличение содержания ЭЦ в парах по сравнению с раствором.

Как следует из графиков на рис. 1–4 все три образца характеризуются положительными отклонениями термодинамических свойств от идеальности. Наиболее сильно такая тенденция проявляется для образца РТ, так как из экспериментальных данных следует, что он должен даже испытывать расслаивание на две жидкости.

Протяженность области расслаивания показана горизонтальной пунктирной линией. Ширина области должна меняться незначительно с понижением температуры до комнатных значений. Рассчитанные составы сосуществующих фаз и активность ЭЦ в них приведены в табл. 4.

Все экспериментальные данные относятся к температурам кипения образцов, представленным в табл. 1. Поэтому рассчитанные параметры моделей относятся к этой температуре. Для анализа фазовых равновесий в рассматриваемых системах при комнатной температуре были рассчитаны концентрации, коэффициенты активности, парциальные давления, термодинамические активности при температуре 25°C, представленные на рис. 5, 6.

При пересчете термодинамических функций от температуры кипения к комнатной температуре подразумевалось, что параметры A_{12}, A_{21} в модели Ван-Лаара, а значит и коэффициент активности γ_1 в системе с топливом марки РТ не зависят от температуры. Для марок JetA-1 и ТС-1

предполагалась неизменность, полученных в ходе оптимизации, параметров λ_{12-11} , λ_{21-22} в модели Вильсона с понижением температуры. При этом, в силу особенностей модели, коэффициенты активности, меняются с температурой, так как они выражаются через температурозависимые коэффициенты Λ_{12} , Λ_{21} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применимость модели Вильсона для псевдобинарной системы

Можно проанализировать при каких ограничениях, налагаемых на свойства многокомпонентной системы, общее выражение (3) для коэффициента активности в модели Вильсона, приобретает вид (3а) свойственный двухкомпонентной системе.

Если предположить, что энергия взаимодействия между молекулами углеводородов керосина одинакова для любой пары веществ и их молярные объемы одинаковы, то параметры

$$\Lambda_{2j} = 1, \quad \Lambda_{j2} = 1$$

для $j > 1$, т.е. для любого углеводорода.

Кроме того, если принять, что молекулы ЭЦ одинаково взаимодействуют со всеми углеводородами керосина, то для любого $j > 1$

$$\Lambda_{1j} = \Lambda_{12}, \quad \Lambda_{j1} = \Lambda_{21}.$$

При выполнении последних четырех равенств выражение (3) для коэффициента активности первого компонента, т.е. ЭЦ в керосине примет вид (3а), типичный для двухкомпонентного случая. Модель будет иметь два параметра Λ_{12} , Λ_{21} , подлежащих определению в процессе обработки экспериментальных данных. Поэтому, строго говоря, раствор ЭЦ в керосине можно рассматривать как двухкомпонентную систему, только при справедливости двух упомянутых предположений. Если они не выполняются, то модель может и не описать экспериментальные данные с удовлетворительной точностью. Как видно из табл. 3 модель Вильсона для двухкомпонентной системы (3а) позволила нам описать экспериментальные величины коэффициента активности ЭЦ со стандартным отклонением не превышающим 8%.

Характер взаимодействия молекул этилцеллозольва ("ЭЦ") с углеводородами керосина

Один из выводов, которые могут быть сделаны в настоящей работе, основан на рассмотрении свойств предельно разбавленных растворов ЭЦ—керосин. В табл. 5 представлены данные относящиеся к коэффициентам активности ЭЦ в растворах при бесконечном разбавлении (γ_1^∞). Для

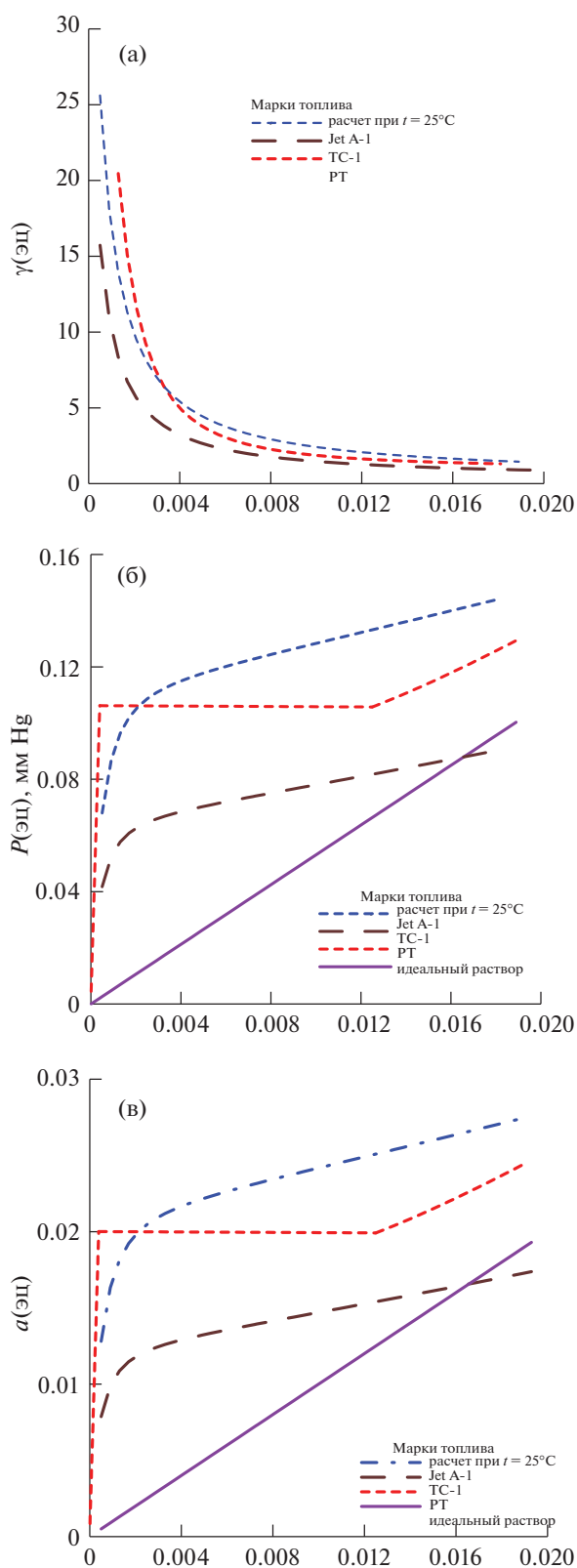


Рис. 6. Зависимости коэффициента активности γ (а), парциального давления пара P (б), активности a (в) компонента ЭЦ от состава раствора ЭЦ—керосин при температуре раствора 25°C, расчет — расчет по модели с параметрами из табл. 3.

Таблица 5. Коэффициент активности ЭЦ (γ_1^∞) в предельно разбавленных растворах

Растворитель	γ_1^∞	$s_0(\gamma_1^\infty)^a$	Модель	$t^\circ\text{C}$	Лит. источник
JetA-1	31.3	92	Вильсон	150	[наст. раб.]
ТС-1	28.2	17	Вильсон	145	
РТ	86.3	76	Ван-Лаар	145	
H ₂ O	5.41	—	—	20	[3]

Обозначения: $s_0(\gamma_1^\infty)$ – стандартное отклонение γ_1^∞ .

сравнения приведены литературные данные для раствора ЭЦ в воде.

Как видно из табл. 5, все три образца, изученные в настоящей работе, демонстрируют значительные положительные отклонения от свойств идеального раствора. Из трех растворов наибольшим γ_1^∞ для ЭЦ отличается третий образец (РТ). Большое положительное отклонение его свойств от идеальности подтверждается наличием, по данным расчета, расслаивания в этом растворе.

Следует обратить внимание, что у всех марок керосинов доверительный интервал ($2s_0$) для γ_1^∞ превышает его величину. Поэтому прослеживаемая корреляция между фракционным составом керосина и γ_1^∞ для растворенного в нем ЭЦ будет ненадежным.

Опираясь на данные настоящей работы, можно также сравнить силу взаимодействия молекул ЭЦ с молекулами воды и углеводородами, содержащимися в керосине. Величина γ_1^∞ для раствора ЭЦ в воде, рассчитанная по данным [3] для кон-

станты Генри при 20°C, составляет 5.41. Если предположить слабую температурную зависимость γ_1^∞ и сравнить это значение с приведенными в табл. 5 для температуры кипения, то очевидно, что предельно разбавленный раствор ЭЦ для каждого керосина демонстрирует значительно большее положительное отклонение от идеального поведения, чем водный раствор. Это означает более сильное притяжение молекул ЭЦ молекулами воды, чем молекулами углеводородов в керосине.

Точка росы этилцеллозольва (ЭЦ)

Принимая во внимания полученную в исследованиях термодинамическую информацию о свойствах образцов, интересным представляется охарактеризовать поведение насыщенного пара ЭЦ над керосином с присадкой ЭЦ при его контакте с некоторым холодным предметом, на котором должна начаться конденсация из пара.

Например, случай, когда топливо и содержащий его контейнер, находятся при комнатной температуре, а стенки контейнера, контактирующие с насыщенным паром, начинают постепенно охлаждать. Если допустить, что масса топлива, как и объем, занимаемый паром достаточно велики, чтобы их состав практически не изменялся при конденсации, тогда расчет температуры образования капель ЭЦ на стенках, то есть точки росы ЭЦ, приводит к следующим результатам.

Согласно расчетам при 25°C пар над образцом марки JetA-1, в котором ЭЦ содержится в количестве, например, 0.5 мас. %, на 1.57 мас. % состоит из ЭЦ. Для него точка росы по ЭЦ имеет температуру –36°C. При этом предполагается, что температура и давление пара чистого ЭЦ связаны уравнением (2).

Расчет температуры точки росы для пара, содержащегося при других температурах, приводит к зависимости, показанной на рис. 7.

Вид функции на рис. 7 свидетельствует о близкой к линейной связи между температурой топ-

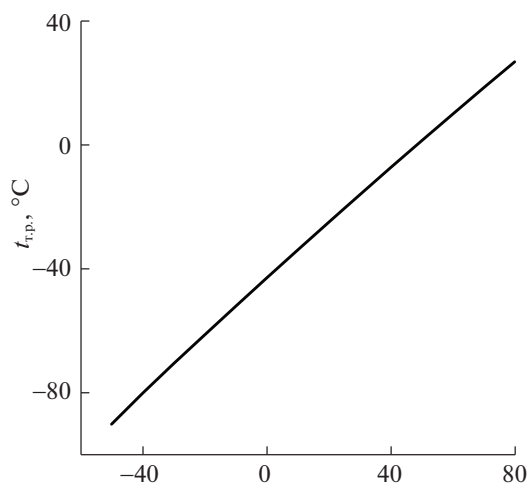


Рис. 7. Расчетные значения точки росы ($t_{р}$) ЭЦ в зависимости от температуры t (JetA-1) насыщенного пара над раствором ЭЦ–JetA-1, содержащим 0.5 мас. % ЭЦ.

лива и температурой конденсации ЭЦ на охлаждаемой стенке контейнера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zabarnick S., Adams R., West W.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2614–2627.
2. *Alphonse F., William R.* // Research Paper. 1949. RP2049. V. 43. 45 p.
3. *Yaws C.* Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Environmental Transport, Safety & Health Related Properties for Organic & Inorganic Chemical; McGraw-Hill: New York, 1999
4. *Ощенко А.П., Шарин Е.А., Черных А.В. и др.* // Тез. докл. VII-й Междунар. науч.-практич. конф. “Академические Жуковские чтения”, ноябрь 2019. Воронеж, 2019.
5. *Dagaut P., ElBakali A., Ristori A.* // Fuel. 2006. V. 85. P. 944.
6. *Lanza M., Neto W.B., Batista E. et al.* // J. Chem. Eng. Data 2008. V. 53. P. 5.
7. *Belting P.C., Bolts R., Rarey J. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 375. P. 124.
8. *Belting P.C., Rarey J., Gmehling J. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 361. P. 215.
9. *Belting P.C., Gmehling J., Bolts R. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2015. V. 395. P. 15.
10. *Gmehling J., Onken U.* Vapor-liquid equilibrium Data Collection, Aqueous-Organic Systems. V. 1. Part 1. 1977.
11. *Дубовкин Н.Ф., Маланичева В.Г., Массур Ю.П., Федоров Е.П.* Физико-хим. и эксплуатационные св-ва реактивных топлив. Справочник. М.: Химия, 1985. 240 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС-ФЕНИЛПРОПИОЛАТА
ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$

© 2021 г. Д. В. Лякаев^а, А. В. Маркин^{а,*}, П. Е. Горюнова^а, Н. Н. Смирнова^а, А. В. Князев^а,
В. В. Шарутин^б, О. К. Шарутина^б

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

^б Национальный исследовательский Южно-уральский государственный университет, Челябинск, Россия

*e-mail: markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 10.05.2020 г.

После доработки 10.05.2020 г.

Принята к публикации 24.05.2020 г.

В калориметре сгорания со статической бомбой определена энергия сгорания кристаллического бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы при $T = 298.15$ К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания указанного вещества в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К и проведен расчет стандартных функций образования изученного соединения $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

Ключевые слова: калориметрия, энтальпия сгорания, энтальпия образования, бис-фенилпропионат трифенилсурьмы

DOI: 10.31857/S0044453721020187

Металлорганические соединения широко исследуются в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях науки, техники и биомедицины [1, 2]. В частности, сурьмаорганические производные используются в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе [3–8], фотокатализаторов при разложении полимерных материалов [9], поглотителей углекислого газа [10] элементов солнечных батарей [11]. Кроме того, органические комплексы сурьмы проявляют высокую противоопухолительную, противоопухолевую, противомаларийную и антибактериальную активность [12–18] и находят применение против лейшманиоза и гепатита С [19, 20]. Также производные сурьмы широко используются для синтеза металлсодержащих полимеров, обладающих фунгицидными и биоцидными свойствами [21–23], термостойкостью и радиорезистентностью [24, 25].

Термодинамические характеристики соединений сурьмы необходимы для расчета и оптимизации технологических процессов с их участием.

В работах [26–30] методами прецизионной калориметрии были определены термодинамические свойства производных пентавалентной сурьмы Ph_3SbX_2 , где X – органические заместители. Термохимические характеристики ($\Delta_c U^\circ$, $\Delta_c H^\circ$,

$\Delta_f H^\circ$) $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ в литературе отсутствуют.

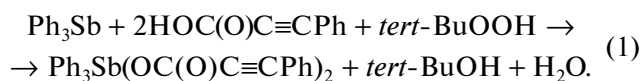
Настоящая работа посвящена калориметрическому определению энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$, расчету стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$, стандартной функции Гиббса образования $\Delta_f G^\circ$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика изученного образца

Исследованное соединение было синтезировано и идентифицировано по методике, описанной в работе [31].

Образец бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы был получен по реакции, протекающей в эфире (10 мл) с участием трифенилсурьмы и фенилпропиоловой кислоты (0.333 г, 1.700 ммоль) в присутствии 70%-го раствора трет-бутилгидропероксида. Смесь выдерживалась на водяной бане в течение 12 часов. В результате были получены бесцветные кристаллы; целевой выход реакции достигал 99%:



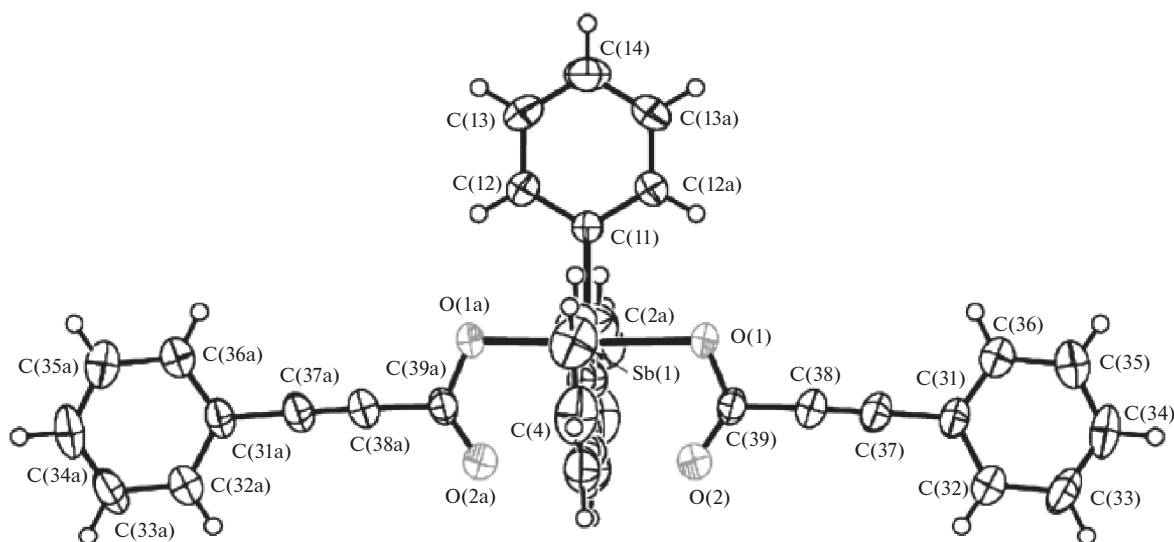


Рис. 1. Структура бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$.

Полученное соединение было идентифицировано методом элементного анализа: найдено (%) Sb 18.89, C 67.18, H 3.88, для формулы $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Sb}$ рассчитано (%): Sb 18.92, C 67.21, H 3.92. Элементный анализ был проведен на анализаторах “Carlo Erba CHNS-O EA 1108” для углерода и водорода и на “Shimadzu EDX-720” для сурьмы.

Структура соединения бис-фенилпропиолата трифенилсурьмы была охарактеризована методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис. 1). ИК-спектр (ν , cm^{-1}) был записан на спектрометре Bruker Tensor 27 в области $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$: 3057, 2201, 1621, 1574, 1544, 1488, 1479, 1433, 1313, 1239, 1224, 1190, 1188, 1158, 1066, 1020, 996, 926, 773, 765, 746, 734, 690, 609, 469, 454, 447.

Рентгеноструктурный анализ был проведен на четырехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, $\theta/2\theta$ -сканирование). Исследование показало, что кристаллы моноклинные $a = 13.6536(11)$, $b = 20.7096(17)$, $c = 12.2683(15)$ Å, $\beta = 122.820(2)^\circ$, $V = 2915.3(5)$ Å³, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, ρ (рассчит.) = 1.466 г/см^3 . Атом сурьмы в $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с фенилпропионатными лигандами в аксиальных положениях.

Содержание основного вещества в образце $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ составляло 99.0 мол. %. Примеси не были идентифицированы, но, учитывая их количество, можно заключить, что они не влияли на значения термодинамических величин в пределах погрешностей их определения.

Аппаратура и методика измерений. Энтальпию сгорания исследуемого соединения определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой [32]. Отметим, что калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta_c U = -(26454.4 \pm 2.2)$ Дж/г) при взвешивании на воздухе). Энергетический эквивалент системы $W = 14805 \pm 3$ Дж/К с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0.02%.

Образец сжигали при давлении кислорода 3×10^6 Па в расплавленном парафине, наличие которого, с одной стороны, обеспечивало стандартный подъем температуры в опытах, с другой — создавало условия для полного окисления исходной навески. Газообразные продукты сгорания анализировали на содержание CO_2 , по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Методика проведения анализа газообразных продуктов сгорания приведена в работе [33]. Точность определения CO_2 , установленная по результатам анализа сгорания эталонной бензойной кислоты, 5×10^{-4} г. Полноту сгорания определяли по отсутствию в продуктах сгорания монооксида углерода путем пропускания исследуемого газа через специальные индикаторные трубки. В пределах погрешности анализа (6×10^{-6} г) СО не был обнаружен. Визуальный осмотр поверхности бомбы не обнаружил никаких следов неполного сгорания вещества. После опыта был проведен рентгенофазовый анализ твердых продуктов сгорания.

Таблица 1. Результаты опытов по определению энергии сгорания *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ ($M = 643.35$ г/моль)

Значения	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	Опыт № 6	Опыт № 7
m , г	0.14736	0.17185	0.18390	0.17382	0.18404	0.21308	0.16118
$m(\text{пар})$, г	0.71959	0.72130	0.72326	0.72565	0.73092	0.73158	0.73140
$m(\text{х.н.})$, г	0.00234	0.0022	0.00200	0.00195	0.00203	0.00173	0.00172
W , Дж/г	14805	14805	14805	14805	14805	14805	14805
ΔT , К	2.55773	2.60983	2.63888	2.62794	2.66422	2.72144	2.62152
q , Дж	37867.2	38638.5	39068.6	38906.7	39443.8	40290.9	38811.6
$q(\text{пар})$, Дж	33636.3	33716.2	33807.8	33919.5	34165.9	34196.7	34188.3
$q(\text{х.н.})$, Дж	39.2	36.8	33.5	32.6	34.0	29.0	28.8
$q(\text{сажа})$, Дж	5.48	6.39	6.84	6.46	6.84	7.92	5.99
$q(\text{HNO}_3)$, Дж	4.10	4.69	4.69	6.44	5.27	5.86	4.69
$q(\text{Sb}_2\text{O}_3)$, Дж	3.61	4.20	4.50	4.25	4.50	5.21	3.94
$-\Delta_c u^\circ$, Дж/г	28465.5	28449.8	28447.4	28514.9	28512.5	28485.0	28524.3
$-\Delta_c U^\circ$, Дж/моль	18313.3	18303.2	18301.6	18345.0	18343.5	18325.8	18351.1

Обозначения: m – масса сжигаемого вещества, ΔT – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; $q(\text{пар})$, $q(\text{х.н.})$, $q(\text{сажа})$, $q(\text{HNO}_3)$, $q(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ – поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити, неполноту сгорания углерода, энергии образования водного раствора HNO_3 и кристаллического Sb_2O_3 соответственно; $\Delta_c u^\circ$ – удельная энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям; $\Delta_c U^\circ$ – мольная энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям. $\Delta_c U^\circ = -(18326.2 \pm 7.8)$ кДж/моль – среднее значение.

Для приведения измеренной величины $\Delta_c U$ к стандартным условиям ($\Delta_c U^\circ$) использовали приближенную формулу Уошберна [34, 35]:

$$\pi = \frac{0.30P}{-\Delta_c U/a} \left[-1 + 1.1 \left(\frac{b-2c}{4a} \right) - \frac{2}{p} \right], \quad (2)$$

где p – начальное давление кислорода в бомбе, атм (обычно 30 атм); $\Delta_c U/a$ – энергия сгорания углерода, содержащегося в сжигаемом веществе, ккал/моль; a , b , c – индексы в химической формуле сжигаемого вещества.

С учетом поправки Уошберна (π) и поправки, обусловленной изменением числа молей газов (Δn), рассчитывали стандартные величины $\Delta_c U^\circ$ и $\Delta_c H^\circ$ для реакции сгорания исследуемого вещества. По полученным значениям $\Delta_c H^\circ$ рассчитывали энтальпию образования $\Delta_f H^\circ$ соединению в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

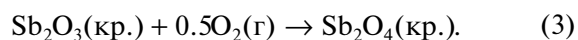
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергию сгорания *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ определяли в семи опытах. Масса навески составляла ~ 0.2 г. Данные экспериментов представлены в табл. 1.

После опыта проводили анализ продуктов сгорания. По данным рентгенофазового анализа, твердые продукты сгорания дибензоата трифе-

нилсурьмы содержали тетраоксид сурьмы Sb_2O_4 (85 мас. %), триоксид сурьмы Sb_2O_3 (15 мас. %). В продуктах сгорания сурьмы в свободном виде не обнаружено.

Погрешность рентгенофазового анализа не превышает 3%, что существенно не искажает экспериментального значения энтальпий сгорания. Поскольку продукты сгорания наряду с тетраоксидом сурьмы содержали триоксид сурьмы, то нами вводились соответствующие поправки на неполное окисление металла.

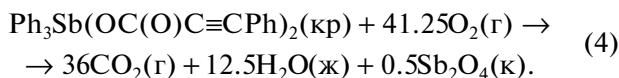


Принимая во внимание мольное содержание оксидов и значение энтальпии реакции (3), рассчитанной по энтальпиям образования $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{кр.})) = -715.46 \pm 3.422$ кДж/моль [36], $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр.})) = -907.509 \pm 4.602$ кДж/моль [36], установлено, что величина поправки на неполное окисление металла (3–6 Дж) не существенно влияет на конечное значение $\Delta_c U$ (≈ 30000 Дж).

Кроме того, при вычислении ΔU_c вносили обычные термодимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити используемой для поджигания навески вещества ($\text{CH}_{1.686}\text{O}_{0.843}$ [37], $\Delta_c U_{(\text{х.н.})} = -(16736.0 \pm 11.1)$ Дж/г), сгорание приме-

нявшегося парафина (*n*-гексадекан, массовая доля > 99.9%, $\Delta_c U_{(\text{пар})} = -(46744 \pm 8)$ Дж/г) и образование раствора HNO_3 ($\Delta_f H^\circ = -59.7$ кДж/моль для 0.1 моль/л $\text{HNO}_3(\text{р})$ из простых веществ $\text{N}_2(\text{г})$, $\text{O}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ [38]).

Процесс, протекающий в бомбе, может быть описан уравнением:



При вычислении стандартной энтальпии сгорания кристаллического *бис*-фенилпропиолата трифенилсурьмы вводили также поправку Уошберна ($\pi = -0.04782\%$) и поправку на изменение числа молей газообразных реагентов реакции сгорания ($\Delta n = -5.25$ моль) в соответствии с [34, 35]. В результате стандартная энтальпия сгорания кристаллического $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ при $T = 298.15$ К:

$$\Delta_c H^\circ(298.15 \text{ Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2, \text{кр.}) = - (18339.2 \pm 7.8) \text{ кДж/моль.}$$

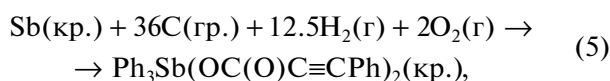
По величине стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартной энтальпии образования продуктов сгорания $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) = -393.513 \pm 0.046$ кДж/моль [36], $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285.829 \pm 0.040$ кДж/моль [36], $\Delta_f H^\circ(\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{кр.})) = -907.509 \pm 4.602$ кДж/моль [36], рассчитали стандартную энтальпию образования исследуемого соединения в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К:

$$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2, \text{кр.}) = 146.2 \pm 8.0 \text{ кДж/моль.}$$

По рассчитанному значению $\Delta_f H^\circ$ исследованного соединения и значению стандартной энтропии образования $\Delta_f S^\circ(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2 \text{ кр.}) = -(1536 \pm 5)$ Дж/(К моль) [27], была определена стандартная функция Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ$, кДж/моль):

$$\Delta_f G^\circ(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh})_2 \text{ кр.}) = 604.1 \pm 8.0 \text{ кДж/моль.}$$

Полученные значения стандартных термохимических функций образования соответствуют уравнению:



где гр. – графит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90070) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание Проект № 0729-2020-0039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tiekink E.R.T. // Critical Reviews in Oncology, Hematology. 2002. V. 42. P. 225.
2. Sharma P., Perez D., Cabrera A. et al. // Acta Pharmacol. Sin. 2008. V. 29. P. 881.
3. Kakusawa N., Tobiyasu Y., Yasuike S. et al. // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. P. 2953.
4. Nianyuan Tan, Tong Nie, Chak-Tong Au et al. // Tetrahedron Letters. 2017. V. 58. P. 2592.
5. Додонов В.А., Гуцин А.В., Горькаев Д.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 6. С. 965.
6. Moiseev D.V., Gushchin A.V., Shavirin A.S. et al. // J. Organomet. Chem. 2003. V. 667. P. 176.
7. Гуцин А.В., Мусеев А.В., Додонов В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 50. С. 1291.
8. Гуцин А.В., Короткова М.В., Малышева Ю.В. и др. // Там же. 2006. № 55. С. 679.
9. Xiao-Yin Zhang, Lian-sheng Cui, Xia Zhang et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1134. P. 742.
10. Dostal L., Jambor R., Ruzicka A. et al. // Organometallics. 2009. V. 28. P. 2633.
11. Karunakara M.B., Priyadharsini K., Anupriya S. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 20843.
12. Keppler B.K. // Metal complexes in cancer chemotherapy, VCH, Weinheim. 1993.
13. Kopf-Maier P. // European J. Clinical Pharm. 1994. V. 47. P. 1.
14. Alama A., Tasso B., Novelli F. et al. // Drug Discov. Today. 2009. V. 14. P. 500.
15. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Banti C.N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 153. P. 293.
16. Urgut O.S., Ozturk I.I., Banti C.N. et al. // Mater. Sc. Eng. C. 2016. V. 58. P. 396.
17. Rodrigues B.L., Marzano I.M., Perreira-Maia E.C. et al. // European J. Medic. Chem. 2016. V. 109. P. 254.
18. Wang G.-C., Xiao J., Yu L. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 1631.
19. Berman J. // Curr. Opin. Infect. Dis. 2003. V. 16. P. 397.
20. Gielen M., Tiekink E.R.T. // John Wiley & Sons, Chichester 2005. P. 441.
21. Naka K., Nakahashi A., Chujo Y. // Macromolecules. 2006. V. 398. P. 257.
22. Naka K. // Polymer J. 2008. V. 40. P. 1031.
23. Chujo Y. // Conjugated Polymer Synthesis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010.
24. Carraher C.E., Sheats J.E., Jr., Pittman C.U., Jr. et al. // Organometallic Polymers, Jr., Eds., New York: Academic, 1978. P. 107.
25. Carraher C.E., Roner M.R., Thibodeau R. et al. // Inorg. Chimica Acta. 2014. V. 423. P. 123.

26. *Smirnova N.N., Letyanina I.A., Larina V.N. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 46.
27. *Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // Thermochimica Acta. 2020. in press.
28. *Лякаев Д.В., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1.
29. *Lyakaev D.V., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. P. 1143.
30. *Маркин А.В., Лякаев Д.В., Смирнова Н.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 6.
31. *Шарутин В.В., Шарутина О.К., Котляров А.Р.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. P. 525.
32. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1975. С. 109.
33. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 214 с.
34. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* // Термохимия. В 2 т. Т. 2. М.: изд-во МГУ, 1966. 436 с.
35. *Washburn E.W.* Standard states for bomb calorimeter // J. Res. Natl. Bur. Standards. 1933. V. 10. P. 525.
36. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ. 1965–1981. Вып. I–X.
37. *Rossini F.D.* Experimental Thermochemistry, Interscience, New York, 1956 (Chapter 3; Chapter 4, Chapter 5).
38. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties // J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (Suppl. no. 2) 1982.

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА
ПРИ РАДИОЛИЗЕ ГЕКСАНА И СМЕСИ $C_6H_{14}-H_2O$
НА ПОВЕРХНОСТИ $n-ZrO_2$**

© 2021 г. Т. Н. Агаев^{a,*}, Ш. З. Мусаева^a, Г. Т. Иманова^a

^a Национальная академия наук Азербайджана, Институт радиационных проблем,
AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика

*e-mail: agayevteymur@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 11.03.2020 г.

Принята к публикации 26.04.2020 г.

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиолитическом разложении гексана и смеси гексан–вода при различных содержаниях компонентов в присутствии $n-ZrO_2$ при $T = 300$ К. Установлено, что $n-ZrO_2$ обладает радиационно-каталитической активностью в процессах разложения гексана и смеси гексан–вода, в результате чего скорость накопления молекулярного водорода увеличивается. Выявлено, что с увеличением температуры радиационно-химический выход молекулярного водорода $G(H_2)$ резко возрастает.

Ключевые слова: радиолитиз, гексан, радиационно-химический выход, молекулярный водород, цирконий диоксид

DOI: 10.31857/S0044453721020023

Радиационно-каталитические процессы получения молекулярного водорода из гексана и смеси гексан–вода представляет большой интерес при выявлении новых путей преобразования и использования ионизирующих излучений для получения универсального энергоносителя молекулярного водорода [1–6]. Полученные результаты исследований, могут быть полезными при уточнении механизмов процесса, протекающих в экспериментальных условиях под действием ионизирующего излучения в гексане и смеси гексан–вода, а также в естественных условиях нефтегазовых месторождений, под действием излучения природных радионуклидов. В последнее время, определенная часть водного бассейна мира, загрязнена тяжелыми углеводородами. С целью повышения производительности процесса и скорости получения энергоносителя из гексана и смеси гексан–вода, использованы катализаторы радиолитических процессов разложения. Поэтому, в связи с этими процессами выявления закономерностей радиационно-каталитических процессов накопления водорода из гексана и смеси гексан–вода в присутствии $n-ZrO_2$, представлен большой интерес в области атомной водородной энергетике и решении экологических проблем [6]. В работе [7] было показано, что $n-ZrO_2$ обладает радиационно-каталитической активностью в процессе радиолитического разложения воды.

Представленная работа посвящена изучению кинетики получения молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении гексана и смеси гексан–вода при различных соотношениях компонентов при $T = 300$ К. Таким образом, в последнее время радиолитиз n -гексана изучают довольно подробно [8, 10–14].

Поэтому, радиолитиз смесей углеводородов с водой, представляет интерес при выявлении новых путей преобразования и использования ионизирующих излучений для получения универсального энергоносителя – водорода [12]. Результаты этих исследований могут быть полезными при уточнении механизмов процесса, протекающих в экспериментальных условиях под действием ионизирующего излучения в смеси углеводород–вода.

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики накопления молекулярного водорода при радиолитическом разложении модельной системы n -гексан и смеси n -гексан–вода на поверхности $n-ZrO_2$ при комнатной температуре под действием гамма-излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-гетероген-

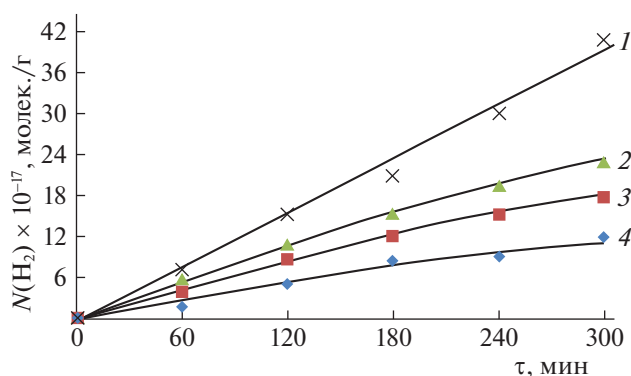


Рис. 1. Кинетика накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолитическом разложении $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и смеси $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ при $T = 300\text{ K}$, $D = 0.11\text{ Гр/с}$: 1 — $n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, 2 — 11.5% $\text{H}_2\text{O} + 88.5\%$ C_6H_{14} , 3 — 50% $\text{H}_2\text{O} + 50\%$ C_6H_{14} , 4 — 88.5% $\text{H}_2\text{O} + 11.5\%$ C_6H_{14} .

ном радиолитическом разложении гексана $n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и смеси $n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$, который проведен в статических условиях, в запаянных ампулах, объемом $V_{\text{амп}} = 20\text{ см}^3$, $m_{\text{кат}} = 5 \times 10^{-2}\text{ г}$, под действием γ -излучения. Заполнение ампул компонентами системы проводят их из парового состояния на вакуумно-адсорбционной установке. Запайвание ампул проведено при замораживании компонентов жидким азотом при $T = 77\text{ K}$. При этом экспериментально установлено, что при запайвании ампул с образцами, превращений углеводородов не происходит. Облучение ампулы с образцами проведено на изотопном источнике γ -квантов ^{60}Co . Дозиметрия источника проводилась химическими методами — ферросульфатным, гексановым [4]. Поглощенную дозу в исследуемых системах рассчитывали путем сравнения электронных плотностей в исследуемых и дозиметрических системах [4]. При расчете мощности поглощенной дозы облучения, системы гексан—вода учитывали содержанием каждого компонента.

Значения мощностей поглощенной дозы облучения в воде и гексане, определены на основе их электронных плотностей и дозиметрических систем. При мощности поглощенной дозы облучения в дозиметрических системах значения мощностей доз облучения в отдельных компонентах приведено в работе [2].

Ампулы вскрывали в специальной ячейке, откуда продукты радиолитического разложения поступали в колонку хроматографа. Анализ H_2 , CO , O_2 проведен на хроматографе “Agilent-7890”. Использовали дистиллированную воду, n -гексан, производство “Made in EC”, марки “UN11208” с чистотой 99.0%. Чистоту n -гексана проверяли хроматографическим методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучена кинетика накопления H_2 при гетерогенном радиолитическом разложении $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и смеси $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ при $T = 300\text{ K}$. На основе кинетических кривых накопления H_2 , приведенных на рис. 1, определены значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода. Радиационно-химический выход продуктов рассчитан двумя способами. Для сравнения полученных данных с таковыми для гомогенных систем и определения радиационно-каталитической активности $n\text{-ZrO}_2$ рассчитаны радиационно-химические выходы $G(\text{H}_2)$ с учетом энергии, поглощенной каждым из компонентов и всей системой. Сравнение значений $G_{\text{алс}}(\text{H}_2) = 31.5\text{ молек./100 эВ}$ при гетерогенном радиолитическом разложении $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ со значением $G(\text{H}_2) = 5.5\text{ молек./100 эВ}$ при гомогенном радиолитическом разложении $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ в идентичных условиях свидетельствуют о том, что $n\text{-ZrO}_2$ обладает радиационно-каталитической активностью в процессе разложения $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$.

Энергетическая эффективность преобразования энергии ионизирующего излучения в энергию молекулярного водорода, охарактеризована с помощью $G_{\text{общ}}(\text{H}_2)$ и поэтому в дальнейшем обсуждении, использованы значения этой величины. На рис. 2 приведена зависимость $G_{\text{общ}}(\text{H}_2)$ от весового содержания $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ в смеси $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ при $T = 300\text{--}673\text{ K}$. Как видно увеличение температуры от 300 до $T = 673\text{ K}$ по-разному влияет на выход молекулярного водорода при гетерогенном радиолитическом разложении различных систем. Эффект температуры растет с увеличением содержания $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ в смеси. На основе температурной зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода определены значения энергии активации для радиационно-каталитического разложения H_2O , $n\text{-C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ и $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, которые равны $E_1 = 43.9$, $E_2 = 4.52$ и $E_3 = 4.24\text{ кДж/моль}$ соответственно.

С целью выявления механизма радиационно-каталитического превращения в системах $n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $\text{ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ изучена кинетика накопления газообразных углеводородов. Значения радиационно-химических выходов углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$, приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, суммарный выход углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ при гетерогенном радиолитическом разложении $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии ZrO_2 при 473 K составляет соответственно 6.0 и 4.0 молек./100 эВ. Наличие воды вызывает уменьшение выхода углеводородных продуктов при гетерогенном радиолитическом разложении $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$. При радиационно-каталитических процессах для переноса энергии от катализатора к веществу, подвергающемуся радиолитическому разложению, необходимо наличие сильной

Таблица 1. Радиационно-химические выходы газообразных углеводородов (молек./100 эВ) при радиационно-каталитическом превращении в системах $n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ при $T = 473$ К

Система	молек./100 эВ				$\sum_i G_i$
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	суммарный выход C_4	
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$	1.3	1.0	1.1	0.58	3.98
$n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	1.1	1.5	3.0	0.39	5.99

адсорбционной связи с поверхностью. На поверхности $n\text{-ZrO}_2$ адсорбционная связь полярной молекулы H_2O с поверхностью сильнее, чем у насыщенных углеводородов [2]. Поэтому, при гетерогенном радиолитическом разложении в системе $n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$, преобладает перенос энергии к молекулам воды. Выход первичных неравновесных носителей зарядов в оксидных диэлектриках определен экспериментально методом ЭПР [9].

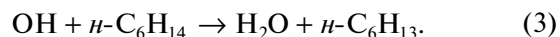
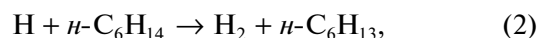
Определены энергетические выходы неравновесных носителей (н.н.) зарядов и возбужденных состояний в $n\text{-ZrO}_2$, которые равны $G(\text{н.н.}) = 4.5\text{--}4.6$ частицы/100 эВ и $G(e_x) = 2.8\text{--}3.0$ частицы/100 эВ. Как видно, суммарно начальные выходы частиц, которые участвуют в переносе энергии в системе $n\text{-ZrO}_2 + n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$, равны $\Sigma G(S^*) = 7\text{--}8$ частицы/100 эВ.

Если учесть, что образование промежуточных продуктов гетерогенного радиолитического разложения происходит по процессам, то выход первичных продуктов (п.п.) радиолитического разложения будет составлять $G(\text{п.п.}) = 1/2G(\text{н.н.})$.

При гетерогенном радиолитическом разложении чистой воды обратные рекомбинационные процессы первичных продуктов радиолитического разложения $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ преоблада-

ют процессами образования H_2 по $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$. Поэтому, выход водорода при $T = 673$ К составляет $G(\text{H}_2) = 1.9\text{--}2.1$ молекул/100 эВ. При полной трансформации промежуточных атомов водорода, образовавшихся при радиационно-каталитическом разложении H_2O и $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, в молекулы H_2 , выход водорода достигает $G(\text{H}_2) = 4.2\text{--}4.6$ молекул/100 эВ.

Наблюдаемые выходы молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении смеси $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ при большом содержании C_6H_{14} превышают эти значения. Это свидетельствует о том, что в углеводородсодержащих смесях происходят вторичные процессы трансформации первичных продуктов радиолитического разложения в молекулярный водород:



Процессы (1)–(3) требуют определенной энергии активации ($E_{\text{акт}}$), которая для (2) меньше, чем для (1) [15]. Поэтому с увеличением содержания $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и температуры процесса в смеси выход водорода растет. Наблюдаемый выход молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ при $T = 673$ К и содержании $\text{C}_{\text{гексана}} > 50$ мас. % составляет $G(\text{H}_2) > 21.6$ молек./100 эВ, а в случае чистого гексана $G(\text{H}_2) = 37.4$ молек./100 эВ.

Такие значения свидетельствуют о том, что в указанных условиях имеет место цепной режим трансформации первичных продуктов разложения $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ и $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ в молекулярный водород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолитическое разложение газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
2. Гарибов А.А., Агаев Т.Н. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 5. С. 334.
3. Гарибов А.А., Агаев Т.Н. и др. // Азербайджанский хим. журн. 2004. № 4. С. 35.
4. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 312 с.

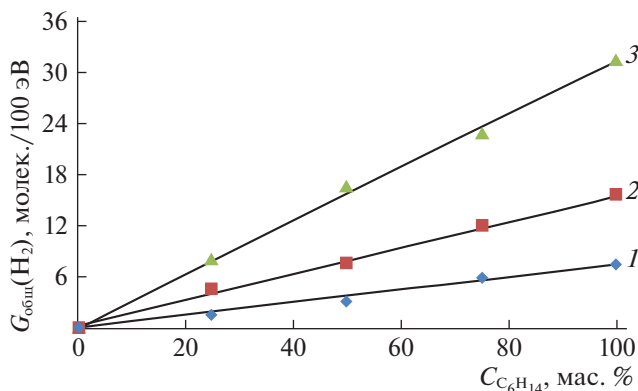


Рис. 2. Зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении системы $n\text{-C}_6\text{H}_{14}\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии $n\text{-ZrO}_2$ от содержания гексана в смеси при различных температурах, $D = 0.12$ Гр/с; $T = 300$ (1), 473 (2), 673 К (3).

5. *Пшежецкий С.Я.* Механизм радиационно-химической реакции. М.: Химия, 1968. 368 с.
6. *Вишнецкая М.В.* // Соросовский образовательный журн. 2001. Вып. 7. № 3. С. 33.
7. *Иманова Г.Т.* Закономерности радиационно-гетерогенных процессов в наноразмерной системе ZrO_2+H_2O / Автореферат, дис. на соис. уч. степ. док. филос. по физике. Баку, 2018. С. 25.
8. *Гарибов А.А., Агаев Т.Н. и др.* // Тез. докл. IV Всесоюзного совещания “Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы”, Кемерово, 1986. С. 21.
9. *Пшежецкий С.Я.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
10. *Gyorgy I., Ishtvan D., Magda R., Laszlyo V.* Radiation Chemistry of Hydrocarbons. М.: Science, 1986.
11. *Gyorgy I., Szaner G.* // J. Phys. Chem. 1982. Bd. 132. № 2. P. 241–245.
12. *Uanye Y., Geimann T.* Hydrocarbons Aspects of radiolysis. М.: Mir. 1971. 264 p.
13. *Svollow A.* Radiation chemistry of organic compounds. М.: Foreign Literature, 1963. 408 p.
14. *Foldiak G.* Radiation Chemistry of hydrocarbons. Budapest, akad. Kiado, 1981. 476 p.
15. *Дзантиев Б.Г., Ермаков А.Н.* // ХВЭ. 1982. № 4. С. 373.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.47:544.43:544.18:544.17:544.15

ТВЕРДОФАЗНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН
ВОДОРОДА НА ДЕЙТЕРИЙ В МЕКСИДОЛЕ

© 2021 г. А. К. Дадаян^{a,*}, Ю. А. Борисов^b, Ю. А. Золотарев^a, Э. В. Бочаров^c,
И. Ю. Нагаев^a, Н. Ф. Мясоедов^a

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

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

^c Российская академия наук, Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова,
Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 11.04.2020 г.

После доработки 03.05.2020 г.

Принята к публикации 15.05.2020 г.

Реакция спилловер-водорода (СВ) с мексидолом при высокотемпературном твердофазном каталитическом изотопном обмене (ВТКИО) изучена экспериментально и с помощью расчетов DFT B3LYP и MP2. В образцах меченного дейтерием мексидола, полученных реакцией ВТКИО при температуре 50–120°C, с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектроскопии определены распределение изотопа и энергия активации реакции. Установлено, что рассчитанная с помощью DFT энергия активации реакции переноса водорода на заряженном кластере оксида алюминия $\text{HN}^+(\text{—Al—O—})_3(\text{OH})_6$ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Предложен механизм реакции ВТКИО, основанный на одноцентровом синхронном обмене водорода между адсорбированным соединением и заряженными кислотными центрами бренстедовского типа, образовавшимися на поверхности носителя под действием спилловера водорода.

Ключевые слова: твердофазная каталитическая реакция, механизм реакции, спилловер водорода, квантовая химия, ЯМР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453721020096

В гетерогенном катализе спилловером называют транспорт активных частиц, сорбированных или образованных на одной фазе, на другую фазу, которая в данных условиях не сорбирует или не образует этих частиц. Активированный водород, транспортируемый с платиновых металлов на неорганический носитель, получил название спилловер водорода (СВ) [1]. В данной работе исследован механизм реакции между СВ и мексидолом (2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина сукцинат) — мультитаргетным фармакологическим препаратом с антигипоксантами, антиоксидантной, ангиолитической и ноотропной активностью.

Несмотря на то, что процессы, протекающие с участием СВ, известны в течение многих лет, до настоящего времени нет общепринятого мнения о природе СВ. Согласно различным гипотезам, водород мигрирует либо в форме сольватированного протона, либо в виде протон-электронной пары, либо в виде атомарного водорода. Показано, что миграция СВ на полупроводниковый неорганический носитель сопровождается протонированием TiO_2 и переносом электрона в зону

проводимости [2–4]. С использованием DFT-расчетов спилловера водорода по поверхности невосстанавливаемого оксида металла было показано, что атомарный водород не может мигрировать в кристаллическую решетку, а также для атомов водорода невозможно объяснить наблюдаемую способность СВ гидрировать адсорбированные на носителе молекулы [5]. Известно, что под действием СВ селективность каталитической реакции изомеризации углеводов увеличивается до 95–99% [6]. Такое изменение селективности связано с тем, что эта реакция происходит с участием новых кислотных центров бренстедовского типа (КБЦ), образовавшихся под действием СВ [7, 8].

В пользу того, что СВ переносится на неорганический носитель в виде положительно заряженной частицы, свидетельствует образование отрицательного заряда на металле платиновой группы [9, 10]. Предполагается, что перемещение протона по поверхности, содержащей связанную воду и гидроксильные группы, может происходить по эстафетному механизму [11]. На образующиеся при этом КБЦ могут происходить реакции

гидроизомеризации, гидрокрекинга и изотопного обмена. Экспериментально было показано, что реакция высокотемпературного твердофазного каталитического изотопного обмена (ВТКИО) происходит на каталитических центрах неорганического носителя, образовавшихся под действием СВ [12]. Установлено, что в отличие от жидкофазных реакций, реакция ВТКИО характеризуется чрезвычайно низкими кинетическими изотопными эффектами [13]. Реакция ВТКИО водорода органических соединений на дейтерий и тритий происходит без рацемизации асимметрических углеродных атомов, что позволяет ее использовать для синтеза высоко меченных тритием физиологически активных соединений [14].

Уже давно каталитические процессы с участием СВ прочно вошли в промышленное использование, однако механизм реакций, происходящих на образующихся при этом сильных кислотных центрах, все еще недостаточно изучен. Цель данной работы – экспериментальное и квантово-химическое исследование реакции каталитического изотопного обмена водорода, происходящей между СВ и нанесенным на окид алюминия мексидолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез меченного дейтерием мексидола проводили реакцией ВТКИО с дейтерием в твердой смеси, образованной нанесенным на оксид алюминия мексидолом и высокодисперсным катализатором 5% Pd на BaSO₄ (Fluka). Твердую реакционную смесь готовили согласно описанию, приведенному для синтеза меченного изотопами водорода Gly [14]. Для этого раствор 1.0 мг мексидола в 0.5 мл воды смешивали с 20 мг оксида алюминия, замораживали и удаляли воду лиофильной сушкой. Оксид алюминия с нанесенным мексидолом смешивали с катализатором 10 мг 5% Pd/BaSO₄ (Fluka). В ампулу объемом 10 мл помещали твердую реакционную смесь, вакуумировали, охлаждали до 0°C и заполняли дейтерием до давления 30 кПа и проводили реакцию изотопного обмена в условиях, приведенных в табл. 1 при температуре 50–120°C. Ампулу охлаждали, вакуумировали и продували водородом. Мексидол десорбировали 50%-м водным этанолом. Меченый мексидол еще дважды растворяли в 50%-м водном этаноле и упаривали досуха для удаления лабильного дейтерия. Очистку образцов меченного дейтерием мексидола проводили с помощью ВЭЖХ на колонке Кромасил 8 × 150 в градиенте концентрации водного раствора метанола 15–40%, в присутствии 0.1% гептафтормасляной кислоты (HFBA), с использованием двухлучевой УФ-детекции на 220 и 254 нм. Хроматографические параметры удерживания и отношение экстинкции для меченного дейтерием и исходного немеченого мексидола полностью совпадали. Очищенные

с помощью ВЭЖХ образцы меченного дейтерием мексидола упаривали под уменьшенным давлением, растворяли в дистиллированной воде и лиофильно высушивали при –50°C.

Масс-спектрометрия. Анализ меченного дейтерием [²H]мексидола провели с помощью масс-спектрометра LCQ Advantage MAX (Thermo Electron). Расчетная величина M_w для легкого моноизотопного мексидола равна 137. Анализируемый образец меченного дейтерием [²H]мексидола разбавлялся раствором, состоящим из смеси метанол–уксусная кислота (100 : 0.1) до концентрации 10 мкг/мл. Измерение спектров пептидов производили в режиме положительных ионов в диапазоне m/z от 50 до 200.

Спектроскопия ЯМР. Положение изотопной метки и степень замещения водорода C–H связей на дейтерий в меченном дейтерием [²H]мексидоле определяли на основе ¹H-ЯМР-спектров, накопленных при 20°C с помощью сравнения интенсивности пиков в одно- и двумерных ¹H-ЯМР-спектрах (¹H/¹H-TOCSY с временем задержки 60 мс). ¹H-ЯМР-спектры получали с использованием ЯМР-спектрометра AVANCE 700 МГц.

Квантово-химические расчеты изученных систем проводили методом функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G* с полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний. Рассчитаны геометрические параметры соединений, электронные характеристики, распределение электронной плотности, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний. Оптимизацию геометрического строения молекул и расчет частот нормальных колебаний проводили при использовании атомных базисов 6-31G*. Все расчеты с полной оптимизацией геометрии молекул и расчеты частот нормальных колебаний проводили по программе GAUSSIAN-09 [15] под операционной системой LINUX. DFT B3LYP представляет собой сочетание метода Хартри–Фока и теории функционала плотности с применением градиентно-скорректированного функционального ряда Бекке с тремя параметрами (B3) [16, 17] и корреляционного функционального ряда Ли–Янга (LYP) [18]. Для каждой молекулы было оптимизировано геометрическое расположение атомов с использованием аналитических методов расчета. Путем расчета частот нормальных колебаний с использованием вторых производных было подтверждено, что точки стационарности, определенные при оптимизации геометрии, являются минимумами энергии. Выполнены расчеты фрагментов потенциальной поверхности реакций. Переходные состояния реакций рассчитывались методами синхронного транзита QST2 и QST3 [19, 20]. Для установления соответствия полученных переход-

Таблица 1. Высокотемпературный твердофазный каталитический изотопный обмен водорода на дейтерий в мексидоле

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	H(7)	H(8)	H(12), H(13), H(14)	H(16), H(17)	H(19), H(20), H(21)
Включение дейтерия на одну C–H-связь						
50	5	0.41	0.14	0.30	0.12	0.00
65	5	0.56	0.17	0.48	0.20	0.00
65	10	0.80	0.27	0.79	0.35	0.00
80	5	0.81	0.30	0.80	0.47	0.00
90	5	0.80	0.37	0.80	0.64	0.00
105	5	0.81	0.49	0.81	0.81	0.00
120	4	0.80	0.50	0.81	0.81	0.05
Каталитический центр (расчет)		Энергия активации, ккал/моль				
Эксперимент			9.1		13.0	
1. $\text{HAl}(\text{OH})_4$ (DFT B3LYP/6-311G*)		22.58	24.29	31.04	31.16	32.72
2. $\text{HAl}(\text{OH})_4$ (MP2 B3LYP/6-311+G*)		29.02	28.07	33.07	31.94	38.26
3. $\text{NH}^+\text{Al}(\text{OH})_4$ (MP2 B3LYP/6-311+G*)		11.00	12.81	18.90	19.84	30.29
4. $\text{NH}^+[-\text{Al}-\text{O}-]_3[\text{OH}]_6$ (DFT B3LYP/6-311+G*)		–	10.78	–	11.53	–
5. $\text{H}[-\text{Al}-\text{O}-]_3[\text{OH}]_6$ (DFT B3LYP/6-311+G*)			21.97			

ных состояний предполагаемой реакции использован метод IRC [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью расчетов теории функционала энергии от электронной плотности (DFT) получены данные о строении мексидола (рис. 1). На рисунке показаны длины связей и положение водородных атомов, для которых рассмотрено участие в реакции твердофазного изотопного обмена со СВ и для которых были выполнены квантово-химические расчеты строения переходных состо-

яний реакции обмена водорода и рассчитаны энергии активации.

Реакцию ВТКИО с мексидолом исследовали в интервале температур 50–120°C. На рис. 2 приведен масс-спектр меченного дейтерием [D]мексидола, полученного реакцией ВТКИО при 80°C в течение 5 мин. Для моноизотопного иона мексидола отношение $m/z = 138$. Среднее содержание дейтерия в [D]мексидоле по данным масс-спектроскопии составляет 4.50 атомов дейтерия на молекулу [D]мексидола. В этом образце доля молекул содержащих от 3 до 6 атомов дейтерия составляет 88%. Содержание немеченных молекул в этом [D]мексидоле составляет менее 2%.

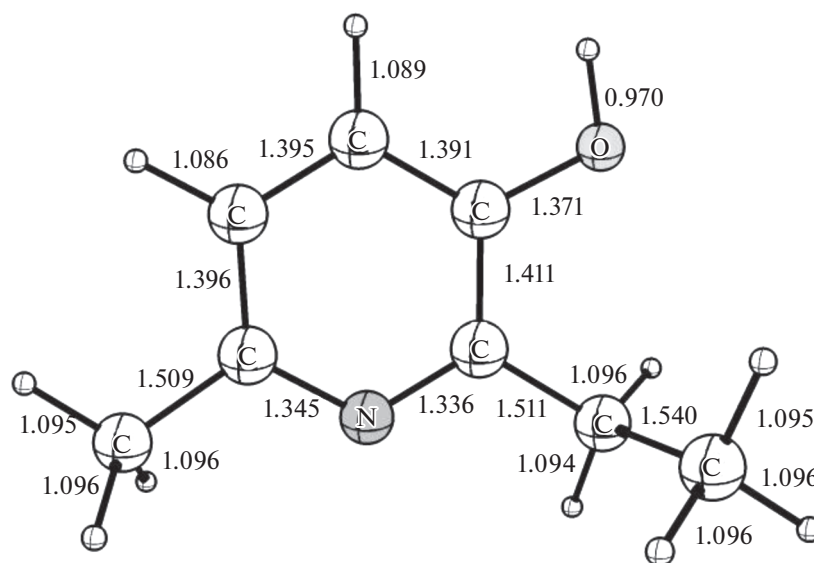


Рис. 1. Геометрическое строение мексидола (DFT B3LYP/6-31G*).

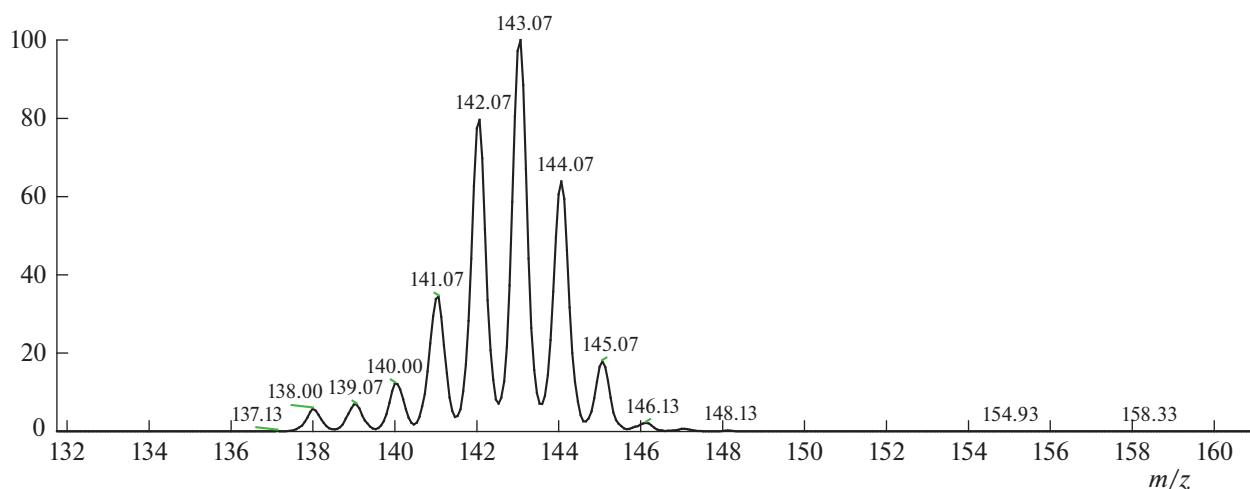


Рис. 2. Масс-спектр [D]мексидола, полученного реакцией ВТКИО при 80°C, 5 мин; (моноизотопный ион $m/z = 138$).

Анализ региоселективности реакции ВТКИО между мексидолом и СВ был выполнен с помощью ЯМР-спектроскопии (рис. 3). На этом рисунке показаны ^1H -ЯМР-спектры исходного, легкого [H]мексидола и тяжелого [D]мексидола, который был получен реакцией ВТКИО при 80°C в течение 5 мин. Среднее содержание дейтерия в этом образце [D]мексидола составляет по данным ЯМР 4.45 атомов дейтерия на молекулу. Приводятся данные о распределении дейтерия по C–H-положениям молекулы (табл. 1).

Из температурной зависимости скорости замещения водорода на дейтерий в ароматической и алифатической части молекулы мексидола была рассчитана энергия активации реакции ВТКИО. Экспериментальные значения $E_{\text{акт}}$ реакции ВТКИО составляют 9.1 для ароматического Н(8) и 13.0 ккал/моль для алифатических Н(16, 17) атомов соответственно (табл. 1). На основе DFT-расчетов рассмотрен механизм реакции изотопного обмена между мексидолом и модельными кислотными центрами, $\text{HAl}(\text{OH})_4$, $\text{HN}^+\text{Al}(\text{OH})_4$, $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ и $\text{HN}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$. Найдены структуры переходных состояний и рассчитаны значения энергии активации для реакции обмена водорода между модельными кислотными центрами и водородными атомами в молекуле мексидола (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденные величины энергии активации реакции ВТКИО для алифатических Н(16, 17) в мексидоле близки к экспериментальным значениям $E_{\text{акт}}$ для реакции изотопного обмена в глицине и аминок-изомаляной кислоте, которые составляют 15.3 и 13.6 ккал/моль соответственно [13]. Для глицинового фрагмента циклопролилглицина было найдено, что $E_{\text{акт}}$ реакции обмена

водорода на дейтерий в реакции ВТКИО составляет 14.5 ккал/моль [22].

Ранее при рассмотрении реакции ВТКИО в качестве модели кислотного каталитического центра, образующегося под действием СВ, были рассмотрены кислотные каталитические центры H_3O^+ и HAlCl_4 [13, 22]. Квантово-химические расчеты $E_{\text{акт}}$ реакции изотопного обмена водорода на этих кислотных центрах соответствуют экспериментальным данным, полученным для реакции ВТКИО. Результаты DFT-расчетов на кислотном каталитическом центре HAlCl_4 , полученные для реакции обмена водорода в циклопролилглицине, хорошо согласуются с экспериментальными данными по стереоселективности и региоселективности реакции ВТКИО водорода на дейтерий в нанесенном на оксид алюминия циклопролилглицине [22]. С целью дальнейшего уточнения механизма реакции ВТКИО со СВ, в этом сообщении исследуется реакция обмена водорода на модельных каталитических центрах, представленных кластерами оксида алюминия строения $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ и $\text{HN}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ [23]. Для этого были проведены экспериментальные исследования реакции ВТКИО в нанесенном на оксид алюминия мексидоле и для реакции обмена водорода выполнены расчеты MP2 и расчеты с использованием метода функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G* с полной оптимизацией энергии и расчетом частот нормальных колебаний.

В результате DFT-расчетов реакции обмена водорода между мексидолом и модельными кислотными каталитическими центрами $\text{HAl}(\text{OH})_4$, $\text{HN}^+\text{Al}(\text{OH})_4$, $\text{H}(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ и $\text{HN}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$ были найдены структуры переходных состояний и рассчитаны значения энергии реакции (табл. 1). Из приведенных в табл. 1 данных следу-

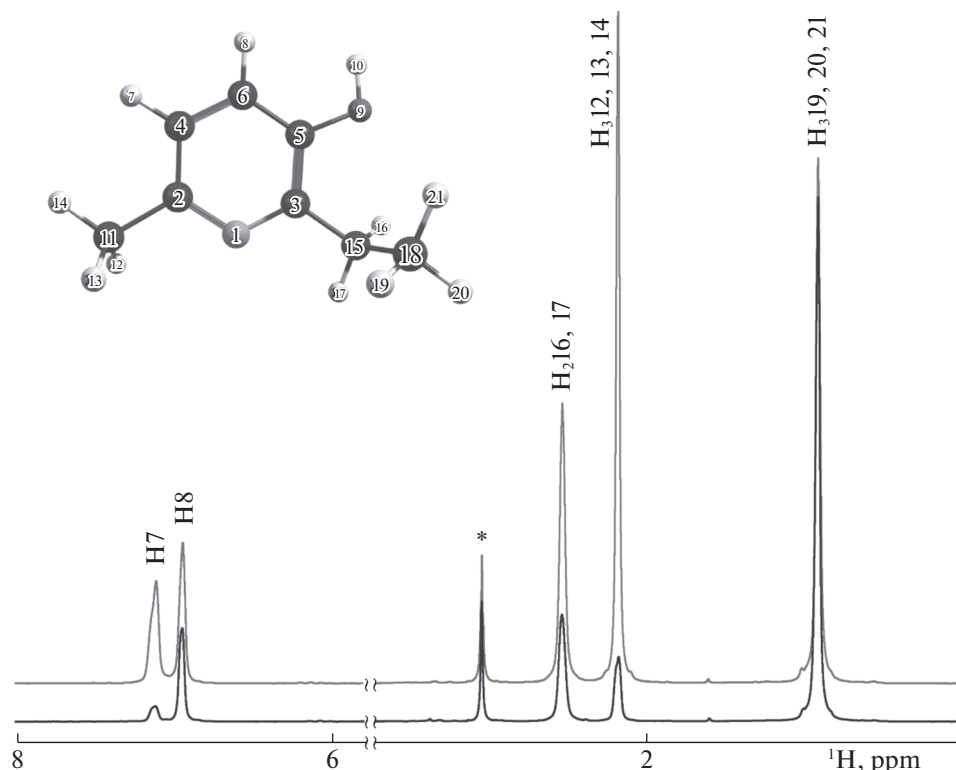


Рис. 3. ^1H -ЯМР-спектры [D]мексидола: сверху – исходный, легкий [H]мексидол; снизу – тяжелый [D]мексидол, (80°C , 5 мин). Над пиками приведено отнесение ^1H -резонансов мексидола.

ет, что для незаряженных модельных каталитических центров расчетная величина E_{act} значительно превосходит экспериментально найденную, а наличие положительного заряда на модельном каталитическом центре приводит к резкому снижению величины E_{act} до уровня величин, найденных экспериментально. Результаты DFT B3LYP/6-31G*-расчетов E_{act} реакции обмена водорода между кислотными центрами и водородными атомами молекулы мексидола приведены в табл. 1. На рис. 4 показано строение модельного положительно заряженного каталитического центра $\text{NH}^+(\text{--Al--O--})_3(\text{OH})_6$, который образовался после присоединения протона к каталитическому центру $\text{H}(\text{--Al--O--})_3(\text{OH})_6$.

Для каталитического центра $\text{NH}^+(\text{--Al--O--})_3(\text{OH})_6$ были выполнены квантово-химические расчеты реакции обмена водорода между органическим соединением и каталитическим центром. На рис. 5 показано строение переходного состояния реакции обмена водорода между заряженным каталитическим центром $\text{NH}^+(\text{--Al--O--})_3(\text{OH})_6$ и мексидолом. Согласно выполненным DFT-расчетам, энергия активации переноса водорода между ароматическим атомом Н(8) и заряженным каталитическим центром составляет 10.78 ккал/моль. Аналогичный расчет энергии активации был выполнен для алифатических во-

дородных атомов в положении Н(16). Энергия активации переноса водорода, с помощью DFT-расчета составляет 11.53 ккал/моль. Полученная с помощью DFT-расчета энергия активации для реакции между водородом в Н(8) и Н(16) положениях молекулы

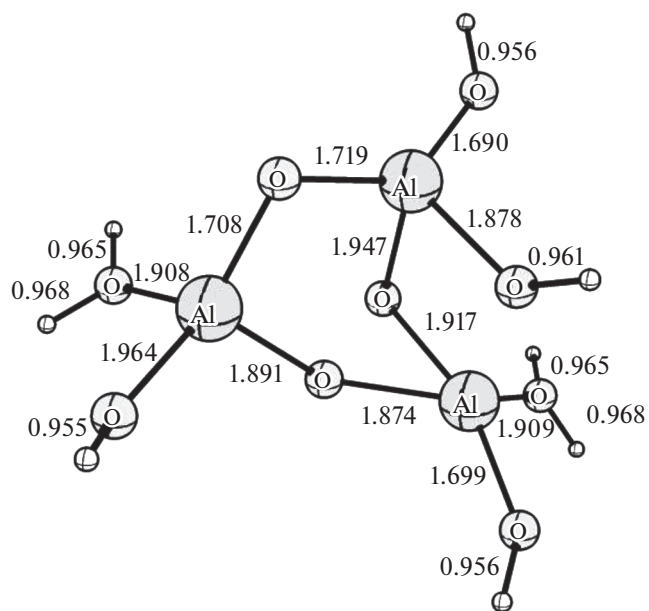


Рис. 4. Строение заряженного модельного каталитического центра $\text{NH}^+(\text{--Al--O--})_3(\text{OH})_6$.

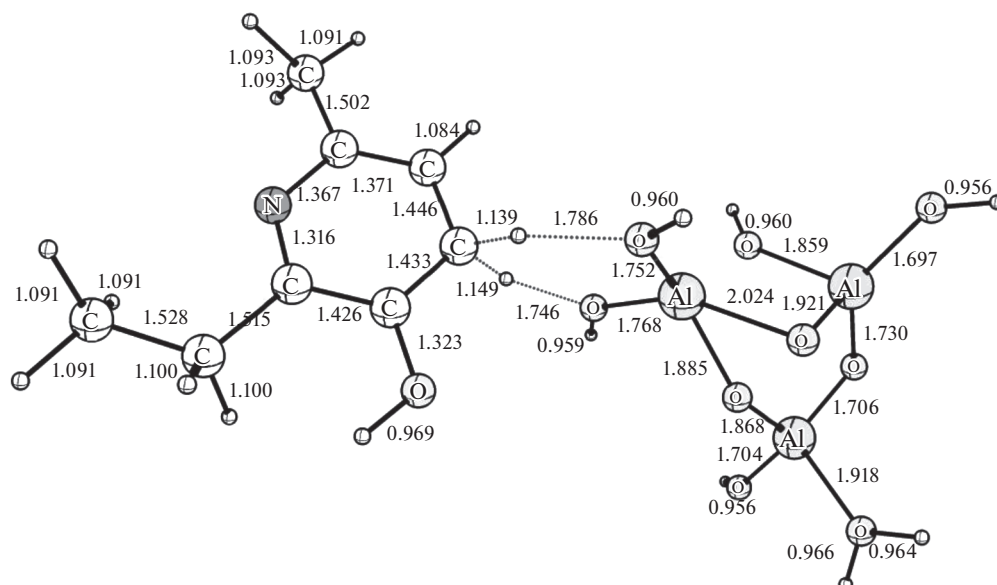


Рис. 5. Переходное состояние реакции обмена водорода между Н(8) мексидола и кластером окиси алюминия $\text{NH}^+[-\text{Al}-\text{O}-]_3[\text{OH}]_6$, несущим положительный заряд.

мексидола и модельным заряженным каталитическим центром $\text{NH}^+(-\text{Al}-\text{O}-)_3(\text{OH})_6$, хорошо согласуется с найденной в эксперименте E_{act} реакции ВТКИО водорода на дейтерий (табл. 1). На основе экспериментальных данных реакции твердофазного изотопного обмена водорода в мексидоле на дейтерий и полученных с помощью DFT-расчета для реакции обмена водорода на каталитических центрах оксида алюминия, был сделан вывод о механизме реакции ВТКИО. Таким образом, механизм реакции ВТКИО может быть представлен как одноцентровый синхронный обмен водорода между адсорбированным соединением и заряженными кислотными каталитическими центрами бренстедовского типа, образовавшимися на поверхности носителя под действием СВ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Conner W.C., Falconer J.L.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 759.
2. *Panayotov D.A., Burrows S.P., Yates J.T., Morris J.R.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 22400.
3. *Parambath V.B., Nagar R., Sethupathi K., Ramaprabhu S.* // Ibid. 2011. V. 115. P. 15679.
4. *Conradie J., Gracia J., Niemantsverdriet J.W.* // Ibid. 012. V. 116. P. 25362.
5. *Prins R., Palfi V.K., Reiher M.* // Ibid. 2012. V. 116. P. 14274.
6. *Yang M., Nakamura I., Fujimoto K.* // J. Applied Catal., General. 1996. V. 144. P. 221.
7. *Stumbo A.M., Grande P., Delmon B.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1997. V. 112. P. 211.
8. *Roessner F., Roland U., Braunschweig T.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. P. 1536.
9. *Gutsze A., Roland U., Karger H.G.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 112. P. 417.
10. *Holmberg M., Lundström I.* // J. Appl. Surf. Sci. 1996. V. 93. P. 67.
11. *Ярославцев А.Б.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 449.
12. *Zolotarev Yu.A., Dorokhova E.M., Nezavibatko V.N. et al.* // Amino Acids. 1995. V. 8. P. 353.
13. *Zolotarev Yu.A., Dadayan A.K., Borisov Yu.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 33. P. 16878.
14. *Zolotarev Yu.A., Dadayan A.K., Borisov Yu.A., Kozik V.S.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 5425.
15. Gaussian 09W, Version 7.0, Copyright 1995-09 Gaussian, Inc.
16. *Parr R.G., Yang Y.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: Oxford Univ. Press, 1989.
17. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. P. 3098.
18. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785.
19. *Gonzalez C., Schlegel H.B.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 14. P. 5523.
20. *Schlegel H.B., Robb M.A.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93. № 1. P. 43.
21. *Schlegel H.B.* Geometry Optimization on Potential Energy Surfaces, in Modern Electronic Structure Theory / Ed. by D.R. Yarkony. Singapore: World scientific Publishing, 1995.
22. *Дадаян А.К., Борисов Ю.А., Бочаров Э.В. и др.* // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 3. С. 307.
23. *Чукин Г.Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО “Принта”, 2010. 288 с.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ НОВОГО ЗАМЕЩЕННОГО 1,2,3-ТРИАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ ПРОИЗВОДНОГО 6-МЕТИЛУРАЦИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. А. А. Ахияров^a, Л. М. Губайдуллина^b, Л. Ф. Сайфина^b, В. Э. Семенов^b, Л. А. Рамазанова^c, А. Н. Любов^a, И. С. Файзрахманов^c, И. Е. Алехина^c, С. П. Иванов^{a,*}

^a Российская академия наук, Уфимский федеральный исследовательский центр, Уфимский институт химии, Уфа, Россия

^b Российская академия наук, Казанский научный центр, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, г. Казань, Россия

^c Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

*e-mail: ivanov_sp@anrb.ru

Поступила в редакцию 09.04.2020 г.

После доработки 09.04.2020 г.

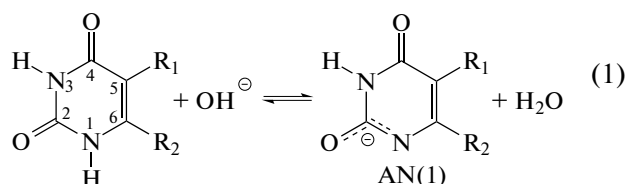
Принята к публикации 26.05.2020 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы и термодинамические характеристики кислотно-основного равновесия синтезированного впервые производного 6-метилурацила, несущего при С(5) урацилового кольца 1,2,3-триазольный цикл – 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила (**1**) и его модельного соединения – 5,6-диметилурацила в водных растворах. Показано, что 1,2,3-триазольный цикл существенно не влияет на кислотно-основные свойства урацилового фрагмента в составе соединения **1**. Предположены места депротонирования соединения **1** в водных щелочных растворах и растворах в ДМСО. Структура соединения **1** доказана методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементного анализа.

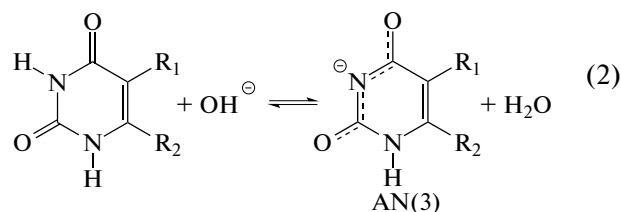
Ключевые слова: 6-метилурацил, 1,2,3-триазолы, 5,6-диметилурацил, кислотно-основное равновесие, рК
DOI: 10.31857/S0044453721020035

Известно, что в щелочных водных растворах производные урацила выступают как слабые двухосновные кислоты [1]. В зависимости от природы заместителей в положениях 5 и 6 пиримидинового кольца, диссоциация может происходить как от азота N(1), так и N(3) [2].

Диссоциацию по первой ступени можно представить следующими равновесиями:



если отрывается протон от N(1) или



при диссоциации по N(3) положению.

Термодинамической характеристикой равновесий (1) и (2) является константа диссоциации pK_{a1} . Для 5- и 6-замещенных производных урацила величины pK_{a1} в водных растворах при 298 К составляют от 5.3 у 5-нитроурацила [3] до 9.8 у тимина [4]. Наиболее распространенными экспериментальными методами определения pK_a производных урацила в растворах являются спектрофотометрия (СФ) и потенциометрическое титрование (ПТ). В последние десятилетия также эффективно применяются квантово-химические методы расчета pK_a [1, 2].

Часто в щелочных водных растворах диссоциация наблюдается одновременно как от азота N(1), так и N(3). Например, для 5-галогенурацилов методами ЯМР-спектроскопии было показано, что в щелочной водной среде одновременно существуют анионы с отрывом протона от N1 (AN(1)) и N3 (AN(3)) [5, 6]. Мольное соотношение AN(1) : AN(3) в водных щелочных растворах составляет 0.35 : 0.65 для 5-фторурацила [5] и

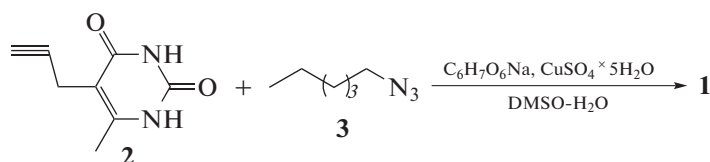


Схема 1.

0.72 : 0.28 для 5-бромурацила [6]. При этом в щелочных диметилсульфоксидных растворах существует только форма AN(1) для всех исследованных 5-галогенурацилов [5, 6].

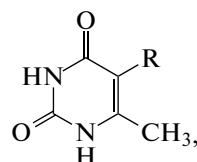
1,2,3-Триазольный цикл обладает высокой химической устойчивостью (инертность к окислению, восстановлению, гидролизу), ароматическим характером, высоким дипольным моментом, способностью выступать в качестве акцептора при образовании водородных связей [7]. В свою очередь урациловый цикл способен выступать и как донор, и как акцептор при образовании водородных связей, участвовать в π - π -контактах. Ковалентное связывание урацилового и 1,2,3-триазольного циклов в единую структуру, и в частности, в соединение **1** представляется перспективным в плане создания нового мотива, несущего нуклеотидное основание, и который может быть использован в создании новых супрамолекулярных систем, а также новых комплексообразователей. Механизм комплексообразования зависит, в большинстве случаев, от кислотно-основных свойств исходных лигандов в используемых растворителях.

В данной работе синтезирован 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацил (**1**) и изучено его кислотно-основное равновесие в воде методами УФ- и ЯМР-спектроскопии и потенциометрического титрования, исследовано влияние триазольного заместителя на pK_a урацилового фрагмента с использованием модельных соединений – 6-MeU и 5,6-diMeU.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты ЯМР (1H , ^{13}C , δ , м.д., J , Гц) соединения (**1**) проводились на фурье-спектрометре AVANCE-500 (Bruker) с рабочей частотой 500.13 МГц (1H) и 125.77 МГц (^{13}C) при температуре 30°C, внешний стандарт тетраметилсилан. ИК-спектры соединений (ν_{max} , cm^{-1}) записаны в таблетке в KBr на фурье-спектрометре Vector 22 (Bruker) при стандартных условиях в диапазоне 4000–400 cm^{-1} при разрешении 4 cm^{-1} . Элементный анализ проводили на C, H, N-анализаторе EA3000 (EuroVector).

Производное урацила **1**:



где R = H – 6-метилурацил (6-MeU)

R = CH₃ – 5,6-диметилурацил (5,6-diMeU)

R = – 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацил (**1**),

синтезировали в условиях реакции диполярного 1,3-циклоприсоединения Хьюсгена–Мельдаля–Шарплесса (CuAAC) производного урацила **2** с диазидом **3** (схема 1). В условиях этой реакции специфично образуются 1,4-дизамещенные 1,2,3-триазолы [8–10]. Поскольку производное урацила **2** и целевой продукт **1** имеют весьма ограниченную растворимость, реакцию проводили в ДМСО.

(5-(1-Пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дион (1))
 К раствору 1 г (6.5 ммоль) 5-пропаргил-6-метилурацила (**2**) [11] в 30.0 мл ДМСО добавляли раствор 0.90 г (3.6 ммоль) *n*-пентилазида (**3**) [12], 0.24 г (1.20 ммоль) аскорбата натрия и 0.90 г (8.0 ммоль) пентагидрата сульфата меди в 3.0 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 16 ч. В раствор добавляли 30.0 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промыли водой, сушили на воздухе. Выход составил 1.41 г (78%). Порошок кремового цвета, т. пл. 223°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3044, 2952, 2862, 1703, 1679, 1652, 1454, 1416, 1324, 1219, 1049, 848, 798, 758, 536. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д. (J , Гц): 10.05, 10.81 оба с (по 1H, N_{yp}^1H , N_{yp}^3H), 7.77 с (1H, C_{tp}^5H), 4.26 т (2H, $2N_{tp}^1CH_2$, $^3J_{HH}$ 7.0), 3.61 с (2H, $2C_{tp}^4CH_2C_{yp}^5$), 2.13 с (3H, $C_{yp}^6CH_3$), 1.80–1.72 м (2H, CH_2), 1.37–1.04 м (4H, $2CH_2$), 0.84 т (3H, CH_3 , $^3J_{HH}$ 7.1). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 164.3, 150.8, 149.6, 145.7, 122.2, 106.8, 49.2, 29.2, 27.9, 21.4, 20.3, 16.2, 13.7. Спектр ЯМР ^{15}N

(ДМСО- d_6), δ , м.д.: 137.06, 155.30, 250.34, 359.82. Найдено, %: С 56.26; Н 6.93; N 25.36. $C_{13}H_{19}N_5O_2$. Вычислено, %: С 56.30; Н 6.91; N 25.25.

В работе использовались коммерчески доступные соединения без дополнительной очистки.

Величины pK_{a1} определяли по стандартной методике [13] методом потенциометрического титрования (ПТ) в одnogорлом термостатируемом реакторе объемом 25 мл с обратным холодильником при четырех температурах: 20, 25, 35 и 45°C. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ термостатом LOIP LT-205. Титрование проводили на рН-метре рН-150МИ с использованием комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10307. Калибровку электрода проводили с помощью стандартных буферных растворов. Для поддержания постоянной ионной силы в титруемом растворе использовали 0.1 М раствор KNO_3 . В качестве растворителя применяли свежеперегнанную бидистиллированную воду. Концентрацию свежеприготовленного раствора КОН устанавливали титрованием раствором 0.01 М HCl с индикатором фенолфталеином.

Также были определены величины pK_{a1} спектрофотометрическим методом (СФ) по методике [13]. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в диапазоне длин волн 200–350 нм. Раствором сравнения служила вода. Использовали кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. Для поддержания постоянного значения рН использовали буферную систему в диапазоне 5.8–9.2 (KH_2PO_4 – $Na_2B_4O_7$) и 9.2–11.0 ($Na_2B_4O_7$ – $NaOH$) в соответствующих соотношениях. Концентрация полученных растворов составляет 5.0×10^{-5} моль/л.

В связи с малой растворимостью **1** в воде, для потенциометрического титрования готовили его растворы с концентрацией 0.01 моль/л следующим образом: навеску соединения **1** массой 0.1454 г помещали в мерную колбу объемом 500 мл, добавляли 25 мл ацетонитрила, после полного растворения добавляли навеску KNO_3 массой 5.0539 г и доводили до метки дистиллированной водой. Доля ацетонитрила в полученном растворе составляла 5%. Растворы 6-MeU и 5,6-diMeU готовили аналогично растворением навесок соответствующих соединений в воде без добавления ацетонитрила.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью изучения влияния рН на кислотно-основное равновесие **1**, 6-MeU и 5,6-diMeU в растворах записывали УФ-спектры их водных растворов при различных рН (рис. 1).

Как видно из рис. 1 в УФ-спектрах всех трех соединений в кислой и нейтральной среде на-

блюдаются максимумы поглощения в близких областях и примерно одинаковой интенсивности: 260 нм ($\epsilon = 9980$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$) у 6-MeU, 268 нм ($\epsilon = 9702$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$) у 5,6-diMeU и 266 нм ($\epsilon = 8575$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$) у **1**, обусловленный поглощением сопряженной группы $-C_6=C_5-C_4=O$ урацильного фрагмента. При увеличении рН более 9.0 наблюдается батохромное смещение максимумов данных полос поглощения примерно на 17–20 нм. Аналогичные изменения в УФ-спектрах при увеличении рН водных растворов наблюдаются у урацила [14], тимины [15] и большинства других 5- и (или) 6-замещенных производных урацила [16]. Наличие триазольного кольца не влияет на спектр поглощения, о чем свидетельствуют спектры модельных соединений 6-MeU (рис. 1а) и 5,6-diMeU (рис. 1б) в водных растворах при различных рН. Такие изменения, по мнению [17], обусловлены смещением кислотно-основного равновесия в сторону образования анионной формы:



Методом потенциометрического титрования определены константы и термодинамические характеристики кислотно-основного равновесия (3) вещества **1**, а также 6-MeU и 5,6-diMeU в качестве соединений сравнения в водных растворах (табл. 1).

Значения pK_{a1} , полученные нами, хорошо согласуются с приведенными в литературных источниках значениями (9.68 [18] и 9.45 [19] при 25°C для 6-MeU) и 9.8 для 5,6-diMeU [20].

Также значения pK_{a1} были получены спектрофотометрическим методом. Как видно из результатов (табл. 1), значения pK_a , полученные спектрофотометрически при 25°C для 6-MeU и 5,6-diMeU, хорошо согласуются со значениями, полученными методом потенциометрического титрования. Различия, в значениях, полученных двумя методами для **1** можно объяснить наличием небольшого количества ацетонитрила в исходном растворе при потенциометрическом титровании при определении pK_a .

Присутствие в молекуле 6-метилурацила 1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-илного заместителя у пятого углеродного атома приводит к увеличению pK_a примерно на 0.5 единицы по сравнению с 6-метилурацилом, причем термодинамические характеристики кислотно-основного равновесия обоих веществ имеют близкие значения. Влияние 1,2,3-триазольного цикла на величину pK_{a1} не существенно, о чем свидетельствуют константы и термодинамические характеристики кислотно-основного равновесия 5,6-diMeU (табл. 1).

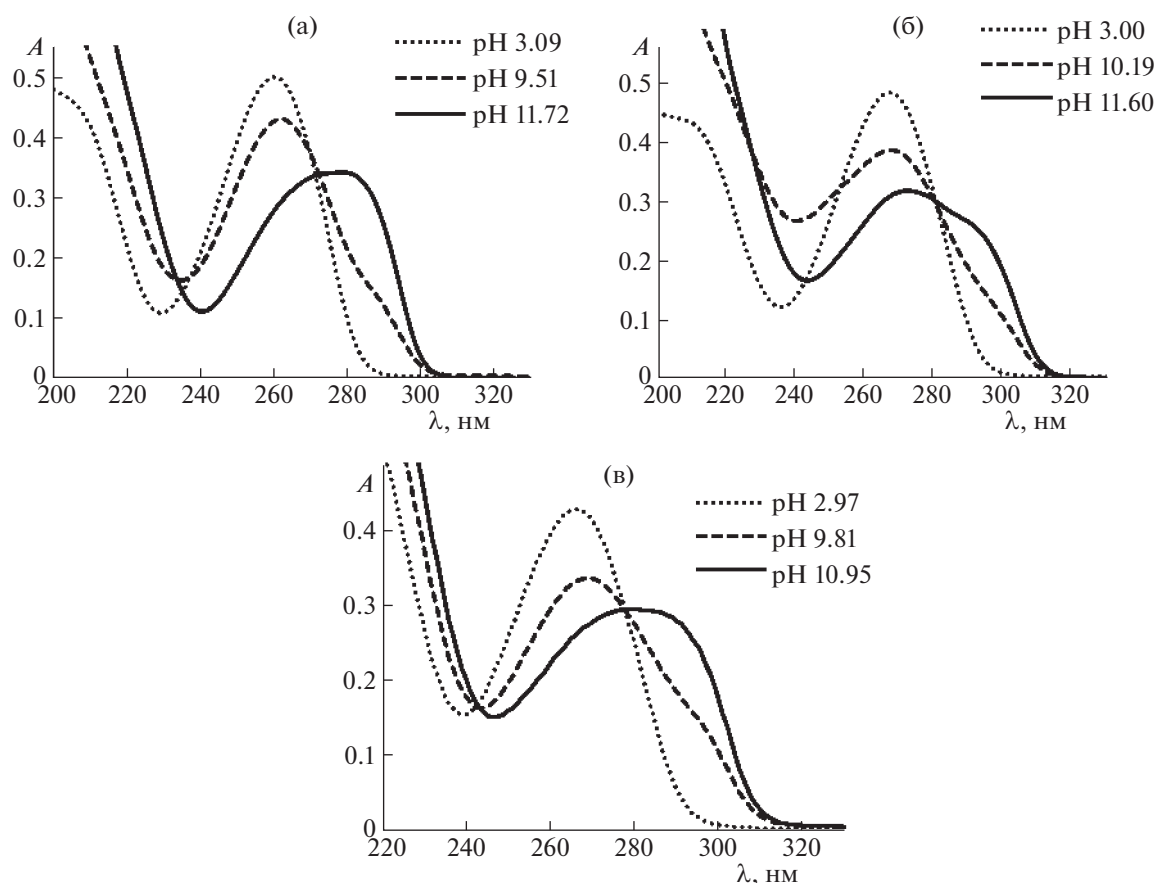


Рис. 1. УФ-спектры 6-метилурацила (а), 5,6-диметилурацила (б) и 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила (в) в водных растворах при различных рН.

С целью изучения структурных изменений **1** в щелочных растворах были записаны ЯМР-спектры **1** и образца **1** + КОН в диметилсульфидных и водно-диметилсульфидных растворах

(табл. 2). Отнесение сигналов произведено на основании корреляционных спектров.

При добавлении к раствору **1** гидроксида калия в мольном соотношении 1 : 1 в диметилсуль-

Таблица 1. Константы диссоциации и термодинамические характеристики кислотно-основного равновесия 6-MeU, 5,6-diMeU и **1** в водных растворах (0.1M KNO₃)

Соединение	T, °C	pK _{a1}		ΔG ²⁹⁸ , кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS ²⁹⁸ , Дж/(моль К)
		(ПТ)	(СФ)			
6-MeU	15	9.85 ± 0.04	9.53 ± 0.05	55.0 ± 0.2	13.3 ± 0.4	-140 ± 1
	25	9.65 ± 0.03				
	35	9.62 ± 0.03				
	45	9.61 ± 0.03				
5,6-diMeU	15	10.33 ± 0.04	10.28 ± 0.11	58.5 ± 0.2	11.6 ± 0.3	-158 ± 1
	25	10.26 ± 0.03				
	35	10.20 ± 0.04				
	45	10.13 ± 0.03				
1	15	10.14 ± 0.07	9.59 ± 0.10	57.5 ± 0.9	12.9 ± 0.4	-150 ± 2
	25	10.09 ± 0.07				
	35	9.98 ± 0.05				
	45	9.93 ± 0.05				

фоксидных растворах наблюдается существенное смещение сигналов углерода C(2), C(6), C(7) и N(1) (нумерацию атомов см. схему 2) в слабое поле относительно спектра исходного **1**. Смещение сигналов углеродов пентильного радикала практически не наблюдается. Подобные изменения в спектрах ЯМР наблюдаются в щелочных диметилсульфоксидных растворах 5-галогенурацилов и, вероятно, обусловлены образованием анионной формы AN(1) [5, 6]. В ЯМР-спектрах щелочных водно-диметилсульфоксидных растворов **1** наблюдается похожая картина, что и в диметилсульфоксидных. При этом, более выражено смещение в слабое поле сигналов атомов C(4), C(5) и N(1), что может свидетельствовать о содержании в щелочных водно-диметилсульфоксидных растворах **1** кроме основного AN(1), некоторого количества аниона AN(3). К сожалению, из-за плохой растворимости соединения **1** в воде, нам не удалось растворить в чистом D₂O достаточного количества **1** для записи ЯМР-спектров исходного соединения до добавления КОН.

Несмотря на это, полученные методом ЯМР-спектроскопии данные свидетельствуют, видимо, о преимущественном образовании анионной формы с отрывом протона от азота N(1) пиримидинового кольца в щелочных растворах **1** в воде и диметилсульфоксиде (схема 2).

Таким образом, синтезировано новое производное урацила, несущее при C(5) урацилового цикла 1,2,3-триазольный цикл, и доказана его структура различными физико-химическими методами. Определены константы и термодинамические характеристики кислотно-основного равновесия синтезированного соединения и модельного соединения — 5,6-diMeU в водных растворах. Показано, что 1,2,3-триазольный цикл существенно не влияет на кислотно-основные свойства урацильного фрагмента в составе целевого соединения.

Исходя из полученных результатов можно предположить координацию соединения **1** с *d*-металлами через азот N(1) урацильного фрагмента. При этом, наличие атомов азота в триазольном кольце, а также три ненасыщенных связи, пространственно близко расположенных относительно атома N(1) пиримидинового фрагмента, выделяют соединение **1** как перспективный лиганд при взаимодействии с ионами *d*- и *f*-металлов. Присутствие в данном соединении пентильной группы способствует увеличению его растворимости, по сравнению с другими урацилами и 1,2,3-триазолами, в менее полярных, чем вода и диметилсульфоксид, растворителях, что, без-

Таблица 2. Данные спектров ЯМР (м.д.) 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацила в диметилсульфоксидных и водно-диметилсульфоксидных растворах

Атом	DMCO- <i>d</i> ₆			DMCO- <i>d</i> ₆ + D ₂ O (1 : 1)	
	δ	δ	Δδ	δ	Δδ
	1	1 + КОН (1 : 1)		1 + КОН (1 : 1)	
C(2)	150.84	158.15	7.31	160.72	9.88
C(4)	164.25	166.48	2.23	171.13	6.88
C(5)	106.84	103.36	-3.48	108.48	1.64
C(6)	149.55	161.15	11.6	161.74	12.19
C(7)	16.15	20.71	4.56	21.45	5.3
C(8)	20.31	21.24	0.93	23.15	2.84
C(4')	145.69	147.46	1.77	149.31	3.62
C(5')	122.2	121.56	-0.64	125.1	2.9
C(1'')	49.24	48.99	-0.25	52.28	3.04
C(2'')	29.24	29.37	0.13	31.55	2.31
C(3'')	27.89	27.97	0.08	30.22	2.33
C(4'')	21.39	21.42	0.03	23.76	2.37
C(5'')	13.67	13.69	0.02	15.94	2.27
N(1)	137.06	164.27	27.21	182.36	45.3
N(3)	155.3	—	—	—	—
N(1')	250.34	248.79	-1.55	252.2	1.86
N(2')	359.82	360.29	0.47	353.79	-6.03
N(3')	—	349.93	—	340.64	—
HN(1)	10.81	—	—	—	—
HN(3)	11.05	—	—	—	—
CH ₃	2.13	1.98	-0.15	2.25	0.12
HC(8)	3.61	3.59	-0.02	3.83	0.22
HC(5')	7.77	7.56	-0.21	7.82	0.05
HC(1'')	4.26	4.23	-0.03	4.43	0.17
HC(2'')	1.77	1.75	-0.02	1.93	0.16
HC(3'')	1.17	1.17	0	1.29	0.12
HC(4'')	1.27	1.27	0	1.39	0.12
HC(5'')	0.83	0.83	0	0.95	0.12

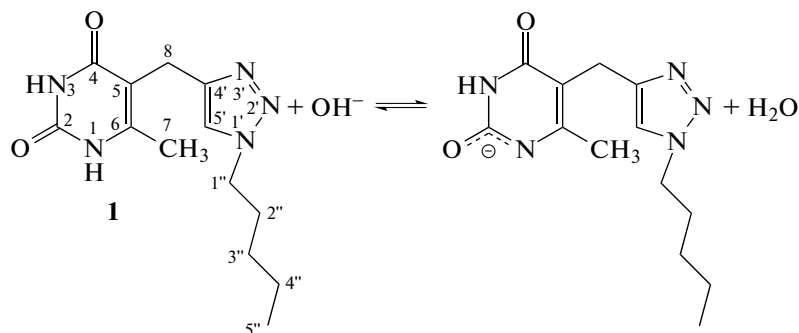


Схема 2.

условно, увеличит диапазон условий для синтеза комплексных соединений с металлами.

Спектры записаны с использованием оборудования ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки (№ АААА-А20-120012090029-0 и АААА-А18-118040390114-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ilyina M.G., Khamitov E.M., Ivanov S.P. et al. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. № 1. P. 341. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b09330>
- Ilyina M.G., Khamitov E.M., Ivanov S.P. et al. // Comput. Theor. Chem. 2016. V. 1078. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.12.024>
- Privat E.S., Sowers L.C. // Mutat. Res. 1996. V. 354. P. 151. [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(96\)00005-X](https://doi.org/10.1016/0027-5107(96)00005-X)
- Wittenburg E. // Chemische Berichte. 1966. V. 99. P. 2391. <https://doi.org/10.1002/cber.19660990737>
- Abdrakhimova G.S., Ovchinnikov M.Yu., Lobov A.N. et al. // J. Phys. Org. Chem. 2014. V. 27. P. 876. <https://doi.org/10.1002/poc.3350>
- Abdrakhimova G.S., Ovchinnikov M.Yu., Lobov A.N. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1158. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.01.013>
- Tome A.C. Product class 13: 1,2,3-triazoles, Eds. Storr R.C., Gilchrist T.L. (In: Science of Synthesis, Stuttgart-N.-Y. Thieme, 2004), p. 415.
- Huisgen R. // Angew. Chem. Int. Edit. 1963. V. 2. P. 565. <https://doi.org/10.1002/anie.196305651>
- Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 14. P. 2596. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020715\)41](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020715)41)
- Tornøe C.W., Christensen C., Meldal M. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. № 9. P. 3057. <https://doi.org/10.1021/jo011148j>
- Semenov V.E., Voloshina A.D., Kulik N.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 12. P. 2885. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1243-5>
- Yan F., Lartey V., Jariwala K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. № 47. P. 13609. <https://doi.org/10.1021/jp506972w>
- Albert A., Serjeant E.P. Ionization constants of acids and bases; a laboratory manual (London, Methuen; New York, Wiley. 1962) p. 179.
- Billinghurst B.E., Oladepo S.A., Loppnow G.R. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 20. P. 7392. <https://doi.org/10.1021/jp811327w>
- Stimson M.M. // J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 4. P. 1470. <https://doi.org/10.1021/ja01172a093>
- Иванов С.П., Муринов Ю.И. // Башкирский хим. журнал. 2006. V. 13. № 1. P. 22.
- Clark L.B. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 1. P. 11. <https://doi.org/10.1021/ja01079a003>
- Jonas J., Gut J. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1962. V. 27. № 27. P. 716. <https://doi.org/10.1135/cccc19620716>
- Blagoy Yu.P., Sheina G.G., Luzanov A.V. et al. // Int. J. Quant. Chem. 1980. V. 18. P. 913. <https://doi.org/10.1002/qua.560180402>
- Luke T.L., Mohan H., Jacob T.A. et al. // J. Phys. Org. Chem. 2002. V. 15. P. 293–305. <https://doi.org/10.1002/poc.478>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.01,54.061

САМОДИФФУЗИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И СУСПЕНЗИЯХ ЭРИТРОЦИТОВ ПО ДАННЫМ ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2021 г. И. А. Авилова^a, Ю. В. Солдатова^a, О. А. Краевая^{a,b}, А. В. Жиленков^a, Е. А. Долгих^c, Р. А. Котельникова^a, П. А. Трошин^{a,b}, В. И. Волков^{a,d,*}

^a Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

^b Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

^c Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^d Российская академия наук, Научный центр в Черноголовке, Черноголовка, Россия

*e-mail: vitwolf@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2020 г.

После доработки 11.03.2020 г.

Принята к публикации 16.03.2020 г.

Один из принципиальных вопросов метаболизма – выявление механизма проницаемости веществ в биологические клетки. Интерес к водорастворимым производным фуллера C₆₀ связан с их высокой биологической активностью (адресная доставка лекарств, противовирусная и антибактериальная активность и т.д.). В качестве модели целевых мишеней выбраны клетки эритроцитов. Получены параметры, характеризующие молекулярную диффузию следующих водорастворимых производных фуллера C₆₀ в водных растворах и суспензии эритроцитов: пентазамещенное производное с присоединенными остатками меркаптопропионовой кислоты и пентазамещенное производное с присоединенными остатками пролина. Показано, что в суспензии эритроцитов производные фуллера C₆₀ находятся в виде изолированных и ассоциированных молекул в водной фазе или связаны с клеточной мембраной. Определены относительные доли и времена жизни молекул водорастворимых производных фуллеренов в клетках эритроцитов.

Ключевые слова: ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, самодиффузия, водорастворимые производные фуллера C₆₀, эритроциты

DOI: 10.31857/S0044453721020047

Молекулярный и ионный обмен в клеточных мембранах играет важную роль в процессах метаболизма в живых системах. Одной из основных характеристик биологических мембран является их избирательная проницаемость, природа которой может быть понята на основании исследования механизмов функционирования биомембран. Особый интерес представляет изучение проницаемости клеточных мембран для молекул биологически активных веществ, которая, как правило, определяется их взаимодействием с компонентами мембраны [1–7].

В ряду биологически активных веществ особое внимание привлекают водорастворимые производные фуллеренов (ВПФ) [8]. Эти соединения проявляют эффективную противовирусную активность [9–12], антибактериальные [13–15], нейтропротекторные [16, 17] и противоопухолевые [14, 18, 19] свойства. Кроме этого, производные фуллеренов могут применяться в качестве носи-

телей для целевой доставки лекарств в пораженные клетки [8, 20].

Основной особенностью молекулярной структуры водорастворимых производных фуллеренов является наличие в их составе гидрофильных компонент [21–23], что обуславливает их хорошую растворимость в воде и способность включаться в биологические мембраны или транспортироваться через них в клетки [24–28].

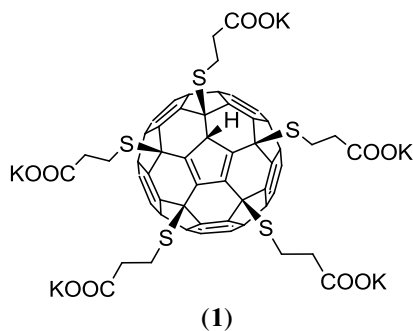
Таким образом, водорастворимые производные фуллеренов служат перспективными материалами для биомедицинских исследований и дальнейших фармакологических приложений. Поэтому изучение закономерностей взаимодействия молекул ВПФ с клеточными мембранами имеет особое значение для понимания механизмов их функционирования в биосистемах *in vivo*.

Удобной системой для исследования мембранотропных свойств водорастворимых производных фуллеренов служат эритроциты, поскольку

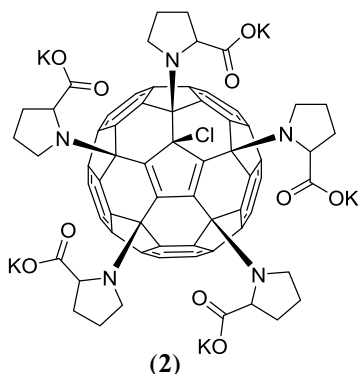
они являются основным компонентом крови. Помимо этого, эритроцитарной мембране присущи общие принципы молекулярной организации биомембран.

ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) — уникальный метод исследования механизмов молекулярного обмена в живых системах [29]. Этот метод позволяет непосредственно количественно охарактеризовать молекулярную диффузию в биологических клетках [29–34]. В частности, в нашей предыдущей работе была изучена самодиффузия молекул пентазамещенного производного фуллерена C_{60} с присоединенными остатками 3-меркаптопропансульфоновой кислоты $C_{60}[S(CH_2)_3SO_3Na]_5H$ в эритроцитах, телях эритроцитов и липосомах [35]. Было показано, что молекулы $C_{60}[S(CH_2)_3SO_3Na]_5H$ фиксируются на поверхности мембран эритроцитов, определена их доля и время жизни в мембране.

Данная работа представляет собой продолжение этих исследований. Будут рассмотрены следующие водорастворимые производные фуллерена C_{60} : пентазамещенное производное с присоединенными остатками меркаптопропионовой кислоты



и пентазамещенное производное с присоединенными остатками пролина



Ранее было показано, что аналог соединения **1** способствует пролиферации нейтральных стволовых клеток *in vitro* и приводит к восстановлению нарушенных в результате повреждения центральной нервной системы двигательных функций *in vivo* (на модели рыб Данио) [17]. Соединение **2**

обладает противоопухолевым действием и способно снижать выживаемость клеток немелкоклеточной карциномы легкого (A549) [36].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые водорастворимые производные фуллеренов (соединения **1** и **2**) были синтезированы согласно предложенным ранее методикам [15, 36]. Концентрация этих соединений составила 8×10^{-3} М и 10^{-2} М в водных растворах и в суспензии эритроцитов соответственно.

Получение эритроцитов осуществляли по стандартной методике [37]. Для проведения ЯМР-исследований эритроцитарную суспензию дополнительно отстаивали в течение 4 ч, затем отбирали осевшие эритроциты [34, 35].

Самодиффузия молекул производных фуллерена C_{60} исследовалась методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. Измерения проводились на импульсном спектрометре ЯМР с фурье-преобразованием Bruker Avance-III-400 WB, оснащенный датчиком импульсного градиента магнитного поля, на ядрах 1H на частоте 400.22 МГц. Для измерения коэффициентов самодиффузии (КСД) использовали импульсную последовательность “стимулированное эхо”, представленную на рис. 1 [33–35]. В ходе экспериментов регистрировался спад сигнала спинного эха с увеличением амплитуды импульсного градиента g при постоянных временах задержки между РЧ-импульсами и длительности градиентного импульса (диффузионное затухание). Для анализа диффузионных затуханий использовались интегральные интенсивности линий ЯМР исследуемых молекул в фурье-спектрах эха.

Параметры экспериментов в водных растворах: $\delta = 1$ мс, максимальная амплитуда $g = 5$ Тл/м, Δ варьировался от 20 до 1000 мс, число точек в диффузионном затухании составляло 32 или 64.

Параметры экспериментов в суспензии эритроцитов: $\delta = 1$ мс, максимальная амплитуда $g = 11$ Тл/м, Δ варьировался от 10 до 300 мс, число точек в диффузионном затухании = 64.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены спектры водного раствора соединения **1** (а), суспензии эритроцитов (б) и суспензии эритроцитов с водным раствором соединения **1** (в). Спектры водного раствора соединения **2**, суспензии эритроцитов и эритроцитов с соединением **2** показаны на рис. 3.

При введении производных фуллерена C_{60} в эритроциты наблюдается изменение их 1H химических сдвигов, что предположительно объясняется межмолекулярным взаимодействием данных соединений с компонентами клеток эритроци-

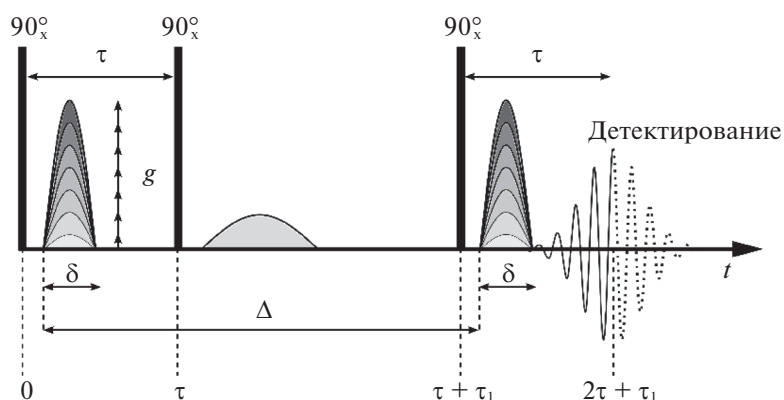


Рис. 1. Трехимпульсная последовательность “стимулированное эхо” с импульсным градиентом магнитного поля: δ – длительность импульсного градиента магнитного поля, g – амплитуда импульсного градиента магнитного поля, τ и τ_1 – интервалы между радиочастотными импульсами, Δ – интервал между импульсами градиента магнитного поля.

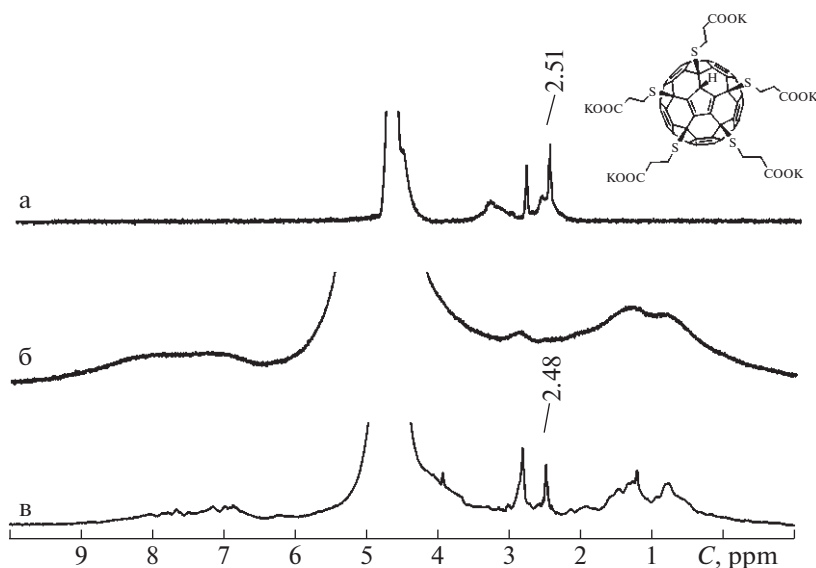


Рис. 2. Спектры ^1H : а – водный раствор соединения **1** (2.51 м.д. – 10H , м., – $\text{CH}_2\text{-COOK}$; 2.75–3.60 м.д. – 10H , м., – $\text{CH}_2\text{-S}$); б – суспензия эритроцитов (0–1.70 м.д. – $(\text{CH}_2)_n$ - и CH_3 -группы липидов, 6–9 м.д. – белковая компонента (протоны ароматических колец, NH - и OH -групп); в – суспензия эритроцитов с введенным соединением **1**.

тов. Анализ сигналов спинового эхо исследуемых систем, полученных при различных значениях амплитуды градиентного импульса g , показал, что компоненты соединений **1** и **2** могут быть однозначно выделены из спектров.

Для получения информации о трансляционной подвижности молекул производных фуллерепа C_{60} в водных растворах и суспензии эритроцитов были зарегистрированы и проанализированы диффузионные затухания (ДЗ) сигнала спинового эхо на ядрах ^1H при различных временах диффузии $t_d = \Delta - \delta/3$. На рис. 4 представлены диффузионные затухания для соединения **1** в суспензии эритроцитов при временах диффузии t_d 10 и 300 мс. На рис. 5 – диффузионные затухания для

соединения **2** в суспензии эритроцитов при временах диффузии t_d 20 и 200 мс. Диффузионные затухания молекул производных фуллерепа C_{60} в водных растворах ($t_d = 20$ мс) показаны во вставках.

Полученные диффузионные затухания носят сложный характер и описываются уравнением для многофазной системы, представляющим собой сумму экспоненциальных компонент [33–35, 38]:

$$A(g) = \frac{A(2\tau, \tau_1, g)}{A(2\tau, \tau_1, 0)} = \sum_{i=1}^m p_i' \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{si}), \quad (1)$$

где m – число фаз в системе, D_{si} – коэффициент самодиффузии (КСД) в i -й фазе и

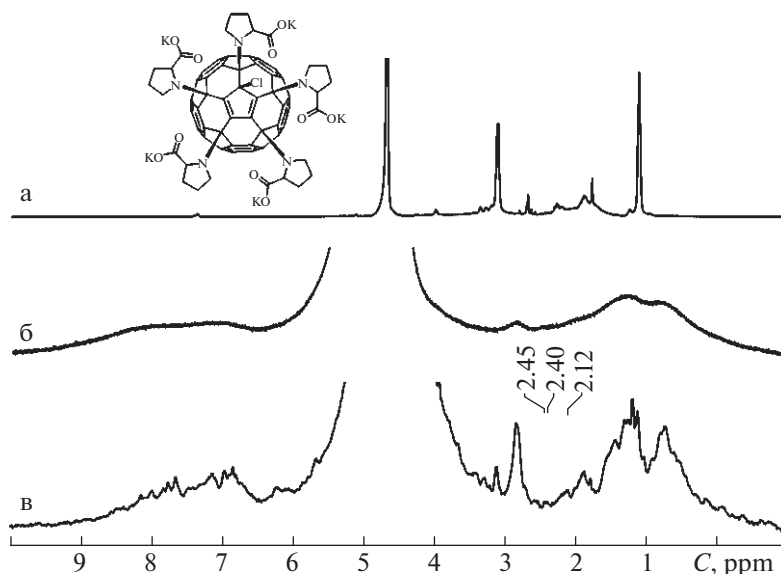


Рис. 3. Спектры ^1H : а – водный раствор соединения **2** (4.08–4.14 ppm – 5H, м., –CH–; 3.28–3.52 – 10H, м., –CH₂–N–; 2.29–2.48 и 1.95–2.12 – 10H, м., –CH₂–CH–; 1.96–2.26 – 10H, м., –CH₂–CH₂–CH₂–); б – суспензия эритроцитов (0–1.70 ppm – (CH₂)_n и CH₃-группы липидов, 6–9 ppm – белковая компонента (ароматические группы, NH- и OH-группы)); в – суспензия эритроцитов с введенным соединением **2**.

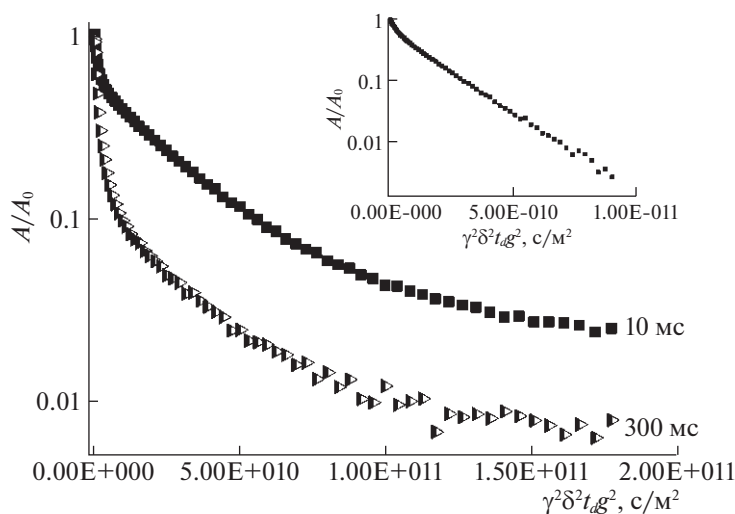


Рис. 4. Диффузионные затухания спинового эхо на ядрах ^1H при различных временах диффузии $t_d = \Delta - \delta/3$ (указаны на рисунке) молекул соединения **1** в суспензии эритроцитов. На вставке показаны ДЗ молекул соединения **1** в водном растворе.

$$p'_i = p_i \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{\tau_1}{T_{1i}}\right) / \sum_{i=1}^m p_i \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{\tau_1}{T_{1i}}\right),$$

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1,$$

p_i – относительное количество ядер молекул, характеризующихся КСД D_{si} (населенности i -ой фазы); T_{1i} – время спин-решеточной релаксации в i -ой фазе, T_{2i} – время спин-спиновой релакса-

ции в i -ой фазе. В нашем случае $T_{1i}, T_{2i} \gg t_d$, ($t_d = \Delta - \delta/3$) и можно принять, что $p_i \approx p'_i$.

В водных растворах ДЗ производных фуллере-на C_{60} **1** и **2** носят двухэкспоненциальный харак-тер с коэффициентами самодиффузии D_{s1}^B и D_{s2}^B . В то время как, в суспензии эритроцитов появляет-ся дополнительная третья компонента с коэффи-циентами самодиффузии $D_{s3}^C = (5 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ и $(6 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ для соединений **1** и **2**, соот-

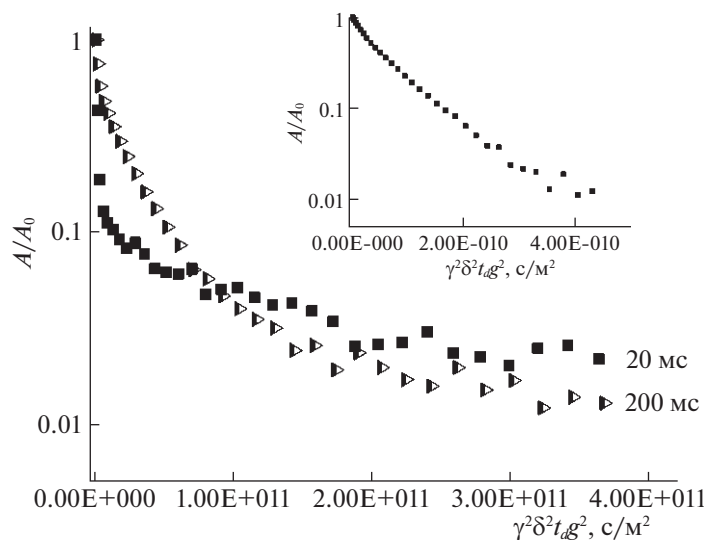


Рис. 5. Диффузионные затухания спинового эхо на ядрах ^1H при различных временах диффузии $t_d = \Delta - \delta/3$ (указаны на рисунке) молекул соединения **2** в суспензии эритроцитов. На вставке показаны ДЗ соединения **2** в водном растворе.

ветственно. Таким образом, подвижность молекул производных фуллерена C_{60} в водных растворах характеризуется двумя коэффициентами самодиффузии D_{s1}^B и D_{s2}^B , а в суспензии – тремя D_{s1}^C , D_{s2}^C и D_{s3}^C (табл. 1).

Как видно из табл. 1, коэффициенты самодиффузии D_{s1}^B , D_{s2}^B и D_{s1}^C , D_{s2}^C в водных растворах и суспензии эритроцитов близки. Большее значение коэффициентов D_{s1}^C в суспензии, по сравнению с водными растворами, по-видимому, связано с частичным перекрытием сигналов протонов молекул воды и регистрируемого сигнала, что, в свою очередь, приводит к возрастанию компонента D_{s1}^C .

Наличие биэкспоненциальности диффузионного затухания в водных растворах производных фуллерена C_{60} связывают с образованием ассоциатов [39, 40]. В этом случае, наибольший коэффициент самодиффузии D_{s1}^B соответствует изолированным молекулам, а D_{s2}^B ассоциированным молекулам ВПФ.

Исходя из соотношения Стокса–Эйнштейна были рассчитаны гидродинамические радиусы изолированных молекул и ассоциатов:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_H}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана 1.3806×10^{-23} Дж/К, T – температура в Кельвинах, η – вязкость растворителя при температуре T , r_H – гидродинамический радиус частицы.

Гидродинамические радиусы производных фуллерена C_{60} в водных растворах, составили $d_{H1} = 1.0 \pm 0.2$ нм и $d_{H2} = 5.0 \pm 1.0$ нм для соединения **1**; $d_{H1} = 1.1 \pm 0.1$ нм и $d_{H2} = 7.4 \pm 0.4$ нм для соединения **2**. Таким образом, в водных растворах исследуемые производные фуллерена C_{60} находятся в виде изолированных молекул с диаметром d_{H1} и ассоциированных молекул, характеризующихся диаметром d_{H2} .

Как отмечалось ранее (табл. 1), в отличие от водных растворов, в суспензии эритроцитов подвижность молекул соединений **1** и **2** характеризуется тремя коэффициентами самодиффузии. Наименьший КСД D_{s3}^C практически совпадает с

Таблица 1. Коэффициенты самодиффузии производных фуллерена C_{60} в водных растворах и суспензии эритроцитов

Соединение	Водный раствор		Суспензия эритроцитов		
	$D_{s1}^B \times 10^{10}, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{s2}^B \times 10^{11}, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{s1}^C \times 10^{10}, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{s2}^C \times 10^{11}, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{s3}^C \times 10^{12}, \text{ м}^2/\text{с}$
1	4.3 ± 0.8	7.5 ± 1.5	7.1 ± 1.4	4.4 ± 0.9	5 ± 1
2	1.2 ± 0.1	4.9 ± 0.5	8 ± 1	3.8 ± 0.6	6 ± 1

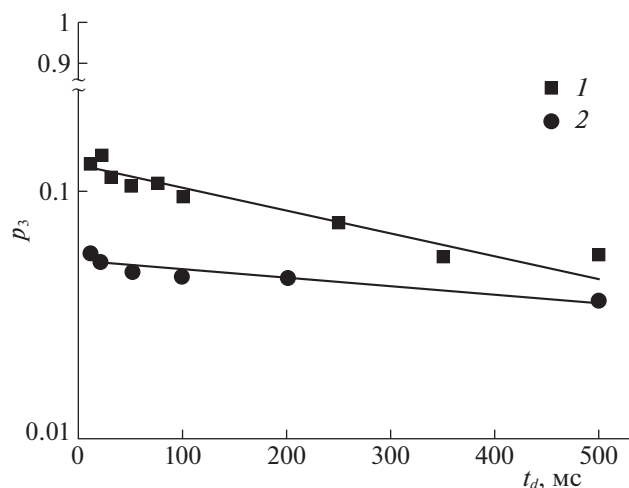


Рис. 6. Зависимости относительных долей p_3 молекул соединений **1** и **2** в суспензии эритроцитов от времени диффузии t_d .

коэффициентом латеральной диффузии липидов в мембране эритроцитов ($\approx 7 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$). Два других коэффициента самодиффузии близки к КСД молекул соединений **1** и **2** в чистых водных растворах. Это позволяет сделать вывод, что в суспензии эритроцитов молекулы производных фуллерена C_{60} находятся в изолированном и ассоциированном виде в водной фазе, а также связаны с эритроцитарной мембраной.

Благодаря наличию проницаемости мембран эритроцитов, между молекулами производных фуллерена C_{60} , связанных с мембраной и находящихся в водной фазе, существует обмен. Количественную информацию об обменных процессах можно получить из анализа зависимости населенности p_3 (относительной доли производной фуллерена в эритроцитах) от времени диффузии t_d . Как показано на рис. 6, эта зависимость хорошо аппроксимируется соотношением (3) [38, 39, 41]:

$$p_3(t_d) = p_3(0) \exp\left(-\frac{t_d}{\tau}\right), \quad (3)$$

Таблица 2. Коэффициенты самодиффузии D_{s3}^c , относительные доли p_3 и времена жизни τ молекул производных фуллерена C_{60} в эритроцитах

Соединение	$D_{s3}^c \times 10^{12}$, $\text{м}^2/\text{с}$	$p_3(0)$	τ , мс
1	5 ± 1	0.13	470 ± 70
2	6 ± 1	0.06	1200 ± 300
3	5 ± 1	0.33	440 ± 70

где τ – время жизни молекулы производной фуллерена C_{60} в клетке эритроцита.

Величины τ составили 470 ± 70 мс и 1200 ± 300 мс для соединений **1** и **2**, соответственно. Коэффициенты самодиффузии D_{s3}^c , относительные доли p_3 и времена жизни τ молекул производных фуллерена C_{60} в эритроцитах представлены в табл. 2. Для сопоставления в этой таблице приведены аналогичные данные для производного фуллерена C_{60} с присоединенными остатками 3-меркаптопропансульфоновой кислоты $\text{C}_{60}[\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}]_3\text{H}$ (соединение **3**), полученные нами ранее [35].

Таким образом, методом ЯМР ИГМП, выявлена способность молекул производных фуллерена C_{60} , проникать в биологические мембраны. Определены парциальные коэффициенты самодиффузии молекул ВПФ в эритроцитах. Установлено, что в суспензии эритроцитов молекулы ВПФ находятся в виде изолированных и ассоциированных молекул в водной фазе или связаны с клеточной мембраной. Оценено время обмена молекул ВПФ между мембраной эритроцитов и водным раствором.

Результаты исследования пентазамещенного производного фуллерена C_{60} с присоединенными остатками пролина выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00815. ЯМР измерения выполнены с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН при поддержке государственного задания ИПХФ РАН (№ гос. регистрации 0089-2019-0010/№ АААА-А19-119071190044-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Baker G.F., Rogers H.J. // Biochem. Pharmacol. 1972. V. 21. P. 1871.
- Sun D., Lennernas H., Welage L.S. et al. // Pharm. Res. 2002. V. 19. № 10. P. 1400.
- van Breemen R.B., Li Y. // Expert Opin. Drug Metab. Toxicol. 2005. V. 1. P. 175.
- Jung S.J., Choia S.O., Um S.Y. et al. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2006. V. 41. № 2. P. 469.
- Tsuchiya H., Ueno T., Mizogami M., Takakura K. // Chem. Biol. Interact. 2010. V. 183. P. 19.
- Liu L., Lei T., Bankir L. et al. // J. Comp. Physiol. B. 2011. V. 181. P. 65.
- Benga G. // Eur. Biophys. J. 2013. V. 42. P. 33.
- Ros T.D., Prato M. // Chem. Commun. 1999. P. 663.
- Bosi S., Ros T.D., Spalluto G. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2003. V. 13. P. 4437.
- Mashino T., Shimotohno K., Ikegami N. et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. V. 15. P. 1107.
- Kornev A.B., Peregodov A.S., Martynenko V.M. et al. // Chem. Commun. 2011. V. 47. № 29. P. 8298.
- Khakina E.A., Kraevaya O.A., Popova M.L. et al. // Org. Biomol. Chem. 2017. V. 15. P. 773.

13. *Bosi S., Da Ros T., Castellano S. et al.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2000. V. 10. P. 1043.
14. *Mashino T., Nishikawa D., Takanashi K. et al.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003. V. 13. P. 4395.
15. *Deryabin D.G., Efremova L.V., Vasilchenko L.S. et al.* // *J. Nanobiotechnology.* 2015. V. 13. P. 1.
16. *Lin A., Fang S., Lin S. et al.* // *NeuroScience Research.* 2002. V. 43. P. 317.
17. *Hsieh F.-Y., Zhilenkov A.V., Voronov I.I., Khakina E.A., Mischenko D.V., Troshin P.A., Hsu S.-H.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. P. 11482–11492.
18. *Nakajima N., Nishi C., Li F.-M., Ikada Y.* // *Fuller. Sci. Technol.* 1996. V. 4. P. 1–19.
19. *Tabata Y., Ishii T., Aoyama T., Oki R., Hirano Y., Ogawa O., Ikada Y.* // *Kluwer Academ. Publ.*, 2001.
20. *Gareth A.* // *Nanomedicine: NBM.* 2005. V. 1. P. 22–30.
21. *Yurkova A.A., Khakina E.A., Troyanov S.I., Chernyak A.V., Shmygleva L.V., Peregudov A.A., Martynenko V.M., Dobrovolskiy Y.A., Troshin P.A.* // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 8916–8918.
22. *Fedorova N.E., Klimova R.R., Tulenev Yu.A., Chichev E.V., Kornev A.B., Troshin P.A., Kushch A.A.* // *Mendeleev Commun.* 2012. V. 22. P. 254–256.
23. *Kobzar O.L., Trush V.V., Tanchuk V.Yu., Voronov I.I., Peregudov A.S., Troshin P.A., Vovk A.I.* // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. P. 199–201.
24. *Wong-Ekkabut J., Baoukina S., Triampo W., I.-Ming Tang, Tieleman D.P., Monticelli L.* // *Nature Nanotechnology.* 2008. V. 3. P. 363–368.
25. *Kotelnikova R.A., Kotelnikov A.I., Bogdanov G.N., Romanova V.S., Kuleshova E.F., Parnes Z.N.* // *FEBS Lett.* 1996. V. 389. P. 111–114.
26. *Kotelnikova R.A., Bogdanov G.N., Frog E.C. et al.* // *J. Nanopart. Res.* 2003. V. 5. P. 561–566.
27. *Foley S., Crowley C., Smaihi M., Bonfils C., Erlanger B.F., Seta P., Larroque C.* // *Res. Commun.* 2002. V. 294. P. 116–119.
28. *Dellinger A., Zhou Z., Norton S.K., Lenk R., Conrad D., Kepley C.L.* // *Nanomedicine: NBM.* 2010. V. 6. P. 575–582.
29. *Waldeck A.R., Kuchel P.W., Lennon A.J., Chapman B.E.* // *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectr.* 1997. V. 30. P. 39–68.
30. *Cho C.-H., Hong Y.-S., Kang K., Volkov V.I., Skirda V., Lee C.-Y.J., Lee C.-Ho.* // *MRI.* 2003. V. 21. P. 1009–1017.
31. *Suh Ki-J., Hong Y.-S., Skirda V.D., Volkov V.I., Lee C.-Y., Lee C.-Ho.* // *Biophys. Chem.* 2003. V. 104. P. 121–130.
32. *Anselmi C., Bernardi F., Centini M., Gaggelli E., Gaggelli N., Valensin D., Valensin G.* // *Chem. Phys. Lipids.* 2005. V. 134. P. 109–117.
33. *Avilova I.A., Vasil'ev S.G., Rimareva L.V., Serba E.M., Volkova L.D., Volkov V.I.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 89. № 14. P. 710–714.
34. *Avilova I.A., Smolina A.V., Kotelnikov A.I., Kotelnikova R.A., Loskutov V.V., Volkov V.I.* // *Appl. Magn. Reson.* 2016. V. 47. № 3. P. 335–347.
35. *Avilova I.A., Khakina E.A., Kraevaya O.A., Kotelnikov A.I., Kotelnikova R.A., Troshin P.A., Volkov V.I.* // *BBA – Biomembranes.* 2018. V. 1860. P. 1537–1543.
36. *Wong C.-W., Zhilenkov A.V., Kraevaya O.A., Mischenko D.V., Troshin P.A., Hsu S.-H.* // *J. Med. Chem.* 2019. V. 62. V. 15. P. 7111–7125.
37. *Шейко Л.М., Бокуть С.Б.* Практикум по медицинской и биологической физике. Раздел “Биологическая физика”: Методы биофизических исследований. Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2011. 64 с.
38. *Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Издательство Казанского Университета, 1987. 225 с.
39. *Avilova I.A., Chernyak A.V., Zhilenkov A.V., Troshin P.A., Volkov V.I.* // *Mendeleev Communications.* 2016. V. 26. P. 146–148.
40. *Chernyak A.V., Avilova I.A., Khakina E.A., Mumyatov A.V., Zabrodin V.A., Troshin P.A., Volkov V.I.* // *Appl. Magn. Reson.* 2016. V. 47. № 8. P. 859–868.
41. *Karger J., Pfeifer H., Heink W.* // *Adv. Magn. Reson.* 1988. V. 12. № 1. P. 1–89.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 544.354.081:547.461.4-145.2/.4

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ МЕДИ(II) С АНИОНАМИ
ЯНТАРНОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ**

© 2021 г. Н. В. Тукумова^{a,*}, Н. В. Белова^a, Т. Р. Усачева^a, Чан Тхи Зьёу Тхуан^{b,**}^a Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, 153000^b Индустриальный университет города ХоШуМина, Го Ван, Вьетнам

*e-mail: oxt@isuct.ru

**e-mail: tranthidieuthuan@iuh.edu.vn

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

После доработки 10.07.2020 г.

Принята к публикации 13.07.2020 г.

Методом UV-Vis-спектрофотометрии исследовано влияние водно-этанольных растворителей на устойчивость координационных соединений ионов Cu(II) с анионами янтарной (Y^{2-}) и малеиновой (L^{2-}) кислот. Величины логарифмов констант устойчивости сукцинатных и малеатных комплексов сопоставлены с полученными нами методом потенциометрического титрования. Для объяснения различий в устойчивости сукцинатных и малеатных комплексов выполнено квантово-химическое исследование структуры малеиновой и янтарной кислот, а также их комплексов с ионом меди(II).

Ключевые слова: малеиновая кислота, янтарная кислота, ионы меди, UV-Vis-спектры поглощения, комплексные соединения, конфигурации комплексов, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044453721020278

Наличие информации об устойчивости комплексов микроэлементов с биолигандами в различных средах имеет важное значение для понимания механизма действия биологически активных веществ на процессы в живых системах. К биолигандам, обладающим высокой биологической активностью, принимающим участие во многих процессах жизнедеятельности, относятся янтарная и малеиновая кислоты. Поэтому в настоящее время не снижается интерес к разработке инновационных фармкомпозиций с участием этих биомолекул [1, 2]. Ранее [3] методом потенциометрического титрования нами было изучено влияние состава водно-этанольного растворителя на устойчивость координационных соедине-

ний ионов меди(II) с анионами малеиновой и янтарной кислот (табл. 1). Данное исследование является продолжением работ [3–6] и представляет результаты, полученные методами UV-vis-спектроскопии и квантовой химии.

Спектроскопические эксперименты проведены на спектрофотометре Hitachi-U2001 в интервале длин волн 360–900 нм (видимая область, так как растворы окрашены). Спектры поглощения растворов Cu^{2+} получены в присутствии янтарной и малеиновой кислот в водных и водно-этанольных растворах. Для снятия спектров использованы кюветы из кварцевого стекла с толщиной поглощающего слоя 1 см. Содержание этанола в растворе изменялось от 0 до 0.3 мол. доли. При

Таблица 1. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов ионов Cu(II) с анионами малеиновой (H_2L) и янтарной (H_2Y) кислот в водных и водно-этанольных растворителях

lg β	Содержание этанола в водном растворе X_{EtOH} , мол. доли						Источник
	0	0.1	0.3	0.4	0.5	0.7	
CuL	4.10 ± 0.20	4.66 ± 0.20	5.82 ± 0.20	–	–	–	–
	3.86 ± 0.06	4.36 ± 0.06	5.47 ± 0.06	5.65 ± 0.06	6.50 ± 0.04	6.62 ± 0.04	[3]
CuY	3.10 ± 0.15	3.89 ± 0.10	–	–	–	–	–
	2.98 ± 0.08	3.78 ± 0.08	5.20 ± 0.04	6.01 ± 0.06	–	–	[3]

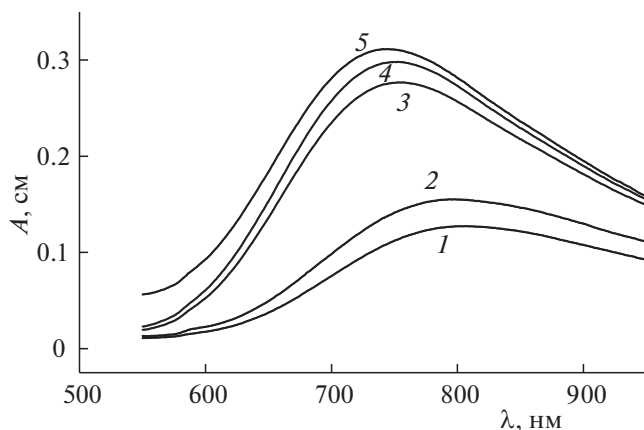


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ионов Cu^{2+} в присутствии янтарной кислоты в водно-этанольных растворах с содержанием этанола 0.1 мол. доли, $C_{\text{Y}^{2-}} = C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.01$ моль/л; pH 3.0 (1), 3.5 (2), 4.0 (3), 4.5 (4) и 5.0 (5).

большем содержании неводного компонента при данных концентрационных условиях не удалось провести математическую обработку экспериментальных данных и получить надежные значения констант устойчивости. В качестве раствора сравнения использованы дистиллированная вода и водно-этанольный растворитель, аналогичный по содержанию этанола исследуемому. Для создания ионной силы использован раствор перхлората натрия, а для создания pH – раствор гидроксида натрия.

Получены спектры поглощения растворов ионов Cu^{2+} в присутствии анионов янтарной и малеиновой кислот в зависимости от величин pH в водно-этанольных растворах с различным содержанием неводного компонента. Для примера на рис. 1 приведены зависимости изменения оптической плотности растворов ионов меди(II) в присутствии янтарной кислоты при содержании этанола 0.1 мол. доли. Из рис. 1 видно, что при увеличении pH раствора от 3.0 до 5.0 в спектрах поглощения наблюдаются смещение максимума поглощения от 800 до 740 нм и увеличение оптической плотности растворов. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае малеиновой кислоты.

В дальнейшем снимали спектры поглощения для серии растворов с постоянной концентрацией лиганда $C^{\circ} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л и переменной концентрацией ионов меди $C_{\text{Cu}}^{\circ} = 6 \times 10^{-3} - 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л при фиксированном значении pH 4.0, при котором выход монолигандной частицы был не менее 20% (данные потенциометрического исследования [3]) и ионной силе 0.1 М (NaClO_4).

На рис. 2 приведены спектры поглощения водно-этанольных растворов ионов меди(II) в присутствии аниона малеиновой кислоты с содержа-

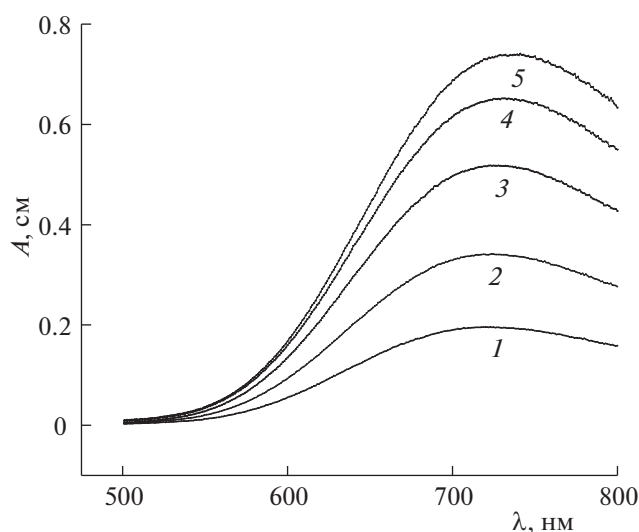
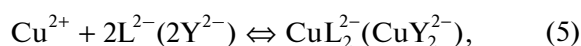
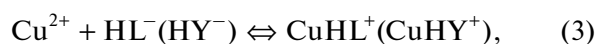
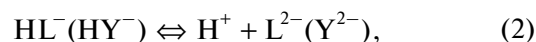


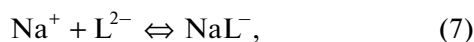
Рис. 2. Спектры поглощения растворов ионов Cu^{2+} в присутствии анионов малеиновой кислоты в водно-этанольных растворах с содержанием этанола 0.1 мол. доли, $C_{\text{L}^{2-}} = 0.01$ моль/л; $C_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = 0.006$ (1), 0.007 (2), 0.0095 (3), 0.01 (4) и 0.012 моль/л (5).

нием этанола 0.1 мол. доли. Как видно из рис. 2, увеличение концентрации ионов меди(II) приводит к росту оптической плотности растворов.

Математическую обработку полученных методом спектрофотометрии результатов проводили с помощью программы “FTMT” [7]. Для расчета величин констант устойчивости комплексов ионов меди(II) с анионом янтарной (малеиновой) кислоты использовали значения оптической плотности при $\lambda = 794$ (741) нм, соответственно. Это область, в которой наблюдается смещение максимума поглощения, что соответствует образованию монолигандных частиц. Выбор pH 4.0 обусловлен резким увеличением оптической плотности при этом значении pH (рис. 1) и данными потенциометрического титрования, в соответствии с которыми при pH 4.0 выход монолигандной частицы приближен к максимальному.

Для системы, содержащей ионы Cu^{2+} , анион малеиновой (L^{2-}) или янтарной кислот (Y^{2-}), фоновый электролит (NaClO_4) предполагали протекание следующих процессов:





Значения рК констант ступенчатой диссоциации (процессы (1) и (2)) для янтарной и малеиновой кислот были определены нами методом потенциометрического титрования при температуре 298.15 К и ионной силе 0.1, создаваемой перхлоратом натрия при исследуемых содержаниях этанола в водном растворе [3].

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что выход протонированных и билигандных частиц (уравнения (3), (5)) составляет менее 5%, что не позволяет при данных условиях надежно рассчитать их константы устойчивости.

Величины логарифмов констант устойчивости образующихся комплексов в водных и в водно-этанольных растворах, полученные методами потенциометрического титрования [3] и спектрофотометрии приведены в табл. 1. Оценку погрешности определения величин $\lg \beta$ проводили на основе статистической обработки результатов не менее 5 параллельных опытов с помощью критерия Стьюдента при доверительной вероятности 95%.

Из табл. 1 видно, что как значения $\lg \beta_{\text{CuL}}$, так и $\lg \beta_{\text{CuY}}$, полученные двумя независимыми методами, удовлетворительно согласуются между собой.

Анализ полученных результатов показал, что водно-этанольный растворитель оказывает одинаковое влияние на изученные процессы комплексообразования: устойчивость обоих комплексов увеличивается с ростом содержания неводного компонента растворителя, что обусловлено дестабилизацией лигандов [3]. Однако устойчивость координационных соединений ионов меди(II) с анионом янтарной кислоты меньше, чем с анионом малеиновой кислоты при всех содержаниях неводного компонента в растворах (табл. 1).

Для объяснения данной закономерности нами было проведено квантово-химическое исследование структур малеиновой и янтарной кислот, а также их комплексов с ионом меди(II). Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [8] в приближении теории функционала электронной плотности с функционалом B3LYP [9–13]. Для комплексов ионов меди(II) использовался вариант ROB3LYP. Во всех расчетах для атомов O, C и H использовались корреляционно-согласованные валентно-трехэкспонентные базисы cc-pVTZ [14, 15]. Для описания внутренних ($1s^2 2s^2 2p^6$) оболочек атома Cu использован релятивистский эффективный псевдопотенциал ECP10MWB [16]. Внешние оболочки атома меди описаны базисом ($8s7p6d2f1g/6s5p3d2f1g$) [16, 17]. Для каждой рассмотренной конфигурации проведена оптимиза-

ция геометрических параметров с последующим вычислением матрицы вторых производных полной энергии по декартовым координатам ядер. Изучение распределения электронной плотности в молекулах проводилось с помощью анализа натуральных орбиталей в рамках программы NBO 3.1 [18], входящей в состав программного комплекса GAUSSIAN 03.

На рис. 3, 4 представлены конфигурации малеиновой и янтарной кислот, соответствующие минимумам на поверхности потенциальной энергии, а также их относительные энергии. В случае малеиновой кислоты наблюдаются четыре устойчивых изомера. Наличие двойной связи C2=C3 обеспечивает плоскостность углерод-кислородного каркаса, в результате все изомеры H₂L обладают симметрией C_s. Наиболее низкой относительной энергией обладает *транс*-изомер (*t1*). Относительное содержание изомеров малеиновой кислоты, рассчитанное на основании теоретических значений относительных энергий Гиббса, ΔG_{278}^0 , составляет 72.8, 22, 5 и 0.2% для конфигураций *t1*, *t2*, *c2* и *c1* соответственно. Несмотря на то, что относительное содержание *транс*-форм существенно превалирует, образование комплексов, по всей видимости, происходит из *цис*-форм малеиновой кислоты. В случае янтарной кислоты все наблюдающиеся четыре устойчивых изомера обладают симметрией C₁. Изомер (1) соответствует глобальному минимуму на ППЭ. Относительное содержание изомеров янтарной кислоты, рассчитанное на основании теоретических значений относительных энергий Гиббса, ΔG_{278}^0 , составляет 72.9, 20, 7 и 0.1% для конфигураций (1), (2), (4) и (3) соответственно.

На рис. 5 представлены равновесные конфигурации комплексов ионов меди (II) с анионами малеиновой и янтарной кислот. Согласно результатам квантово-химических расчетов, малеатный комплекс CuL обладает симметрией C_{2v}, в то время как симметрия сукцинатного комплекса CuY—C₂.

В табл. 2 приведены геометрические параметры наиболее устойчивых изомеров малеиновой и янтарной кислот и их медных комплексов. Результаты анализа распределения электронной плотности в молекулах представлены в табл. 3 и 4. Можно отметить, что образование малеатного комплекса CuL из изомера малеиновой кислоты (*c2*) требует меньших энергетических затрат на перестроение углерод-кислородного каркаса, чем при образовании CuY из изомера (1) янтарной кислоты. Несколько меньшую устойчивость сукцинатного комплекса меди CuY по сравнению с малеатным CuL можно было бы связать с несколько большим значением длины связи $r(\text{Cu—O})$ в случае CuY и большими стерическими напряжениями в углерод-кислородном каркасе.

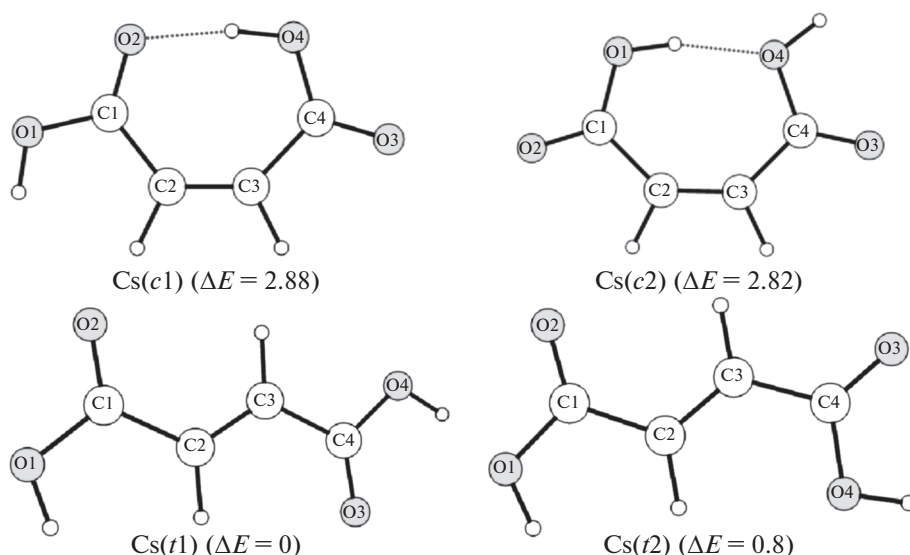


Рис. 3. Стабильные *цис*- (*c*) и *транс*- (*t*) конфигурации малеиновой кислоты, соответствующие минимумам на ППЭ, и относительные энергии (ΔE , ккал/моль) по данным квантово-химических расчетов.

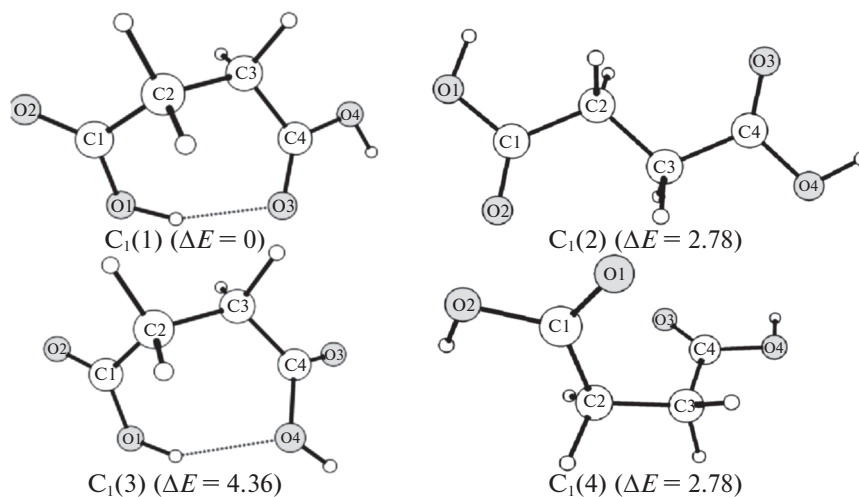


Рис. 4. Стабильные конфигурации янтарной кислоты, соответствующие минимумам на ППЭ, и относительные энергии (ΔE , ккал/моль) по данным квантово-химических расчетов.

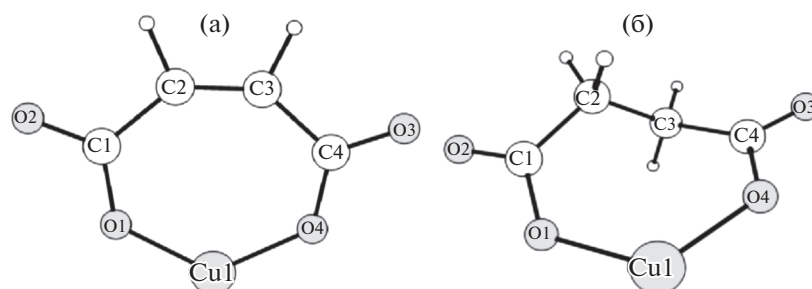


Рис. 5. Равновесные конфигурации комплексов меди с малеиновой (а) и янтарной (б) кислотой.

Однако, значения индексов Вайберга (табл. 4) для связей Cu–O, характеризующих порядки связей, практически одинаковы для двух комплексов. Величины $Q(\text{Cu–O}) \sim 0.35$ свидетельствуют о пре-

имущественно ионном характере связи Cu–O. Приведенные в табл. 4 значения натуральных зарядов для двух комплексов ионов меди(II) достаточно близки между собой, что указывает на сход-

Таблица 2. Геометрические параметры изомеров малеиновой (H_2L) и янтарной (H_2Y) кислот, а также малеатного (CuL) и сукцинатного (CuY) комплексов ионов меди(II)

	H_2L		CuL	H_2Y	CuY
	$C_S(f1)$	$C_S(c2)$		$C_1(1)$	
Межъядерные расстояния, Å					
C1–C2	1.492	1.505	1.504	1.528	1.528
C2–C3	1.329	1.339	1.340	1.535	1.550
C3–C4	1.483	1.478	1.504	1.507	1.528
C1–O1	1.356	1.334	1.328	1.344	1.340
C1–O2	1.199	1.205	1.209	1.201	1.203
C4–O3	1.206	1.202	1.209	1.213	1.203
C4–O4	1.350	1.365	1.328	1.341	1.340
C2–H	1.084	1.083	1.084	1.087	1.087
				1.092	1.093
C3–H	1.081	1.082	1.084	1.091	1.087
				1.094	1.093
O1–H	0.964	0.973	–	0.978	–
O4–H	0.969	0.969	–	0.970	–
Cu–O1	–	–	1.768	–	1.779
Cu–O4	–	–	1.768	–	1.779
Валентные углы, град.					
O1–C1–O2	120.5	121.1	120.3	121.3	120.4
O2–C1–C2	124.3	117.8	118.1	122.5	122.6
C1–C2–C3	121.1	136.1	138.6	115.5	117.6
C2–C3–C4	120.7	133.6	138.6	115.0	117.6
C3–C4–O4	111.1	115.9	121.6	112.2	117.0
O3–C4–O4	123.3	121.2	120.3	122.0	120.4
O1–Cu–O4	–	–	125.8	–	126.7
Двугранные углы, град.					
O2–C1–C2–C3	0.0	180.0	180.0	–115.2	–126.7
O1–C1–C2–C3	180.0	0.0	0.0	65.4	54.3
C1–C2–C3–C4	180.0	0.0	0.0	–77.0	–101.4
C2–C3–C4–O4	180.0	0.0	0.0	–166.6	54.3
C2–C3–C4–O3	0.0	180.0	180.0	13.4	–126.7
C2–C1–O1–H	0.0	0.0	–	–3.2	–
C3–C4–O4–H	180.0	180.0	–	–178.4	–
C1–O1–Cu–O4	–	–	0.0	–	–14.3
O1–Cu–O4–C4	–	–	0.0	–	–14.3

ство физико-химических свойств CuL и CuY . Анализ распределения электронной плотности показывает во всех изученных молекулах наличие донорно-акцепторных взаимодействий между неподеленной электронной парой кислорода с разрыхляющей орбиталью соседней связи $\pi^*(C-O)$, приводящее к дополнительному сопряжению во фрагментах ($O-C=O$). Кроме того, в случае

малеиновой кислоты и комплекса CuL наблюдается гиперсопряжение между связывающей орбиталью $\pi(C2-C3)$ и разрыхляющими орбиталями $\pi^*(C1-O2)$ и $\pi^*(C4-O3)$, что приводит к понижению энергии и дополнительной стабилизации молекулярной системы. Наличие гиперсопряжений в углерод-кислородном каркасе приводит к изменению соответствующих межъядерных рас-

Таблица 3. Натуральные заряды на атомах (q, e) в конформерах малеиновой (H_2L) и янтарной (H_2Y) кислот, а также в комплексах меди (II) по данным NPA-анализа

	H_2L		CuL	H_2Y	CuY
	$C_S(t1)$	$C_S(c2)$		$C_1(1)$	
C1	0.750	0.734	0.733	0.791	0.789
C2	-0.253	-0.205	-0.255	-0.499	-0.503
C3	-0.226	-0.284	-0.255	-0.492	-0.503
C4	0.749	0.749	0.733	0.823	0.789
O1	-0.654	-0.660	-0.773	-0.681	-0.790
O2	-0.541	-0.537	-0.533	-0.567	-0.548
O3	-0.578	-0.540	-0.533	-0.627	-0.548
O4	-0.657	-0.712	-0.773	-0.661	-0.790
H(O1)	0.475	0.496	—	0.496	—
H(O4)	0.487	0.507	—	0.493	—
H(C2)	0.212	0.225	0.227	0.218	0.222
				0.231	0.237
H(C3)	0.236	0.228	0.227	0.235	0.222
				0.239	0.237
Cu	—	—	1.202	—	1.187

Таблица 4. Индексы Вайберга (Q) для связей в конформерах малеиновой (H_2L) и янтарной (H_2Y) кислот, а также в их комплексах с ионами меди(II)

Связь	H_2L		CuL	H_2Y	CuY
	$C_S(t1)$	$C_S(c2)$		$C_1(1)$	
C1–C2	1.008	1.000	1.002	0.964	0.968
C2–C3	1.860	1.857	1.875	1.011	1.003
C3–C4	1.012	1.036	1.002	0.993	0.968

стояний (табл. 3), а также индексов Вайберга (табл. 5) по сравнению с величинами, характерными для одинарных или двойных связей.

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов позволяют заключить, что большая устойчивость малеатного комплекса ионов меди(II) по сравнению с сукцинатным обусловлена, по всей видимости, меньшими стерическими напряжениями в хелатном кольце, а также наличием π -сопряжения в углерод-кислородном каркасе, что приводит к дополнительной стабилизации комплекса.

Исследование проведено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Larrañeta E., Barturen L., Ervine M., Donnelly R.F.* // Int. J. Pharm. 2018. V. 538. № 1–2. P. 147.
2. *Varshosaz J., Minaiyan M., Dayyani L.* // Eur. J. Pharm. Sci. 2018. V. 112. P. 195.
3. *Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Чан Тху Зьёу Тхуан, Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1510.
4. *Tukumova N.V., Usacheva T.R., Thuan Tran Thi Dieu et al.* // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2018. V. 61. № 9–10. P. 16.
5. *Тукумова Н.В., Чан Тху Зьёу Тхуан, Усачева Т.Р., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1.
6. *Тукумова Н.В., Чан Тху Зьёу Тхуан, Усачева Т.Р. и др.* // Там же. 2017. Т. 91. № 4. С. 639.
7. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
8. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven J.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc. 2003, Pittsburgh PA.
9. *Bauschlicher C.W., Partridge H.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 231. P. 277.
10. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
11. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1998. V. 38. P. 3098.
12. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 37. P. 785.
13. *Vosko S.H., Wilk L., Nusair M.* // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200.
14. *Dunning T.H. J.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007.
15. *Kendall R.A., Dunning T.H.J., Harrison R.J.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 6796.
16. *Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H.* // Ibid. 1987. V. 86. P. 866.
17. *Martin J.M.L., Sundermann A.* // Ibid. 2001. V. 114. P. 3408.
18. *Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F.* // QCPE Bull. 1990. V. 10. P. 58.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ АССОЦИИИ В РАСТВОРАХ АЦЕТОНИТРИЛА

© 2021 г. О. Е. Журавлев^{а,*}

^а Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия

*e-mail: pifchem@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Исследована электропроводность ряда ионных жидкостей на основе четвертичных солей 1-алкил-3-метилимидазолия с неорганическими анионами в ацетонитриле. Методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимость (λ_0) и энергия Гиббса ассоциации (ΔG) в растворах. Показано, что определяющее влияние на ассоциацию исследованных ионных жидкостей оказывает природа и размер аниона. Установлено, что предельная молярная электропроводность бромидов оказывается ниже, чем у гексафторфосфатов и тетрафторборатов.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли имидазолия, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ассоциация, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453721020308

Количество исследований ионных жидкостей (ИЖ) постоянно растет. Идет поиск новых областей применения ионных жидкостей, расширяются и совершенствуются уже известные прикладные аспекты их использования с учетом новых фундаментальных знаний о взаимосвязи структуры ИЖ с их свойствами. Уже сейчас ионные жидкости применяются в таких областях науки как электрохимия, процессы разделения, синтеза и катализа, фармацевтической промышленности и др. [1–5]. Такой интерес к данному классу соединений вызван тем, что ИЖ обладают целым комплексом таких свойств как: низкое давление насыщенного пара, высокая электропроводность, негорючесть, хорошая сольватирующая способность для целого ряда полярных и неполярных соединений [6–8]. В последнее время ИЖ все чаще стали использоваться в области электрохимических исследований и прикладных аспектах для применения их в качестве электролитов нового поколения в аккумуляторных батареях, солнечных панелях и др. [9–12]. С использованием кондуктометрического анализа возможно получение ценной информации о ионной ассоциации и ионной сольватации электролитов [13]. Данные о молярной проводимости и ионной ассоциации ионных жидкостей необходимы при их обширных кондуктометрических исследованиях, в основном в смесях с молекулярными рас-

творителями в широком диапазоне концентраций. Результаты показывают, что структура катиона и аниона в составе ионных жидкостей сильно влияет на ионную ассоциацию и молярную электропроводность при бесконечном разведении [13–17]. Таким образом, знание зависимостей электропроводности от концентрации для растворов ионных жидкостей в молекулярных растворителях, а также поведения ионов в растворах является на сегодняшний день актуальной задачей.

Цель данной работы – изучение электропроводности имидазолиевых ионных жидкостей с неорганическими анионами, а также процессов их ассоциации в растворах ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения синтезировали и очищали по ранее описанной методике [18]. Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии, состав – данными элементного анализа. ИК-спектры записывали на спектрометре AL-PNA в тонкой пленке между стеклами КВг для жидкостей и в таблетках КВг для твердых соединений. Элементный анализ выполняли на анализаторе PerkinElmerCHNS/O PE 2400-II. Электропроводность (ЭП) растворов ИЖ измеряли на кондуктометре Seven Go Pro MettlerToledo при термостатировании $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в ацетонитриле.

Таблица 1. Значения предельных молярных электропроводностей λ_0 , констант ассоциации K_a , и энергий Гиббса ассоциации ΔG исследованных соединений

№	R	X ⁻	λ_0 , См см ² моль ⁻¹	K_a , л/моль	$-\Delta G$, кДж/моль
1	C ₄ H ₉	Br ⁻	190 ± 2	59 ± 6	10.1
2		BF ₄ ⁻	209 ± 1	48 ± 4	9.6
3		PF ₆ ⁻	201 ± 1	51 ± 4	9.8
4	C ₆ H ₁₃	I ⁻	188 ± 1	66 ± 3	10.4
5		BF ₄ ⁻	186 ± 1	50 ± 3	9.7
6		PF ₆ ⁻	191 ± 1	44 ± 3	9.4
7	C ₈ H ₁₇	Br ⁻	149 ± 1	50 ± 3	9.7
8		BF ₄ ⁻	170 ± 2	57 ± 3	10.0
9		PF ₆ ⁻	164 ± 1	46 ± 4	9.5
10	C ₁₀ H ₂₁	Br ⁻	152 ± 1	75 ± 5	10.7
11		BF ₄ ⁻	160 ± 1	46 ± 3	9.5
12		PF ₆ ⁻	164 ± 1	40 ± 3	9.0
13	C ₁₂ H ₂₅	Br ⁻	154 ± 1	73 ± 4	10.6
14		BF ₄ ⁻	174 ± 1	54 ± 4	9.9
15		PF ₆ ⁻	167 ± 1	43 ± 3	9.3

Ацетонитрил марки “ч.д.а.” предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над P₄O₁₀. Для каждой ионной жидкости готовили серию растворов в концентрационном интервале 10⁻⁴–10⁻² моль/л. Измерение ЭП каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле.

Методом Ли–Уитона рассчитывали константы ионной ассоциации, предельную молярную электрическую проводимость (λ_0) и энергию Гиббса ассоциации (ΔG). Зависимость молярной электропроводности от концентрации природы электролита и растворителя в общем случае можно выразить в виде [19]:

$$\lambda = f(c, \varepsilon, \eta, T, K_a, \lambda_0, R). \quad (1)$$

Для определения константы ионной ассоциации (K_a), предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным использовали уравнение Ли–Уитона [20–22] в модификации Петтибриджа [23] и второе приближение теории Дебая–Хюккеля:

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 [1 + C_1 \beta k + C_2 (\beta k)^2 + C_3 (\beta k)^3] - \frac{\rho k}{1 + t} \left[1 + C_4 \beta k + C_5 (\beta k)^2 + \frac{t}{12} \right] \right\} \quad (2)$$

В выражении (2): λ – молярная электропроводность (ЭП) электролита, См см²/моль; λ_0 – предельная молярная ЭП, α – степень диссоциации электролита;

$$\beta = 2q, \quad (3)$$

q – критическое расстояние Бьеррума, м. Значение параметра Дебая для I–I-электролита определяется выражением [23]:

$$k = 50.2901284 \times 10^8 \sqrt{\frac{\alpha c}{\varepsilon T}}, \quad (4)$$

где c – молярная концентрация раствора электролита, моль/л; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; T – абсолютная температура, К;

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0}, \quad (5)$$

F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл; η – вязкость растворителя, Па с; $C_n = f(k, R)$ – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [23]. При выводе уравнения (2) с использованием параметра наибольшего сближения ионов R учитывалась возможность образования вокруг ионов сольватных оболочек (косфер Гарнея) [21].

Обработка экспериментальных данных сводится к минимизации функции F и нахождению неизвестных параметров K_a и λ_0 [20]:

$$F = \sum_{i=1}^n (\lambda_i^{\text{теор}} - \lambda^{\text{эксп}})^2. \quad (6)$$

Задача поиска неизвестных параметров (K_a и λ_0) заключается в решении системы нелинейных уравнений: концентрационной зависимости молярной электрической проводимости, закона действующих масс, материального баланса и средних ионных коэффициентов активности.

Для максимальной средней ионной концентрации электролита предложенной в работе [22] можно записать $C_{\text{max}}^i = 9.1 \times 10^{-15} (\varepsilon T)^3$. Исходя из этого, при проведении расчетов использовали кондуктометрические данные в области концентраций 10⁻⁴–10⁻² моль/л. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, описанной в работе [20]. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Энергию Гиббса ассоциации рассчитывали по формуле: $\Delta G = -RT \ln K_a$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения поведения ионных жидкостей в растворах нами проведено кондуктометрическое исследование растворов имидазолиевых ионных жидкостей в ацетонитриле. На основе кондуктометрических измерений были построены зависи-

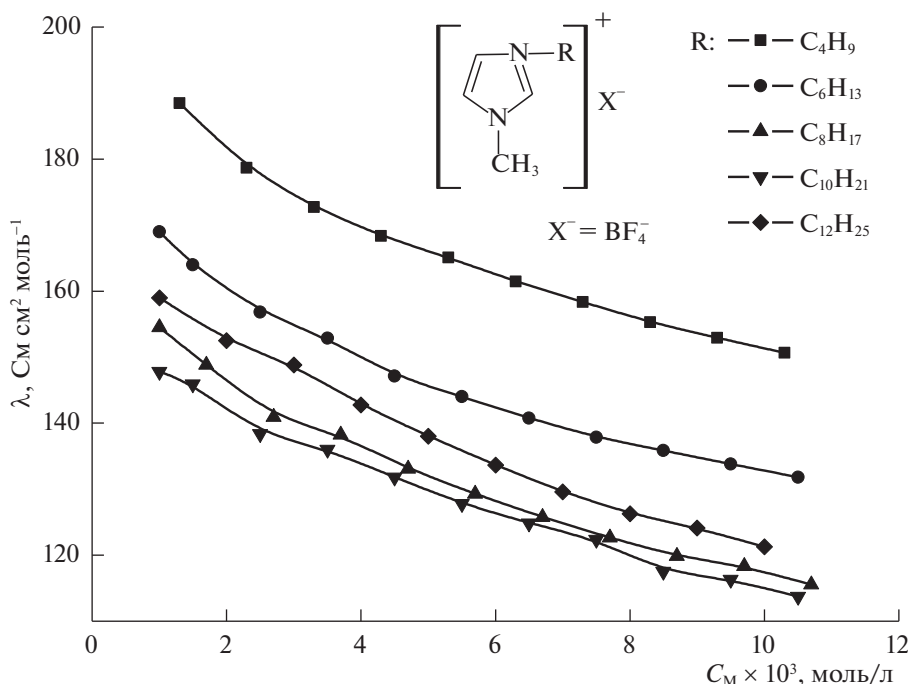


Рис. 1. Зависимости эквивалентной ЭП растворов тетрафторборатов 1-алкил-3-метилмидазолия в ацетонитриле от концентрации при 25°C. Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторборатов (рис. 1) в данном диапазоне концентраций обладает тетрафторборат 1-бутил-3-метилмидазолия, а наименьшей – тетрафторборат 1-децил-3-метилмидазолия. Значения эквивалентной ЭП составляют 115–190 См см² моль⁻¹. Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов в ацетонитриле при увеличении концентрации снижается. Ионы противоположного знака в растворе ионной жидкости, по-видимому, образуют относительно стабильные агрегаты (нейтральные подсистемы), которые не могут быть проводниками заряда. Аналогичная зависимость наблюдается для водных растворов электролитов.

мости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации.

Похожее поведение в растворе характерно и для изученных нами гексафторфосфатов 1-алкил-3-метилмидазолия (рис. 2). Необходимо отметить, что электропроводность гексафторфосфатов оказалась немного ниже, чем тетрафторборатов с одноименными катионами.

Для сравнения нами изучена электропроводность растворов бромидов 1-алкил-3-метилмидазолия (рис. 3), которые были прекурсорами для получения ионных жидкостей. Эквивалентная ЭП их растворов в ацетонитриле монотонно снижается с увеличением концентрации. Следует отметить, что все исследованные соединения, в состав которых входит 1-бутил-3-метилмидазолий катион, обладают наибольшей эквивалентной ЭП в данном концентрационном диапазоне. Такой эффект, по-видимому, связан с меньшим размером и более высокой симметрией 1-бутил-3-метилмидазолий катиона по сравнению с остальными изученными, что приводит к увеличению его подвижности в растворе и как следствие – к повышению электропроводности.

При сопоставлении значений констант ассоциации (табл. 1) для ИЖ с одноименным катио-

ном прослеживается снижение констант при переходе от бромид- к гексафторфосфат-аниону. Тетрафторбораты и гексафторфосфаты 1-алкил-3-метилмидазолия имеют близкие значения констант ассоциации и для большинства исследованных соединений совпадают в пределах погрешности. Этот факт согласуется с уже известным в литературе [24, 25] влиянием размера аниона на прочность образования водородных связей с катионом: при увеличении размера аниона энергия водородных связей уменьшается. Простой бромид-анион более прочно удерживается катионом, поэтому соединения, содержащие бромид-анион, будут в меньшей степени диссоциировать в растворе. Напротив, более объемные анионы BF_4^- и PF_6^- труднее удерживаются катионом, в результате содержащие их ИЖ будут подвергаться диссоциации в большей степени. Авторы работы [26] с помощью методов ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов установили, что для простых анионов, таких как галогены и OH^- , преобладают сильные электростатические взаимодействия, а для более сложных (в частности, PF_6^- и BF_4^-) – водородное связывание. Этот факт хорошо объясняет меньшую

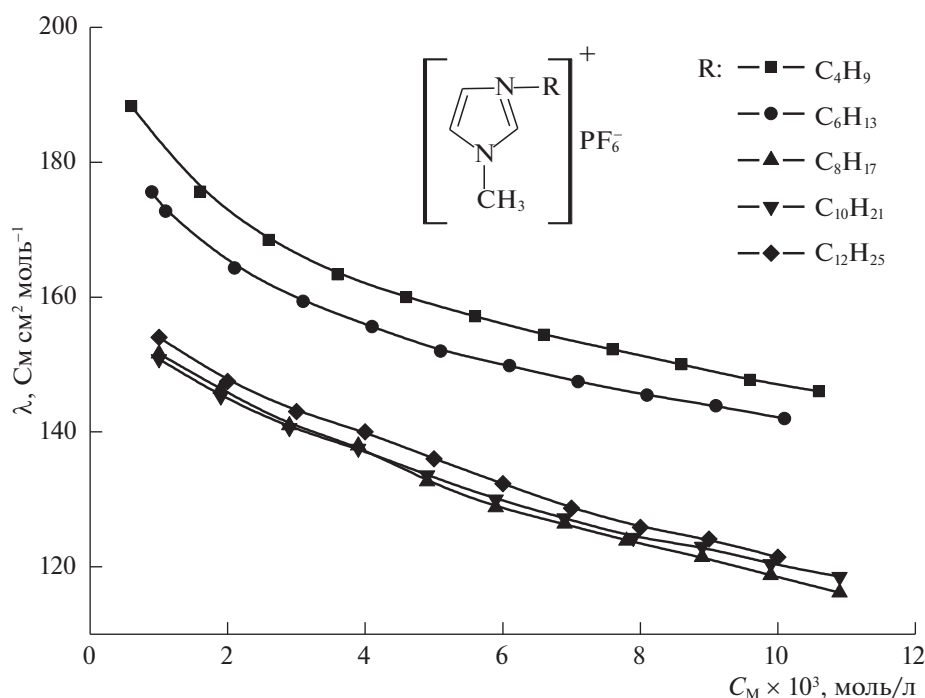


Рис. 2. Зависимости эквивалентной ЭП растворов гексафторфосфатов 1-алкил-3-метилмидазолия в ацетонитриле от концентрации при 25°C.

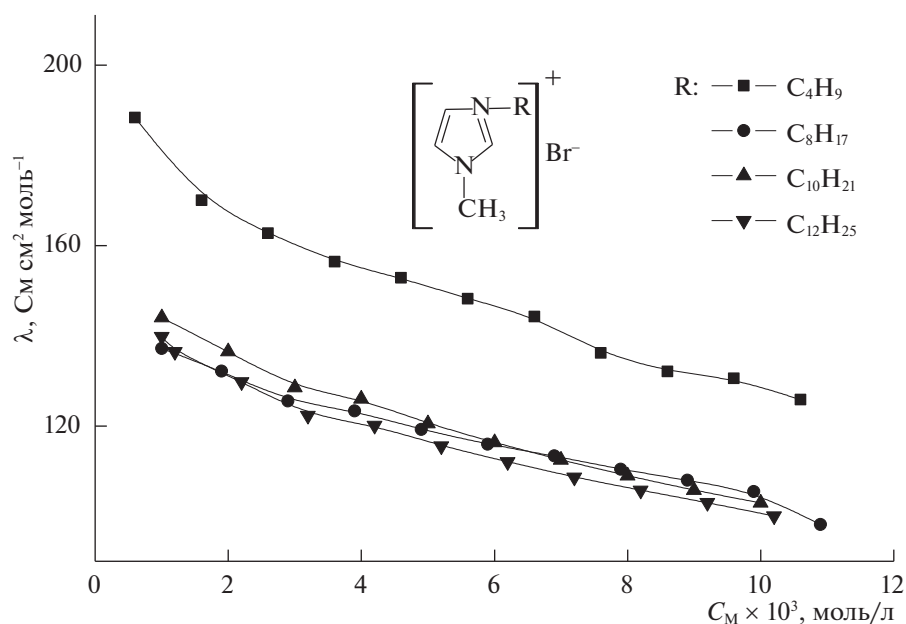


Рис. 3. Зависимости эквивалентной ЭП растворов бромидов 1-алкил-3-метилмидазолия в ацетонитриле от концентрации при 25°C.

предельную ЭП бромидов 1-алкил-3-метилмидазолия по сравнению с гексафторфосфатами и тетрафторборатами. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что полученные нами значения предельной молярной ЭП для бромидов 1-алкил-3-

метилмидазолия оказываются ниже, чем для гексафторфосфатов и тетрафторборатов.

Сопоставляя значения констант ассоциации ИЖ с одноименным PF_6^- анионом, можно заключить, что значения для всех изученных соедине-

ний совпадают в пределах погрешности. Таким образом, определяющее влияние на процесс ионной ассоциации оказывает природа и структура аниона. К аналогичному выводу пришли авторы работы [27], изучавшие ассоциацию ряда имидазолиевых и пиридиниевых ИЖ в ацетонитриле.

Для всех исследованных соединений интервал величин энергии Гиббса ассоциации составляет от -9.0 до -10.7 кДж/моль. Сравнивая константы ассоциации и энергии Гиббса ассоциации, можно сделать вывод, что самой ассоциированной ионной жидкостью из изученных является бромид 1-децил-3-метилимидазолия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 5. P. 3508.
<https://doi.org/10.1021/cr1003248>
- Zhao H., Malhotra S.V. // Aldrichim. Acta. 2002. V. 35. P. 75.
<https://doi.org/10.1155/2014/729842>
- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // Appl. Catal., A: General. 2010. V. 373. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>
- Priambodo R., Chen T.C., Lu M.C. et al. // Energy Procedia. 2015. V. 75. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.143>
- Kim H.J., Shim Y. // ACS Nano. 2009. V. 3. № 7. P. 1693.
<https://doi.org/10.1021/nn900195b>
- Watanabe M., Tokuda H., Tsuzuki S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 39. P. 19593.
<https://doi.org/10.1021/jp064159v>
- Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 7910.
<https://doi.org/10.1039/c0cp02778b>
- Duan E.H., Guo B., Zhang M.M. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 10. P. 4340.
<https://doi.org/10.1021/jc100361s>
- Abbott A.P., McKenzie K.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 4265.
<https://doi.org/10.1039/B607329H>
- Kawano R., Matsui H., Matsuyama C. et al. // J. Photochem. Photobiol A: Chemistry. 2004. V. 164. P. 87.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.019>
- Grande L., Paillard E., Kim G.T. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. № 5. P. 8122
<https://doi.org/10.3390/ijms15058122>
- Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. // Electrochim. Acta. 2007. V. 53. P. 1048.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.054>
- Foreiter M.B., Gunaratne H.Q.N., Nockemann P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014 V. 16. № 3. P. 1208.
<https://doi.org/10.1039/c3cp53472c>
- Duan E., Guan Y., Guo B. et al. // J. Mol. Liq. 2013. V. 178. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.10.026>
- Liu Q.-S., Li P.-P., Welz-Biermann U. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 66. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.06.008>
- Vila J., Fernández-Castro B., Rilo E.C. et al. // Fluid Phase Equilib. 2012. V. 320. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.02.006>
- Leys J., Tripathi C.S.P., Glorieux C. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 10548.
<https://doi.org/10.1039/C4CP00259H>
- Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969.
- Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др. // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
- Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743.
<https://doi.org/10.1039/F29787400743>
- Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456.
<https://doi.org/10.1039/F29787401456>
- Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128.
<https://doi.org/10.1039/f29797501128>
- Pethybridge A.D., Taba S.S. // Ibid. 1980. V. 76. № 9. P. 368.
<https://doi.org/10.1039/F19807600368>
- Leys J., Wübbenhorst M., Menon C.P. et al. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 6. P. 64509.
<https://doi.org/10.1063/1.2827462>
- Leys J., Rajesh R.N., Menon P.C. et al. // Ibid. 2010. V. 133. № 3. P. 34503.
<https://doi.org/10.1063/1.3455892>
- Gao Y., Zhang L., Wang Y. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 2828.
<https://doi.org/10.1021/jp910528m>
- Voroshylova Iu.V., Dakhova E.A., Chaban V.V. et al. // Kharkov University Bulletin. 2010. V. 895. № 18. P. 159.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.13,577.322.3,577.356

АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ АЛЬБУМИНА
В ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Н. П. Маломуж^а, А. В. Хорольский^{б,*}

^а Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина

^б Полтавский национальный педагогический университет имени В.Г. Короленко, Полтава, Украина

*e-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com

Поступила в редакцию 07.04.2020 г.

После доработки 24.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

Обсуждены изменения структуры и размеров макромолекул сывороточного альбумина человека и бычьего сывороточного альбумина в водных растворах в зависимости от температуры, концентрации и кислотно-щелочного баланса среды. Принято во внимание, что изменение гидродинамического радиуса макромолекулы служит одним из индикаторов структурных фазовых превращений глобулярных белков. Обсуждены методы определения радиусов макромолекул из данных по сдвиговой вязкости их растворов и данных по самодиффузии макромолекул в них. Произведено тщательное сравнение значений гидродинамического радиуса макромолекул альбумина, полученных указанными методами. Показана возможность на основании полученных данных сделать выводы о характере связности молекул воды с макромолекулами белков.

Ключевые слова: гидродинамический радиус макромолекул, сдвиговая вязкость растворов, самодиффузия макромолекул альбумина, ячеечный подход

DOI: 10.31857/S0044453721020199

Структура и свойства белков продолжают оставаться в центре внимания исследователей – медиков, химиков, физиков и т.п. Особенности изменения структуры белков при их растворении в воде и водных растворах – основные вопросы изучения для физиков. В этой работе мы остановимся на подобных превращениях, происходящих с макромолекулами альбумина – важнейшего компонента плазмы крови. В дальнейшем рассмотрим биомacroмолекулы сывороточного альбумина человека и бычьего сывороточного альбумина.

Сывороточный альбумин человека (САЧ) состоит из 585 аминокислотных остатков, объединенных в одну макромолекулярную цепь с молекулярной массой 66.5 кДа [1]. В кристаллическом состоянии макромолекула САЧ свернута в компактную конформацию правильной треугольной призмы сердцевидной формы с размерами ~80 и ~30 Å [2]. Бычий сывороточный альбумин (БСА) состоит из 583 остатков аминокислот, объединенных в макромолекулу с молекулярной массой 66.5 кДа и пространственной структурой, подобной структуре сывороточного альбумина человека [1, 3]. Аминокислотные последовательности САЧ и БСА идентичны на 75.52% [4].

Общепринятой является доменная структура САЧ и БСА. При физиологических значениях pH вторичная структура САЧ и БСА состоит из альфа-спиралей (50–68%) и бета-складок (16–18%), стабилизированных водородными связями, а также неупорядоченной части макромолекулярной цепи [1, 3, 5]. Благодаря 17 дисульфидным связям между цистеиновыми остатками альфа-спиралей образуется третичная структура указанных альбуминов: формируются три домена, каждый из которых образован субдоменами из трех альфа-спиралей, а гидрофобные взаимодействия между доменами определяют глобулярную структуру белков [1, 3].

Отличия в нуклеотидных последовательностях альбуминов приводят к некоторому изменению гидрофобности и конформационной подвижности макромолекулы САЧ по сравнению с макромолекулой БСА [4]. Одно из отличий строения САЧ от БСА – присутствие в макромолекулярной цепи БСА двух остатков триптофана (Trp134 и Trp213) и одного остатка триптофана в макромолекуле САЧ (Trp214) [1].

При растворении в воде, а также в водных и биологических растворах вследствие взаимодействия с водой жесткая конформация макромолекул альбумина должна нарушаться. В наиболь-

шей степени это касается тех особенностей структуры альбумина, которые обусловлены кулоновскими силами. При растворении происходит небольшое перераспределение локально заряженных участков макромолекулы альбумина, что изменяет ее гидрофильные и гидрофобные свойства. Гидрофобность может быть причиной уплотнения макромолекул альбумина, т.е. уменьшения размеров макромолекулы, в то время как преобладание гидрофильных взаимодействий может способствовать преобразованию компактного доменного строения в квазилинейную структуру [1, 4]. Следовательно, и гидрофобные, и гидрофильные взаимодействия могут содействовать разрушению доменной структуры альбумина в растворе, которая присуща кристаллическому состоянию биомолекулы.

По сути дела, при растворении в воде происходят такие трансформации макромолекул альбумина, которые можно рассматривать как внутренний структурный фазовый переход. Преобразования структуры макромолекулы альбумина будут менять и структуру водного окружения. Одна из характеристик подобного фазового перехода – изменение размера макромолекулы.

Одним из индикаторов отмеченных структурных фазовых превращений служит изменение гидродинамического радиуса. Последний исследуется различными физико-химическими методами: фотонной корреляционной спектроскопией [6, 7], малоугловым рассеянием нейтронов [8, 9], атомно-силовой микроскопией [10], малоугловым рассеянием рентгеновских лучей [11], ЯМР-спектроскопией с импульсным градиентом магнитного поля [12], гель-проникающей хроматографией [13], капиллярной вискозиметрией [14].

Наше внимание сосредотачивается на методах, позволяющих определить радиус макромолекул альбумина как индикатор конформационных переходов с помощью значений сдвиговой вязкости растворов макромолекул и коэффициентов самодиффузии макромолекул в них. Эти методы позволяют: 1) исследовать изменение гидродинамического радиуса макромолекулы в зависимости от температуры, концентрации, кислотно-щелочного баланса (рН), наличия солей и природы буферных растворов; 2) анализировать динамику молекул растворителя, связанных межмолекулярными взаимодействиями с макромолекулой.

Чтобы дифференцировать эффекты температуры, концентрации и кислотно-щелочного баланса (рН) на внутреннюю структуру макромолекулы, проводится сравнение температурно-концентрационных зависимостей гидродинамического радиуса макромолекул альбуминов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИУСОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ИЗ ДАННЫХ ПО СДВИГОВОЙ ВЯЗКОСТИ ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Исходным является соотношение между массовой c_m и объемной φ концентрациями раствора макромолекул:

$$\varphi = \frac{4\pi R^3 c_m \rho N_A}{3M}, \quad (1)$$

где R – радиус примесной частицы, ρ – плотность раствора, N_A – постоянная Авогадро, M – молекулярная масса вещества. Отсюда следует, что эффективный радиус макромолекулы определяется соотношением:

$$R = \gamma \varphi^{1.3}, \quad \gamma = d(\rho c_m)^{-1/3}, \quad d = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi N_A}}, \quad (2)$$

в котором массовая плотность определяется линейной комбинацией:

$$\rho = \rho_w(1 - c_m) + \rho_{alb}c_m, \quad (3)$$

где ρ_w – массовая плотность воды, а ρ_{alb} – массовая плотность сухого альбумина. Для макромолекул альбумина $d_{alb} = 2.98 \times 10^{-8}$ кг^{1/3}.

В разбавленных растворах макромолекулы приближенно можно считать сферическими частицами. В этом предположении усредненную вязкость раствора $\bar{\eta}$ можно оценивать по теории Бэтчелора [15], которая приводит к формуле:

$$\bar{\eta} = \eta_0(1 + a_1\varphi + a_2\varphi^2 + \dots), \quad (4)$$

$$a_1 = 2.5, \quad a_2 = 5.2,$$

где η_0 – вязкость растворителя (воды). В линейном по φ приближении формула (4), как и должно быть, совпадает с формулой Эйнштейна [16]. Отметим, что квадратичный по φ вклад в (4) обусловлен гидродинамическими взаимодействиями между макрочастицами. Из уравнения (4), переписанного в виде:

$$a_1\varphi + a_2\varphi^2 + \dots = \lambda,$$

где $\lambda = \frac{\bar{\eta}}{\eta_0} - 1$, следует, что $\varphi(\lambda)$ при $\lambda \ll 1$ представляется рядом по степеням λ :

$$\varphi(\lambda) = b_1\lambda + b_2\lambda^2 + \dots, \quad (5)$$

$$b_1 = \frac{1}{a_1} = 0.4, \quad b_2 = \frac{a_2}{a_1^3} = -0.3328.$$

Подставляя полученные таким путем значения φ в (2), находим:

$$R_{\eta} = \gamma(b_1\lambda)^{1/3} \left[1 + \frac{b_2}{3b_1}\lambda - \frac{1}{9}\left(\frac{b_2}{b_1}\right)^2\lambda^2 + \dots \right]. \quad (6)$$

Формула Бэтчелора оказывается применимой вплоть до объемных концентраций $\phi \leq 0.2$, что соответствует отношению вязкостей: $\bar{\eta}/\eta_0 < 1.5$. К сожалению, дальнейшее обобщение метода Бэтчелора сталкивается со значительными трудностями при нахождении членов ряда теории возмущений более высокого порядка, нахождении суммы ряда и даже в решении вопроса о его сходимости.

При $\phi > 0.2$ прогресс в определении эффективных радиусов макромолекул связан с использованием ячеечных моделей [17], в которых учитывается, что гидродинамические возмущения, вызываемые примесными частицами, локализируются, главным образом, внутри сферической ячейки, которая окружает частицу. Также считается, что на границе ячейки нормальная составляющая скорости возмущения и тангенциальные составляющие напряжений равны нулю, что эквивалентно отсутствию трения на внешней поверхности ячейки [17]. Среди различных версий ячеечных подходов мы отдаем предпочтение версии [17, 18], в которой соседние макромолекулы возмущают гидродинамическое поле вращающейся частицы. В этом случае свойства симметрии затравочного и возмущенного гидродинамических полей используются максимально полно. В работах [17, 18] показано, что вязкость разбавленных растворов макромолекул определяется формулой:

$$\bar{\eta} = \eta_0 \frac{\psi(1 - \psi)}{\psi(1 - \psi) + 1 - \sqrt{1 + 2\psi^2(1 - \psi)}}, \quad (7)$$

где $\psi = (R_0/R)^3$, R_0 – радиус макромолекулы и R – радиус ячейки. Таким образом, задача определения средней вязкости раствора макромолекул сводится к установлению взаимосвязи между параметром модели $\psi = (R_0/R)^3$ и величиной удельного объема:

$$\phi = V_0/V, \quad (8)$$

измеряемого экспериментально, где V_0 – суммарный объем, занимаемый макромолекулами, V – объем системы. Формула (7) позволяет описать поведение вязкости разбавленных растворов макромолекул вплоть до значений объемной концентрации частиц $\phi \leq 0.5$, что фактически совпадает с плотностью раствора, соответствующей непосредственному контакту всех ближайших соседей [17, 18]. Важно отметить, что при концентрациях $\phi \leq 0.2$ формулы (7) и (4) полностью эквивалентны друг другу (это обстоятельство следует непосредственно из построения (7)).

Уравнение (7) применяется нами для определения эффективной объемной концентрации ϕ :

$$\bar{\eta}_{\text{exp}} = \eta_{(7)}(\phi). \quad (9)$$

Эффективный радиус макромолекул находится непосредственно по формуле (2). Независимый способ определения эффективных радиусов макромолекул связан с коэффициентом их самодиффузии.

ОЦЕНКА РАДИУСОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ИЗ ДАННЫХ О КОЭФФИЦИЕНТЕ САМОДИФФУЗИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Характер зависимости коэффициента самодиффузии от объемной концентрации ϕ обычно представляется в виде:

$$D_S = D_0(1 + f(\phi)), \quad (10)$$

напоминающем формулу (4) для сдвиговой вязкости, где D_0 – коэффициент самодиффузии примесной макромолекулы в предельно разбавленном растворе:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_0}. \quad (11)$$

В соответствии с (11), радиус R_0 изолированной макромолекулы принимается равным:

$$R_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0}.$$

С другой стороны, коэффициент самодиффузии D_S примесной макромолекулы можно представить в виде:

$$D_S = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_D}, \quad (12)$$

где R_D имеет смысл эффективного радиуса макромолекулы. Для его нахождения в общем случае представляем R_D в виде: $R_D = R_0 + \delta R \equiv R_0(1 + u)$. Тогда

$$D_S = D_0 \frac{1}{1 + u}, \quad (13)$$

и

$$\phi = \phi_0(c)(1 + u)^3, \quad (14)$$

где $\phi_0(c) = (R_0/\gamma)^3$. Подставляя (13) и (14) в (10), получаем следующее уравнение для определения u :

$$\frac{1}{1 + u} = 1 + f(\phi_0(1 + u)^3). \quad (15)$$

Если $\phi \ll 1$ для решения (15) можно использовать теорию возмущений. В этом случае

$$\delta R = R_0 \left[-a_1 \phi + (a_1^2 - a_2) \phi^2 + \dots \right], \quad (16)$$

где

$$a_1 = \left. \frac{\partial f(\phi)}{\partial \phi} \right|_0, \quad a_2 = \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f(\phi)}{\partial \phi^2} \right|_0, \dots \quad (17)$$

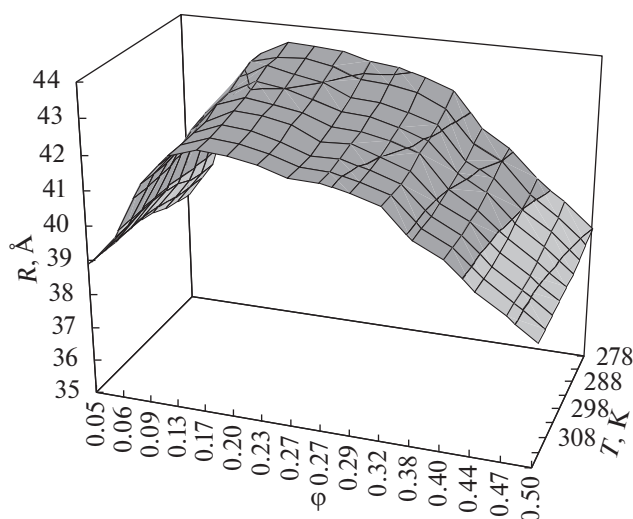


Рис. 1. Температурно-концентрационные зависимости эффективных радиусов макромолекул бычьего сывороточного альбумина при pH 5.2 [19].

ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ МАКРОМОЛЕКУЛ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

Для получения эффективных радиусов макромолекул БСА нами используются экспериментальные значения сдвиговой вязкости в их водных растворах, полученные в [19]. С использованием формул (7)–(9) и (2) ячеечного подхода, получены температурные и концентрационные зависимости эффективного радиуса макромолекул. Поверхности эффективных радиусов макромолекул БСА в интервале концентраций 2.0–20.0 мас. % ($\varphi = (0.05 \div 0.49)$) и температур 278–318 К при постоянном значении pH 5.0 (что соответствует окрестности изоэлектрической точки БСА) представлены на рис. 1.

Как видим, при всех исследованных температурах концентрационные зависимости эффективного радиуса $R_{\eta}^{(BCA)}$ макромолекул БСА существенно немонокотны. При концентрациях ~ 5 мас. % ($\varphi \approx 0.17$) величины $R_{\eta}^{(BCA)}$ принимают максимальные значения и достаточно быстро спадают в обе стороны от максимума. При концентрациях, больших 10 мас. % ($\varphi \approx 0.32$), концентрационные зависимости квазилинейны.

Наблюдаемый концентрационный максимум зависимости эффективных радиусов $R_{\eta}^{(BCA)}$ соответствует изолированным макромолекулам, так как переход от изолированных макромолекул к макромолекулам с перекрывающимися опушками происходит при $c^* \approx 7$ мас. % ($\varphi \approx 0.23$) [20, 21]. Положение максимума эффективного радиуса $R_{\eta}^{(BCA)}$ находится в физиологическом интервале

концентраций альбумина (35–55 г/л) в плазме крови [19] и соответствует наибольшей площади поверхности макромолекулы. В свою очередь это обеспечивает максимальный доступ к центрам связывания альбумина для выполнения одной из главных его функций – транспортной [1].

Сравним размеры макромолекул БСА, полученных нами из анализа сдвиговой вязкости их водных растворов, с имеющимися литературными данными. В работе [22] методом динамического рассеяния света для разбавленных водных растворов БСА (температура $T = 298$ К, кислотно-щелочной баланс pH 5.0, концентрация ионов $I = 0.15$ М) определен коэффициент самодиффузии $D_s = (6.14 \pm 0.03) \times 10^{-11}$ м²/с, который, в соответствии с (12), приводит к $R_D^{(BCA)} = (39.92 \pm 0.03)$ Å. Это значение практически совпадает с $R_{\eta}^{(BCA)} = (39.90 \pm 0.05)$ Å, полученным нами из анализа вязкости при $c = 2.14$ мас. % ($\varphi = 0.06$), $T = 298$ К, pH 5.2. Подчеркнем, что значение pH растворов в обоих сравниваемых случаях находится вблизи изоэлектрической точки растворов БСА.

Метод динамического рассеяния света для определения значений коэффициента самодиффузии макромолекул альбумина используется также в работе [23]. При $c = 1$ мас. % ($\varphi = 0.024$), $T = 296$ К, pH 5.0 и $I = 0.023$ М гидродинамический радиус оказывается равным: $R_D^{(BCA)} = 37.9$ Å. Это значение также хорошо коррелирует с полученным из анализа рис. 2, если соответствующую кривую экстраполировать к значениям концентрации ~ 1 мас. % ($\varphi = 0.024$).

В работе [24] методом диффузии через пористые диафрагмы для разбавленных водных растворов БСА ($c = 2.79$ мас. % ($\varphi = 0.08$), $T = 298$ К, pH 4.7) получен коэффициент самодиффузии, используя который и формулу (12), рассчитаем: $R_D^{(BCA)} = 36.9$ Å. Это значение несколько меньше величины гидродинамического радиуса $R_{\eta}^{(BCA)} = (41.50 \pm 0.05)$ Å, полученного нами из анализа вязкости водного раствора БСА со свойствами $c = 2.79$ мас. % ($\varphi = 0.08$), $T = 298$ К, pH 5.2. Здесь некоторое расхождение величин гидродинамических радиусов макромолекул БСА можно связать с несоответствием кислотно-щелочных балансов (pH) растворов и присутствием ионов солей в растворах работы [24].

В работе [25] на основе вискозиметрических данных для предельно разбавленных растворов БСА с использованием обобщенной формулы Эйнштейна для макромолекул вытянутой формы

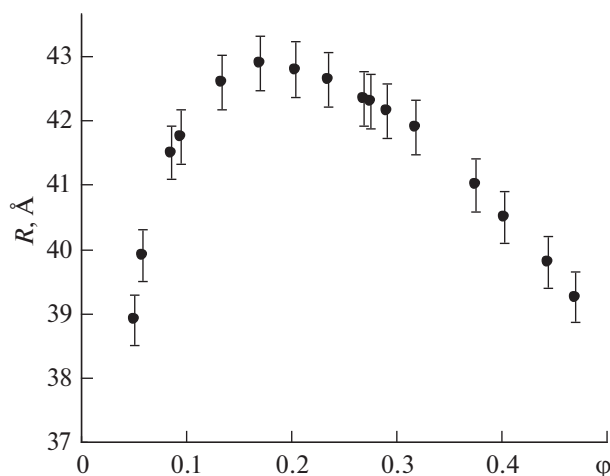


Рис. 2. Концентрационная зависимость эффективных радиусов БСА в водном растворе при $T = 298 \text{ K}$ и $\text{pH} 5.2$ [19].

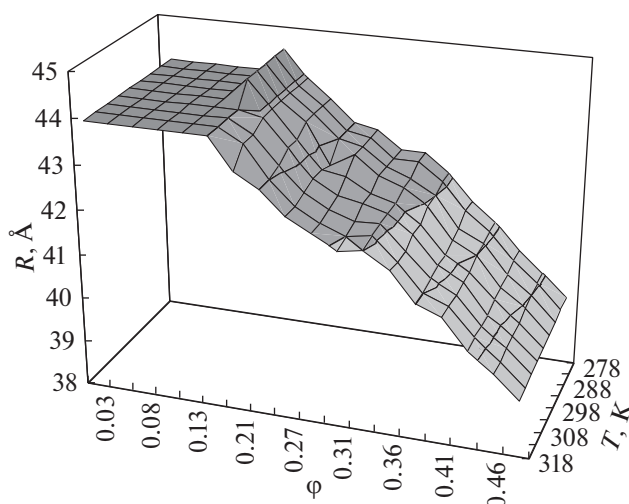


Рис. 3. Температурно-концентрационные зависимости эффективных радиусов макромолекул сывороточного альбумина человека при $\text{pH} 7.0$ [27].

[26] получена эффективная длина большой полуоси сфероида вращения: $R_{\eta}^{(\text{BCA})} = 41.5 \text{ Å}$.

Сравнение величин эффективных радиусов макромолекул БАС, рассчитанных из данных о вязкости R_{η} , согласно формуле (7), и данных о коэффициенте самодиффузии R_D , согласно формуле (12), приведено в табл. 1. В скобках указаны свойства раствора – температура T , показатель кислотно-щелочного баланса pH и концентрация ионов (I, M) в растворе.

Таким образом, полученные нами результаты хорошо коррелируют с литературными данными. Кроме того, корректировка значений гидродинамического радиуса макромолекул альбумина по формулам (16), (17) позволяет добиваться практически полной согласованности данных, полученных на основе сдвиговой вязкости и самодиффузии. Некоторая неоднозначность сравнения радиусов макромолекулы определяется несоответствием pH раствора и присутствием ионов солей, к которым чувствительна структура альбумина.

ЭФФЕКТИВНЫЕ РАДИУСЫ МАКРОМОЛЕКУЛ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА ЧЕЛОВЕКА

Для получения температурных и концентрационных зависимостей эффективных радиусов макромолекул САЧ нами используются формулы (7)–(9) и (2) ячеечного подхода и экспериментальные значения сдвиговой вязкости в работе [27]. Поверхность эффективных радиусов макромолекул САЧ как функция температуры в интервале $278\text{--}318 \text{ K}$ и концентрации в диапазоне $0.82\text{--}18.2 \text{ мас. \%}$ ($\phi = (0.03\div 0.48)$) для значения $\text{pH} 7.0$ представлена на рис. 3.

В работе [27] показано, что во всем температурном интервале можно выделить три области концентраций: 1) $0.82\text{--}3.65 \text{ мас. \%}$ ($\phi = (0.03\div 0.14)$), где эффективные радиусы сывороточного альбумина человека остаются неизменными; 2) $4.6\text{--}9.45 \text{ мас. \%}$ ($\phi = (0.18\div 0.31)$), где эффективные радиусы альбумина в водном растворе уменьшаются и 3) $10.2\text{--}18.2 \text{ мас. \%}$ ($\phi = (0.33\div 0.48)$), где эффективные радиусы мак-

Таблица 1. Сравнение величин эффективных радиусов макромолекул БАС, рассчитанных из данных о вязкости (R_{η}) и о коэффициенте самодиффузии (R_D)

$c, \text{ мас. \%}$	ϕ	$R_{\eta}(T, \text{pH}, I), \text{ Å}$	$R_D(T, \text{pH}, I), \text{ Å}$
1.00	0.024	35.6 (296 K, 5.2, 0)	37.9 (296 K, 5.0, 0.023)
2.14	0.06	39.90 (298 K, 5.2, 0)	39.92 (298 K, 5.0, 0.15)
2.79	0.08	41.5 (298 K, 5.2, 0)	36.9 (298 K, 4.7, 0.1) 40.3 (298 K, 4.7, 0.1)*

* Расчет с использованием поправок по формулам (16), (17).

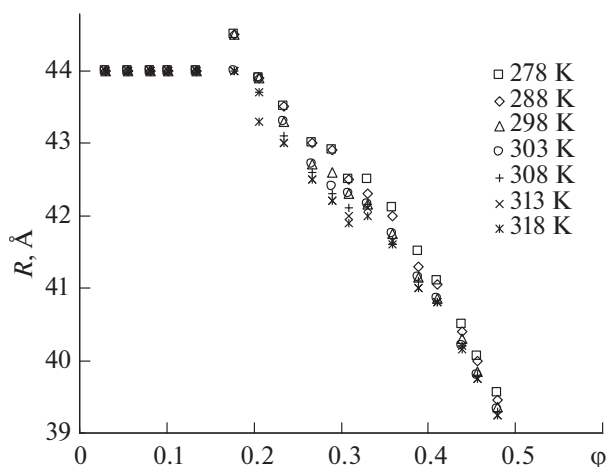


Рис. 4. Концентрационная зависимость эффективных радиусов макромолекул САЧ вдоль изотерм при pH 7.0 [27].

ромолекул альбумина с ростом концентрации линейно уменьшаются, причем угол наклона слабо зависит от температуры (рис. 4).

В работе [27] построены зависимости концентрации от температуры $C = f(T)_{R=\text{const}}$, при которых радиус макромолекулы САЧ остается неизменным. Кривая, которой отвечает $R_{\eta}^{(\text{САЧ})} = (42.53 \pm 0.05) \text{ \AA}$ в концентрационном диапазоне 7.0–10.0 мас. % ($\phi = 0.21 \div 0.28$), имеет два минимума при температурах $T_{\text{min}1} = 298 \pm 1 \text{ K}$ и $T_{\text{min}2} = 314 \pm 1 \text{ K}$ и один максимум при температуре $T_{\text{max}} = 303 \pm 1 \text{ K}$. При этом температурный интервал между локальными минимумами соответствует границам существования теплокровных организмов [27]. В работе [28] изменение конформации альбумина в температурном интервале 293–338 K связывают с динамическим фазовым переходом, происходящим в воде при $\sim 315 \text{ K}$ (42°C). При росте концентрации САЧ возрастает роль взаимодействий воды с макромолекулами альбумина. Конформационную динамику альбумина авторы работы [29] связывают с изменением свойств воды, происходящим в физиологическом диапазоне температур.

Сравним размеры макромолекул САЧ, полученных нами из анализа сдвиговой вязкости их водных растворов, с имеющимися литературными данными. В работе [9] методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы разбавленные водные растворы САЧ ($I = 0.15 \text{ M}$): результаты свидетельствуют в пользу вероятности конформации САЧ в виде несимметричного сплюсненного эллипсоида радиусом 42.5 \AA , что хорошо коррелирует с нашими результатами.

В работах [29, 30] методами фотонной корреляционной спектроскопии и молекулярной ди-

намики в разбавленных водных растворах САЧ ($c = 0.1 \text{ мас. \%}$ ($\phi = 0.004$), $T = 298\text{--}323 \text{ K}$, ($0.075 \text{ M} < I < 0.225 \text{ M}$)) показана независимость величины гидродинамического радиуса $R_D^{(\text{САЧ})} = 50 \pm 3 \text{ \AA}$ от температуры, что хорошо коррелирует с полученными нами результатами для концентраций $\phi < 0.15$ (см. рис. 4). Некоторое расхождение наших результатов $R_{\eta}^{(\text{САЧ})} = 44 \text{ \AA}$ для макромолекул САЧ с величиной $R_D^{(\text{САЧ})} = 50 \pm 3 \text{ \AA}$ в работе [29] можно связать с присутствием в последних растворах ионов хлорида натрия.

В работах [6, 31] представлены несколько меньшие значения гидродинамического радиуса $R_D^{(\text{САЧ})} = (30.5 \pm 0.5) \text{ \AA}$, полученные методом динамического рассеяния света для разбавленных водных растворов САЧ ($c = 0.5\text{--}2 \text{ мас. \%}$ ($\phi = 0.018 \div 0.074$), $T = 298 \text{ K}$, pH 7). Эти величины гидродинамических радиусов макромолекул САЧ сопоставимы с радиусами инерции макромолекул САЧ, полученными методом малоуглового рассеяния нейтронов [11]. В работе [6] отмечается независимость величины гидродинамического радиуса от концентрации для разбавленных растворов САЧ, что характерно и для построенной нами температурно-концентрационной зависимости в области разбавленных растворов САЧ ($\phi < 0.15$).

Таким образом, полученные нами результаты сопоставимы с литературными данными. Как и выше, сравнение радиусов макромолекулы затрудняется несоответствием значений pH раствора и присутствием ионов солей, к которым чувствительна структура альбумина.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проанализированы изменения структуры и размеров макромолекул САЧ и БСА в водных растворах в зависимости от температуры, концентрации и кислотно-щелочного баланса (pH) среды. Специальное внимание уделено сравнению значений гидродинамического радиуса, полученных из данных о самодиффузии макромолекул и из данных по сдвиговой вязкости водных растворов макромолекул. Важность этих вопросов определяется необходимостью аккуратного учета влияния воды на структуру белков.

Определение радиусов макромолекул из данных по сдвиговой вязкости их растворов с помощью ячеечных подходов оказывается одним из самых простых и эффективных методов. Важной особенностью используемого нами ячеечного подхода [17, 18] является то, что при $\phi < 0.2$ он приводит к результатам, в точности совпадающим с полученными методами Эйнштейна [16] и Бэтчелора [15]. Он дополняет и уточняет картину

особенностей динамики биомакромолекул в водных растворах, полученных другими методами.

Подчеркнем, что анализ размеров макромолекул, полученных различными методами, чрезвычайно важен для изучения изменений структуры макромолекулярных клубков вследствие их взаимодействия с водой при растворении в ней, а также при учете взаимодействия между опущками различных клубков, особенно при их перекрытии, и взаимодействия с ионами кислот и щелочей, растворенных в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peters Jr.T.* All About Albumin: Biochemistry, Genetics, and Medical Applications. Academic Press, 1996. 432 p.
2. *He X.M., Carter D.C.* // Nature. 1992. V. 358 (6383). P. 209.
<https://doi.org/10.1038/358209a0>
3. *Majorek K.A., Porebski P.J., Dayal A. et al.* // Molecular Immunology. 2012. V. 52. P. 174.
<https://doi.org/10.1016/j.molimm.2012.05.011>
4. *Akdogan Y., Reichenwallner J., Hinderberger D.* // PLoS ONE. 2012. V. 7 (9). P. e45681.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0045681>
5. *Carter D.C., Ho J.X.* // Adv. Protein Chem. 1994. V. 45. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/s0065-3233\(08\)60640-3](https://doi.org/10.1016/s0065-3233(08)60640-3)
6. *Luik A.I., Naboka Yu.N., Mogilevich S.E. et al.* // Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc. 1998. V. 54. № 10. P. 1503.
[https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(98\)00171-1](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(98)00171-1)
7. *Maslova M.N., Zaritskiy A.R., Chaykov L.L.* // Biophysical J. 2014. V. 106. № 2. P. 457a.
<https://doi.org/10.1016/j.bpj.2013.11.2595>
8. *Sjöberg B., Mortensen K.* // Biophys. Chemist. 1994. V. 52. P. 131.
[https://doi.org/10.1016/0301-4622\(94\)00089-1](https://doi.org/10.1016/0301-4622(94)00089-1)
9. *Киселев М.А., Грызунов Ю.А., Добрецов Г.Е. и др.* // Биофизика. 2001. Т. 46. № 3. С. 423.
10. *Chicea D., Chicea R., Chicea L.M.* // Rom. Reports Phys. 2013. V. 65. № 1. P. 178.
11. *Olivieril J.R., Craievich A.F.* // Eur. Biophys. J. 1995. V. 24. P. 77.
<https://doi.org/10.1007/bf00211402>
12. *Wilkins D.K., Grimshaw S.B., Receveur V. et al.* // Biochemistry. 1999. V. 38. P. 16424.
<https://doi.org/10.1021/bi991765q>
13. *Qian J., Tang Q., Cronin B. et al.* // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1194. № 1. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.040>
14. *Monkos K.* // Biochimica et Biophysica Acta. 2004. V. 1700. № 1. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2004.03.006>
15. *Batchelor G.K.* An Introduction to Fluid Dynamics. Cambridge University Press, 1967. 615 p.
16. *Einstein A.* // Ann. Phys. 1906. V. 19. P. 289.
<https://doi.org/10.1002/andp.19063240204>
17. *Malomuzh N.P., Orlov E.V.* // Ukr. J. Phys. 2005. V. 50. № 6. P. 618.
18. *Orlov E.V.* // Colloid J. 2010. V. 72. P. 820.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X1006013X>
19. *Khorolskiy O.V., Moskalenko Yu.D.* // Ukr. J. Phys. 2020. V. 65. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.15407/ujpe65.1.41>
20. *Khorolskiy O.V.* // Ibid. 2018. V. 63. № 2. P. 144.
<https://doi.org/10.15407/ujpe63.2.144>
21. *Malomuzh N.P., Bulavin L.A., Gotsulskiy V.Ya. et al.* // Ibid. 2020. V. 65. № 2. P. 151.
<https://doi.org/10.15407/ujpe65.2.151>
22. *Yadav S., Shire S.J., Kalonia D.S.* // Pharm. Res. 2011. V. 28. № 8. P. 1973.
<https://doi.org/10.1007/s11095-011-0424-7>
23. *Gaigalas A.K., Hubbard J.B., McCurley M. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 2355.
<https://doi.org/10.1021/j100184a063>
24. *Keller K.H., Canales E.R., Yum S.I.* // Ibid. 1971. V. 75. P. 379.
<https://doi.org/10.1021/j100673a015>
25. *Jachimaska B., Pajor A.* // Bioelectrochemistry. 2012. V. 87. P. 138.
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2011.09.004>
26. *Brenner H.* // J. Multiphase Flow. 1974. V. 1. P. 195.
[https://doi.org/10.1016/0301-9322\(74\)90018-4](https://doi.org/10.1016/0301-9322(74)90018-4)
27. *Khorolskiy O.V.* // Ukr. J. Phys. 2019. V. 64. № 4. P. 287.
<https://doi.org/10.15407/ujpe64.4.287>
28. *Bardik V., Gotsulskii V., Pavlov E. et al.* // J. Mol. Liq. 2012. V. 176. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.09.012>
29. *Atamas N., Bardik V., Bannikova A. et al.* // Ibid. 2017. V. 235. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.017>
30. *Atamas N., Bardik V.Y., Komisarenko S. et al.* // Atti Accad. Pelorit. Pericol. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. 2019. V. 97. № S2. P. A16.
<https://doi.org/10.1478/AAPP.97S2A16>
31. *Hushcha T.O., Luik A.I., Naboka Y.N.* // Talanta. 2000. V. 53. № 1. P. 29.
[https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(00\)00454-9](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(00)00454-9)

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ
МАКРОТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ
С ФТАЛОЦИАНИНОМ И ФТОРИД-АНИОНОМ В РАМКАХ ТЕОРИИ
ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2021 г. Д. В. Чачков^{a,*}, О. В. Михайлов^{b,**}

^a Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук – филиал Федерального государственного учреждения “Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук”, 420111 Казань, Россия

^b Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Казань, Россия

*e-mail: de2005c@gmail.com

**e-mail: olegmkhly@gmail.com, ovm@kstu.ru

Поступила в редакцию 22.04.2020 г.

После доработки 22.04.2020 г.

Принята к публикации 26.05.2020 г.

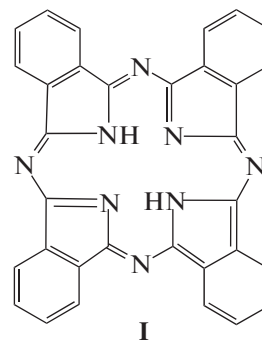
Посредством теории функционала плотности (DFT) в варианте OPBE/TZVP осуществлен расчет молекулярных структур гетеролигандных (6666)макротетрациклических хелатов М(III) (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) с (NNNN)-донорноатомным лигандом – фталоцианином и F-анионом. Обнаружено, что все эти металлокомплексы обладают структурой слегка искаженной тетрагональной пирамиды, где комплексообразователь М(III) в той или иной степени приподнят над ее основанием, которое составляют донорные атомы азота. Приведены значения важнейших длин связей, валентных и невалентных углов в данных комплексах. Констатировано, что все шестичленные металлохелатные циклы в восьми из девяти этих металлохелатов идентичны друг другу, причем как по сумме входящих в них валентных углов, так и по их ассортименту; единственным исключением является комплекс Mn(III), в котором эти металлоциклы равны лишь попарно. Отмечено, что в каждом из вышеуказанных координационных соединений имеет место весьма сильно выраженная делокализация электронной плотности в пределах всего макроцикла. Рассчитаны также значения стандартной энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования этих соединений.

Ключевые слова: молекулярная структура, гетеролигандный комплекс, фталоцианин, фторид-анион, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453721020072

Фталоцианин или тетра[бензо]порфиразин I принадлежит к числу тех азотсодержащих макроциклических органических соединений, которые в настоящее время нашли весьма значительное приложение в самых различных отраслях науки и техники. Уже достаточно давно было обнаружено, что вещества такого типа благодаря наличию в них четырех донорных атомов азота способны выступать в качестве макроциклических лигандов и формировать чрезвычайно устойчивые (6666)макротетрациклические хелатные комплексы с ионами почти всех металлов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, причем с самыми различными состояниями окисления комплексообразователей (см., в част-

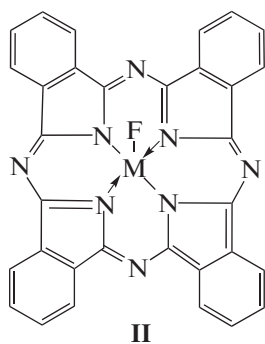
ности, [1–7]). Соответственно этому общее количество публикаций, посвященных данному



макроциклическому лиганду и его производным, измеряется согласно [1–7] уже как минимум че-

тырехзначным числом. В целом ряде этих работ так или иначе рассматривались гетеролигандные тетрагонально-пирамидальные или тетрагонально-бипирамидальные металлохелаты, содержащие различные (NNNN)-донорноатомные лиганды из категории порфиринов, порфиразинов и/или фталоцианинов, донорные атомы которых располагаются по вершинам плоского четырехугольника (как правило, квадрата, ромба или прямоугольника), и один или два монодентатных ацидוליганда (в частности, галогенид-ионы), располагающиеся в вершинах тетрагональной пирамиды (при КЧ = 5) или же бипирамиды (при КЧ = 6) [5].

Обращает на себя внимание, однако, тот факт, что в практически необъятной ныне литературе по металлмакроциклическим соединениям практически отсутствуют какие-либо сведения о таких гетеролигандных макроциклических комплексах, в состав которых наряду с различными порфиринами, порфиразинами и фталоцианинами входят также фторид-анионы. Информация о подобных координационных соединениях присутствует лишь в очень немногих публикациях, а именно в [7–11]; в их числе – комплексы двух $3d$ -элементов (Cr(III) [7], Fe(III), Fe(IV) [8]) и одного $4d$ -элемента (Nb(V) [9–11]). (Справедливости ради, однако, следует сказать, что имеется довольно большое количество публикаций, в которых были рассмотрены комплексы, содержащие фторзамещенные порфирины и фталоцианины [12, 13]). В связи с этим представляется интересным осуществить квантово-химический расчет молекулярных структур гетеролигандных металлохелатов с дважды депротонированной формой фталоцианина I и фторид-анионом общей формулы II ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$)



с использованием популярного ныне метода, базирующегося на теории функционала плотности (DFT), результаты которого, с одной стороны, могли бы способствовать устранению вышеуказанного пробела в современной координационной химии (NNNN)-донорноатомных органических соединений вышеуказанной категории (имеющих, как уже указывалось выше, весьма важное практическое значение), с другой стороны, расширить наши представления о специфике коорди-

нации “аксиальных” лигандов вообще и галогенидных в частности к комплексообразователям M(III) различных $3d$ -элементов. Рассмотрение всего этого и будет предметом данной статьи.

МЕТОД РАСЧЕТА

Для проведения квантово-химического расчета в данной работе, равно как и в более ранних наших публикациях [14–16], был задействован метод функционала плотности (DFT) OPBE/TZVP со стандартным расширенным базисом TZVP [17, 18] и функционалом OPBE [19, 20], который согласно данным [20–24] в случае комплексов $3d$ -элементов дает достаточно точное соотношение между энергиями состояний с различной спиновой мультиплетностью и в то же время надежно характеризует важнейшие параметры их молекулярных структур. Соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось расчетом вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все равновесные структуры, соответствовавшие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели лишь положительные значения частот. При этом для комплексов Ti(III), Cr(III) и Fe(III) рассматривались спиновые мультиплетности 2, 4 и 6, для комплексов V(III), Mn(III), Co(III) – мультиплетности 1, 3 и 5, для комплексов Sc(III) и Cu(III) – мультиплетности 1 и 3, для комплекса Ni(III) – мультиплетности 2 и 4.

Из оптимизированных при указанных мультиплетностях структур выбиралась та, которая обладала наименьшей энергией. Расчет параметров молекулярных структур при мультиплетностях, отличных от 1, всегда проводился неограниченным методом (UOPBE); при мультиплетности 1 – ограниченным методом (ROPBE). При мультиплетности 1 применялся также вариант расчета неограниченным методом, в сочетании с опцией GUESS=Mix; при этом получаемые результаты всегда были аналогичны результатам, получаемым с использованием ограниченного метода. Расчеты проводились с использованием пакета программ Gaussian09 [25], визуализация полученных при этом данных осуществлялась посредством программы ChemCraft (Version 1.8). Во всех случаях осуществлялась также проверка волновых функций полученных оптимизированных молекулярных структур соответствующих металлокомплексов на стабильность по стандартной процедуре STABLE = OPT; согласно результатам этой проверки, все эти волновые функции соответствовали указанному критерию. Расчет термодинамических параметров осуществляли с использованием методики, описанной в [26].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно полученным нами расчетным данным, основным состоянием координационных соединений Sc(III) ($3p^63d^0$), Ti(III) ($3d^1$), V(III) ($3d^2$) и Cr(III) ($3d^3$) типа II, как и следовало ожидать теоретически исходя из электронных конфигураций поименованных комплексообразователей, являются спиновый синглет, дублет, триплет и квартет соответственно. Для комплексов других рассматриваемых здесь M(III), где в силу специфики электронных конфигураций комплексообразователя могут быть реализованы два и большее число значений спиновых мультиплетностей основного состояния, в качестве таковых реализуются спиновый синглет [Co(III) ($3d^6$), Cu(III) ($3d^8$)], дублет [Ni(III) ($3d^7$)], триплет [Mn(III) ($3d^4$)] и квартет [Fe(III) ($3d^5$)].

Как следует из только что приведенных данных, первые четыре из пяти последних металлохелатов однозначно принадлежат к числу низкоспиновых координационных соединений; хелат же Fe(III) следует отнести к категории соединений с промежуточными между высокоспиновыми и низкоспиновыми комплексами значениями спиновой мультиплетности. У многих из рассматриваемых здесь соединений характерно весьма значительное различие между энергией основного и энергией ближайшего к нему возбужденного состояния с иной спиновой мультиплетностью [триплетной в случае Sc(III), квартетной в случае Ti(III), синглетной – V(III), дублетной – Cr(III), квинтетной – Mn(III), дублетной – Fe(III), триплетной – Co(III), квартетной – Ni(III), триплетной – Cu(III)], которая согласно данным нашего расчета составляет 107.6, 79.9, 44.3, 92.1, 58.6, 61.4, 1.9, 202.1 и 189.6 кДж/моль. Соответствующие этому различию цифры весьма велики для того, чтобы можно было надеяться на проявление здесь спин-кроссовера; определенные ожидания на этот счет дает лишь комплекс Co(III), где различие в энергиях между основным синглетным и ближайшим возбужденным триплетным уровнями оказывается менее 2.0 кДж/моль.

Согласно данным проведенного нами NBO анализа, значения оператора квадрата собственного углового момента (S^2) в рассматриваемых нами комплексах II составляют 0.0000 (Sc), 0.7532 (Ti), 2.0261 (V), 3.7965 (Cr), 2.0561 (Mn), 3.7899 (Fe), 0.0000 (Co), 0.7563 (Ni) 0.0000 (Cu); для эффективных зарядов на атомах M в них имеют место величины +1.43 \bar{e} (Sc), +1.07 \bar{e} (Ti), +0.73 \bar{e} (V), +0.72 \bar{e} (Cr), +0.53 \bar{e} (Mn), +0.69 \bar{e} (Fe), +0.51 \bar{e} (Co), +0.68 \bar{e} (Ni) и +0.81 \bar{e} (Cu). Как можно видеть из приведенных цифр, эффективные заряды на атомах 3d-элементов, входящих в состав этих химических соединений, существенно меньше того формального заряда +3.00 \bar{e} , который имел бы место в том случае (гипотетическом, конеч-

но), когда все имеющиеся в этих самых соединениях двухцентровые химические связи были бы чисто ионными. При этом наибольшее значение данного параметра (и соответственно, наиболее выраженная степень ионности связи 3d-элемент – донорный атом азота) имеет место в комплексе Sc(III), что с учетом наиболее низкой электроотрицательности данного химического элемента (1.3 по шкале Полинга) по сравнению с таковой для остальных рассматриваемых нами 3d-элементов M представляется вполне естественным. Аналогичная ситуация имеет место и для эффективных зарядов на других атомах в этих комплексах (см. *Supplementary Materials*); все это является прямым указанием на весьма высокую степень делокализации электронной плотности в их макроциклах.

Рассчитанные в рамках метода DFT OPBE/TZVP важнейшие длины связей и валентные углы для рассматриваемых нами гетеролигандных металлохелатов M(III) (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) с фталоцианином и фторидным ацидолигандом представлены в табл. 1. Как можно видеть из представленных в ней данных, длины связей (d) между атомами M и N в хелатном узле MN₄, а именно (M1N1), (M1N2), (M1N3) и (M1N4), в ряду Sc–Co в целом уменьшаются, тогда как в ряду Co–Cu они, напротив, возрастают. Из этой динамики выпадает лишь комплекс Mn(III), для которого длины связей (M–N) оказываются более короткими, нежели в таковые в аналогичных комплексах типа II, образованных ближайшими к нему 3d-элементами – Cr и Fe (табл. 1). [Такая же динамика изменения длин связей металл – азот, но без только что указанного исключения наблюдается и для монолигандных фталоцианиновых комплексов M(II) этих же самых 3d-элементов (см. *Supplementary Materials*)]. При этом в шести из девяти рассматриваемых здесь комплексов (где M = Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) все длины связей длины связей (M–N) в MN₄ совершенно одинаковы, в двух других (M = Ti, V) они попарно различны меж собой [$d(M1N1) = d(M1N3)$, $d(M1N2) = d(M1N4)$]. А вот в комплексе Mn(III) для связей 3d-элемент–азот отмечается равенство длин лишь двух из них, две же остальные не равны друг другу; при этом, как можно видеть из табл. 1, между ними имеет место соотношение $d(M1N2) < d(M1N1) = d(M1N3) < d(M1N4)$. Причины столь необычного момента скорее всего следует связывать с асимметричным распределением электронной плотности на связывающих и разрыхляющих МО, образованных с участием 3d-орбиталей данного элемента, но почему оно столь сильно проявляется именно в комплексе Mn(III), остается пока что непонятно. Отметим, однако, что в тех случаях, когда указанное различие между

Таблица 1. Длины связей, валентные и невалентные углы в комплексах М(III) с фталоцианином и фторид-анионом типа II

M	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Длины связей в хелатном узле MN ₄ , пм									
(M1N1)	215.6	204.0	202.7	198.8	195.8	196.1	192.1	192.6	194.5
(M1N2)	215.6	203.0	200.3	198.8	195.1	196.1	192.1	192.6	194.5
(M1N3)	215.6	204.0	202.7	198.8	195.8	196.1	192.1	192.6	194.5
(M1N4)	215.6	203.0	200.3	198.8	196.9	196.1	192.1	192.6	194.5
Длины связей M–F, пм									
(M1F1)	185.7	177.9	175.9	178.1	174.1	183.2	178.5	192.7	200.5
Валентные углы в хелатном узле MN ₄ , град									
(N1M1N2)	81.6	86.0	86.9	88.8	89.4	88.6	89.7	89.7	89.5
(N2M1N3)	81.6	86.0	86.9	88.8	89.4	88.6	89.7	89.7	89.5
(N3M1N4)	81.6	86.0	86.9	88.8	88.3	88.6	89.7	89.7	89.5
(N4M1N1)	81.6	86.0	86.9	88.8	88.3	88.6	89.7	89.7	89.5
(VAS)	326.4	344.0	349.6	355.2	355.4	354.4	358.8	358.8	358.0
Невалентные углы в группировке N ₄ , град									
(N1N2N3)	90.0	91.1	91.5	90.0	89.7	90.0	90.0	90.0	90.0
(N2N3N4)	90.0	88.7	88.2	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(N3N4N1)	90.0	91.1	91.5	90.0	90.3	90.0	90.0	90.0	90.0
(N4N1N2)	90.0	88.7	88.2	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(NVA5)	360.0	359.6	359.4	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0	360.0
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле (N1C4N7C5N4M1), град									
(M1N1C4)	124.4	126.1	126.0	125.4	126.5	125.6	126.2	126.0	125.3
(N1C4N7)	127.6	127.0	127.1	127.6	127.5	128.0	127.9	128.2	128.8
(C4N7C5)	124.3	123.5	123.2	123.6	122.3	122.0	121.5	121.2	121.2
(N7C5N4)	127.6	127.0	127.1	127.6	127.5	128.0	127.9	128.2	128.8
(C5N4M1)	124.4	126.1	126.0	125.4	126.5	125.6	126.2	126.0	125.3
(N4M1N1)	81.6	86.0	86.9	88.8	88.3	88.6	89.7	89.7	89.5
(VAS ⁶)	709.9	712.8	715.6	718.4	718.0	717.8	718.4	719.3	718.9
Валентные углы в 6-членном хелатном цикле (M1N2C2N5C3N1), град									
(M1N2C2)	124.4	126.1	126.0	125.4	125.8	125.6	126.2	126.0	125.3
(N2C2N5)	127.6	127.0	127.1	127.6	127.6	128.0	127.9	128.2	128.8
(C2N5C3)	124.3	123.5	123.2	123.6	122.6	122.0	121.5	121.2	121.2
(N5C3N1)	127.6	127.0	127.1	127.6	127.9	128.0	127.9	128.2	128.8
(C3N1M1)	124.4	126.1	126.0	125.4	125.1	125.6	126.2	126.0	125.3
(N1M1N2)	81.6	86.0	86.9	88.8	89.4	88.6	89.7	89.7	89.5
(VAS ⁶)	709.9	712.8	715.6	718.4	718.4	717.8	718.4	719.3	718.9
Валентные углы в 5-членном цикле (C3N1C4C9C10), град									
(C3N1C4)	109.0	107.8	108.0	108.8	107.8	108.0	107.2	107.7	108.6
(N1C4C9)	109.0	109.3	109.5	109.0	109.7	109.6	110.1	109.8	109.2
(C4C9C10)	106.5	106.8	106.5	106.6	106.4	106.4	106.3	106.3	106.5
(C9C10C3)	106.5	106.8	106.5	106.6	106.5	106.4	106.3	106.3	106.5
(C10C3N1)	109.0	109.3	109.5	109.0	109.6	109.6	110.1	109.8	109.2
(VAS ⁵)	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0	540.0
Валентные углы ∠FMN, град									
(F1M1N1)	112.5	103.8	101.5	98.3	98.0	99.0	94.1	94.2	95.5
(F1M1N2)	112.5	107.1	105.6	98.3	97.0	99.0	94.1	94.2	95.5
(F1M1N3)	112.5	103.8	101.5	98.3	98.0	99.0	94.1	94.2	95.5
(F1M1N4)	112.5	107.1	105.6	98.3	99.2	99.0	94.1	94.2	95.5

величинами $d(M-N)$ вообще имеет место, оно оказывается не слишком значительным [1.0 пм в комплексе Ti(III), 1.8 пм – в комплексе Mn(III) и 2.4 пм – в комплексе V(III)].

Длина связи $3d$ -элемент – фтор в комплексах типа II при переходе от Sc к Cu изменяется, однако, по более сложному (можно сказать, “зигзагообразному”) закону: в ряду Sc–V она уменьшается, при переходе к Cr – несколько увеличивается, к Mn – вновь уменьшается, к Fe – вновь увеличивается, к Co – опять уменьшается, и далее до Cu – опять возрастает, достигая своего максимума в комплексе Cu(III) (табл. 1). Длины остальных связей, в частности углерод–азот и углерод–углерод также зависят от природы комплексообразователя M(III), но влияние природы иона $3d$ -элемента на них сказывается уже в меньшей степени. В целом же эта зависимость проявляется тем сильнее, чем ближе эти связи к металлохелатному узлу MN_4 , что, впрочем, также вполне ожидаемо (см. *Supplementary Materials*).

Данные нашего расчета свидетельствуют о том, что для всех перечисленных выше комплексов типа II независимо от природы входящего в них $3d$ -элемента имеет место тетрагонально-пирамидальная координация донорных центров фталоцианина относительно M(III), причем степень отклонения хелатного узла MN_4 от компланарности в некоторых случаях весьма значительна. При этом в ряду Sc–Ni имеет место рост суммы четырех валентных углов ($N1M1N2$), ($N2M1N3$), ($N3M1N4$) и ($N4M1N1$) (VAS) от 322.4° (Sc) до 358.8° (Co, Ni) (табл. 1) и соответственно – снижение степени “пирамидальности” хелатного узла (или, что в данном случае то же самое, его некомпланарности); при переходе же от Ni к Cu эта сумма немного (на 0.8°) снижается. Составляющие же хелатный узел валентные углы в каждом из этих металлохелатов, как правило, равны между собой (но всегда меньше 90.0°); единственным исключением здесь оказывается комплекс Mn(III), в котором имеет место попарное равенство этих углов [причем, что любопытно – углов ($N1M1N2$) и ($N2M1N3$), ($N3M1N4$) и ($N4M1N1$), т.е. углов, смежных друг с другом]. В намного меньшей степени проявляется некомпланарность группировки, включающей четыре донорных атома азота, ибо в семи комплексах типа II из девяти рассматриваемых в данной статье сумма четырех невалентных углов ($NVAS$), этими атомами образованных, равна точно 360.0° , а в тех случаях, когда это не так, а именно в комплексах Ti(III) и V(III), эта сумма отличается от только что указанной всего на 0.6° ; при этом в большинстве случаев эти невалентные углы равны 90.0° .

Интересно в связи с этим отметить, что вышеуказанная сумма невалентных углов равна 360.0° и в комплексе Mn(III), в котором три угла из четырех не равны между собой.

Входящие в состав каждого из таких координационных соединений 6-членные металлохелатные циклы ни в одном из них не являются строго компланарными [отклонение суммы внутренних углов в них (VAS^6) от суммы внутренних углов в плоском шестиугольнике (720°) варьируется от 0.7° в комплексе Ni(III) до 10.1° в комплексе Sc(III)] (табл. 1). В большинстве случаев в соответствии с теоретическими ожиданиями исходя из структурной формулы II все четыре металлохелатных цикла в конкретно взятом комплексе идентичны друг другу как по сумме внутренних валентных углов, так и по их наборам. Исключением опять-таки оказывается комплекс Mn(III), где циклы обнаруживают лишь попарную идентичность (см. *Supplementary Materials*). Справедливости ради надо отметить, что различие в значениях VAS^6 для этих циклов весьма незначительно (718.0° и 718.4° соответственно). В отличие от металлохелатных циклов, 6-членные нехелатные циклы, содержащие лишь атомы углерода, являются идеально плоскими [значения VAS^6 в каждом из них в точности совпадают с суммой внутренних углов в плоском шестиугольнике (720°) и все они совершенно идентичны друг другу по наборам внутренних углов. Аналогичная идентичность наблюдается и для 5-членных нехелатных циклов, содержащих один атом азота и четыре атома углерода; все они являются строго компланарными [суммы валентных углов в каждом из них (VAS^5) в точности совпадают с суммой внутренних углов в плоском пятиугольнике (540°)] и совершенно идентичными друг другу по наборам внутренних углов (см. *Supplementary Materials*).

Как уже упоминалось выше, металлохелатный узел MN_4 ни в одном из этих металлокомплексов не является строго плоским; в связи с этим можно ожидать, что валентные углы, образованные атомами фтора, комплексообразователем M и любым из донорных атомов азота, не будут равны 90° . Представленные в табл. 1 данные на этот счет полностью согласуются с указанным ожиданием. При этом в шести из девяти изучаемых нами комплексов все эти четыре угла равны между собой, еще в двух – комплексах Ti(III) и V(III) углы (FMN) равны лишь попарно, а в комплексе Mn(III) меж собой равны лишь два угла из четырех (табл. 1). Различие в величинах этих углов в этих комплексах оказывается более 2° .

Несмотря на указанные выше различия в количественных параметрах молекулярных структур рассматриваемых металлокомплексов, внешне они мало отличаются друг от друга. Примеры этих структур представлены на рис. 1–3; на них

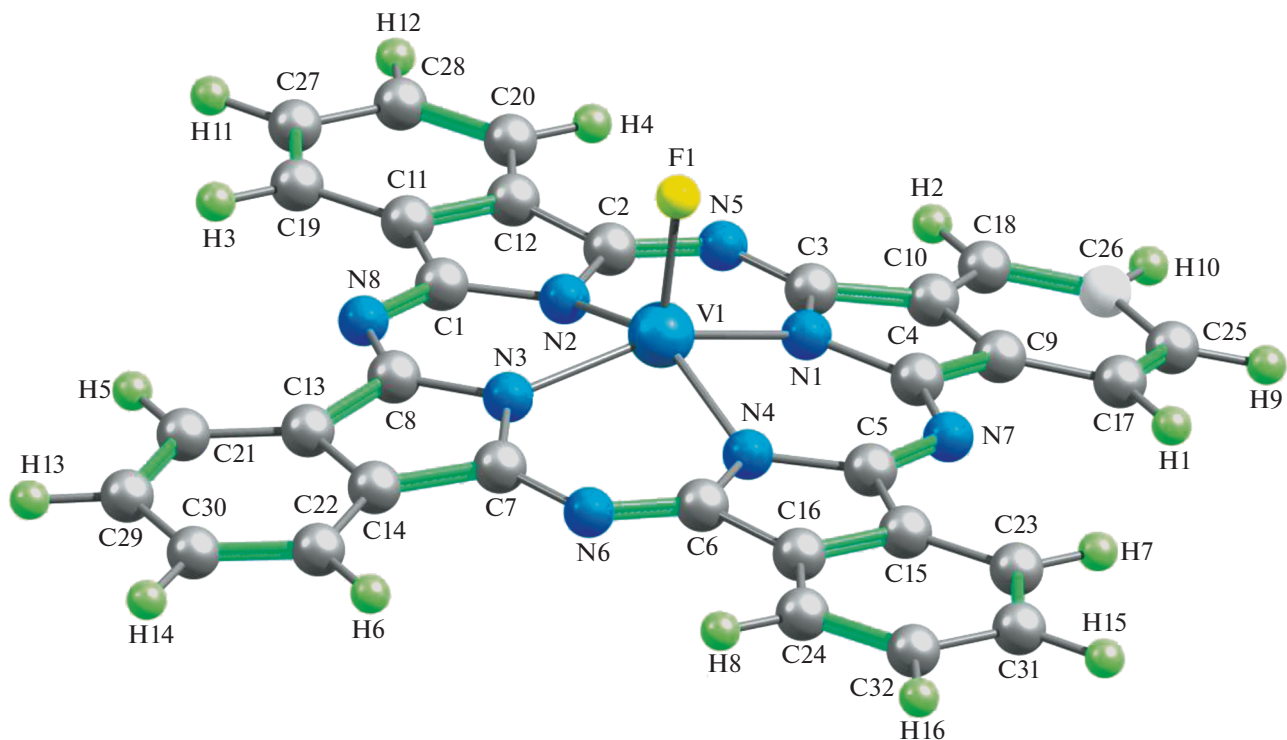


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса V(III) типа II.

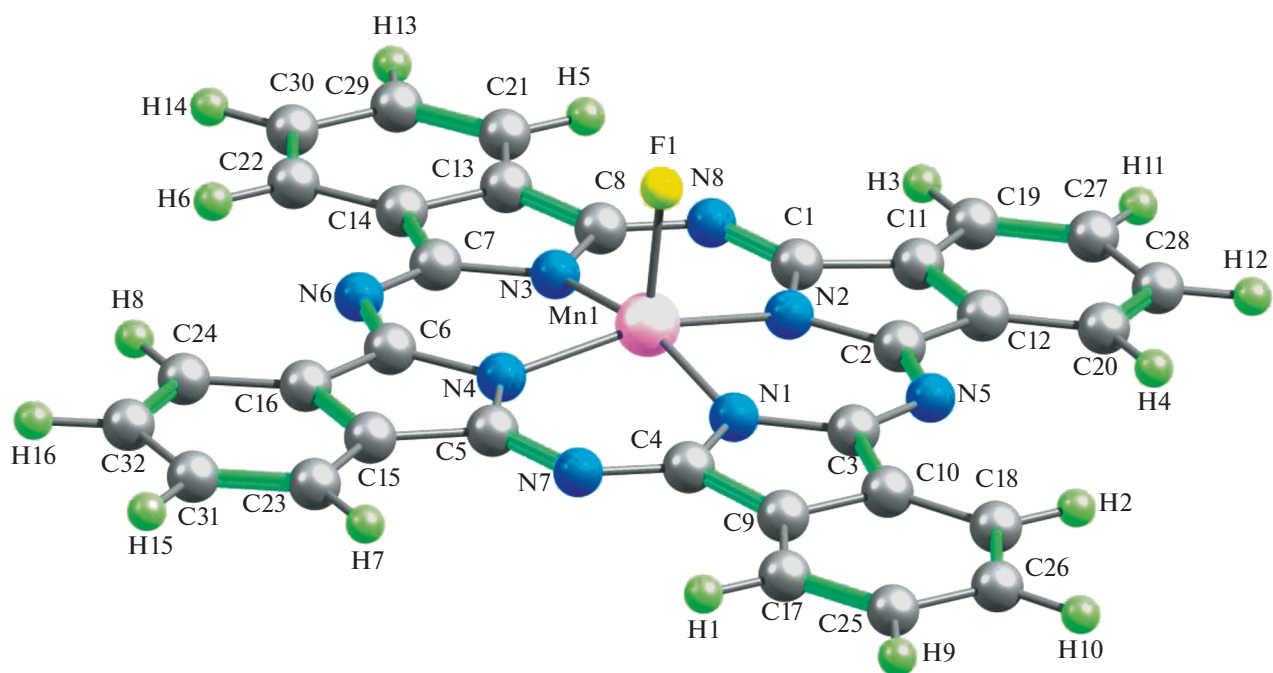


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса Mn(III) типа II.

отчетливо видна их довольно-таки заметно выраженная “пирамидальность” металлохелатного узла MN_4 . Расчет электрических моментов диполя рассматриваемых соединений (μ) по методу OR-VE/TZVP дает для комплекса Sc(III) значение

2.56 ед. Дебая, для комплекса Ti(III) – 1.71, V(III) – 2.01, Cr(III) – 2.63, Mn(III) – 2.16, Fe(III) – 2.85, Co(III) – 2.39, Ni(III) – 3.19 и Cu(III) – 4.77 ед. Дебая. Как можно видеть из приведенных цифр, они сами по себе довольно-таки значительны,

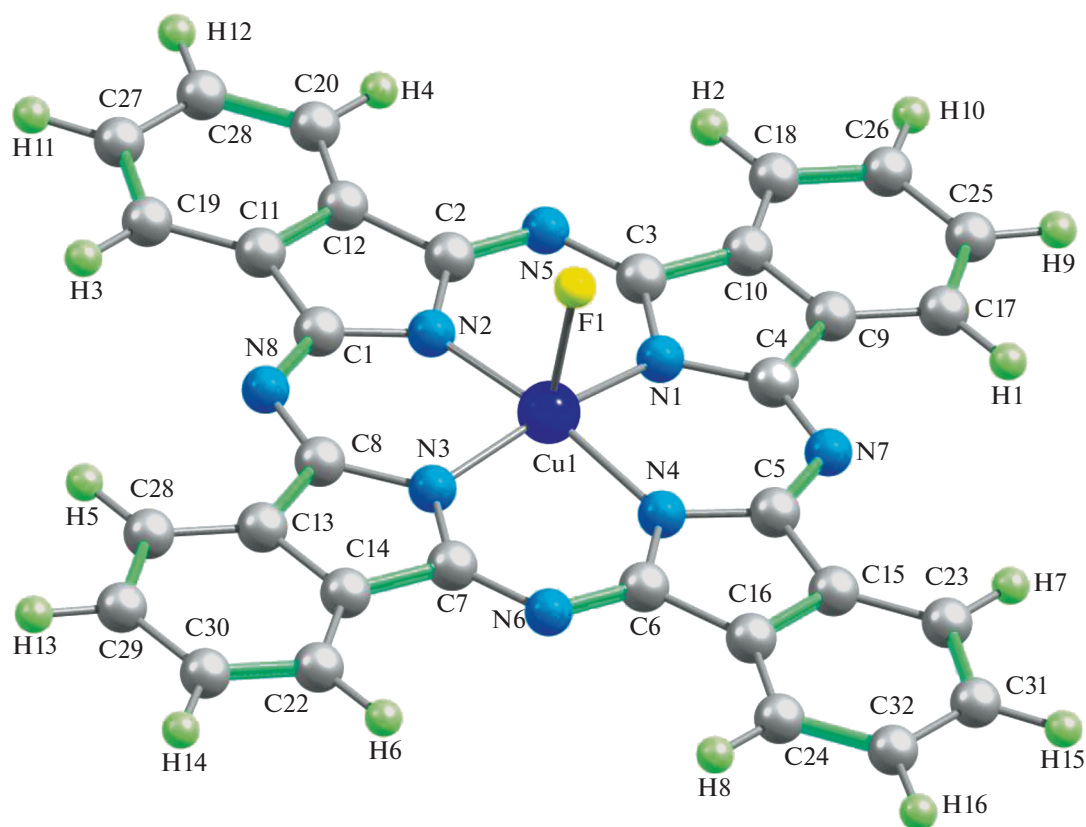


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса Cu(III) типа II.

что, однако, вполне объяснимо, если учесть факт отсутствия центра симметрии в любом из этих металлокомплексов. В принципе можно было бы ожидать определенной взаимосвязи между значениями валентных углов (FMN) и величинами μ , однако таковая, как нетрудно заметить, для таких структурных параметров в комплексах типа II не обнаруживается. Не обнаруживается какой-либо взаимосвязи также между “традиционными” параметрами ионов M(III) (ионными радиусами, энергиями ионизации, типичными значениями координационных чисел комплексообразователя M(III) и т.п.) и представленными в табл. 1 структурными параметрами рассматриваемых нами металлохелатов; судя по всему, трактовку этих данных следует искать именно в специфике волновых функций, описывающих основное (а возможно, и возбужденные) состояния соответствующих M(III) и/или комплексов типа II, ими образуемых.

Значения ключевых термодинамических параметров рассматриваемых нами металлохелатов типа II, а именно стандартных энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^0$, стандартной энтропии образования $S_{f,298}^0$ и стандартной энергии Гиббса образования $\Delta G_{f,298}^0$ представлены в *Supplementary Materials, Ta-*

ble 2. Как можно видеть из этой таблицы, величина $\Delta H_{f,298}^0$ отрицательна для пяти из девяти комплексов, а именно для хелатов Sc(III), Ti(III), V(III), Cr(III) и Mn(III), для остальных же она положительна; величина же $\Delta G_{f,298}^0$ отрицательна лишь для первых двух из них. Данное обстоятельство свидетельствует о невозможности образования большинства изучаемых нами металлохелатов из простых веществ тех химических элементов, которые входят в их состав. Тем не менее согласно данным проведенного нами расчета методом DFT ОРВЕ/TZVP оптимизированные молекулярные структуры каждого из рассматриваемых здесь комплексов устойчивы и отвечающие им химические соединения в принципе способны к самостоятельному существованию. Это дает нам возможность надеяться, что описанные в данной статье координационные соединения будут обнаружены также и в эксперименте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из всего вышеизложенного, все рассмотренные нами в данной статье макроциклические металлохелаты M(III) (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) типа II в целом являются не-

компланарными, что прежде всего связано с отклонением (подчас весьма значительным) от компланарности хелатного узла MN_4 . Неплоскими в этих комплексах оказываются также все имеющиеся в них шестичленные металлохелатные циклы; пятичленные же циклы, напротив, отклонений от компланарности не обнаруживают. При этом степени некомпланарности как самих входящих в состав хелатов II шестичленных металлохелатных циклов, так и макроцикла в целом для различных комплексобразователей M(III) 3d-элементов довольно-таки существенно различаются между собой, что свидетельствует о достаточно хорошо выраженной зависимости этого параметра от природы входящего в состав комплекса атома M. Как правило, в этих комплексах длины связей между донорными атомами азота и атомом M или совершенно одинаковы, или по крайней мере попарно равны между собой; на этом фоне выделяется комплекс Mn(III), в котором меж собой равны лишь две такие связи из четырех. В тех случаях, где электронная конфигурация M(III) допускает возможность реализации высоко- и низкоспиновых комплексов [Mn(III), Fe(III), Co(III), Ni(III) и Cu(III)], для комплексов типа II всегда реализуется низкоспиновое основное состояние. Во всех этих комплексах имеет место весьма сильно выраженная делокализация электронной плотности в пределах всего макроцикла, что находит свое отражение в довольно низких значениях эффективных зарядов как на комплексобразователях, так и на других слагающих макроцикл атомах.

Все квантово-химические расчеты были осуществлены в Казанском отделении Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук – филиал Федерального государственного учреждения “Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук” (<http://www.jssc.ru>), которому авторы выражают свою искреннюю признательность за оказанную техническую поддержку.

Вклад Чачкова Д.В. финансировался в рамках государственного задания Федерального научного центра “Научно-исследовательского института системных исследований РАН”.

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов с какими-либо физическими или юридическими лицами.

SUPPLEMENTARY MATERIALS – ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны в электронной версии журнала по адресу DOI: 10.31857/S0044453721020072.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kasuda K., Tsutsui M.* // *Coord. Chem. Revs.* 1980. V. 32. № 1. P. 67.
2. *Thomas A.L.* *Phthalocyanines. Research & Applications*, CRC Press, 1990.
3. *Sliva W., Mianovska B.* // *Transit. Met. Chem.* 2000. V. 25. № 5. P. 491.
4. *Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I.* // *Russ. Chem. Revs.* 2008. V. 77. № 1. P. 59.
5. *Ломова Т.Н.* Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике. М.: URSS-КРА-САНД, 2018. 700 с.
6. *Khelevina O.G., Malyasova A.S.* // *J. Porphyrins & Phthalocyanines*, 2019. V. 23. № 11. P. 1251.
7. *Kikuko Okada, Atsumi Sumida, Rie Inagaki, Masahiko Inamo* // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. V. 392. № 1. P. 473.
8. *Colomban C., Kudric E.V., Afanasiev P., Sorokin A.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 32. P. 11321. <https://doi.org/10.1021/ja505437h>
9. *Buchler J.W., Rohbock K.* // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1972. V. 8. № 12. P. 1073.
10. *Guillard R., Richard P., El Borai M., Laviron E.* // *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1980. № 11. P. 516. <https://doi.org/10.1039/C39800000516>
11. *Lecomte C., Protas J., Richard P. et al.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982. № 2. P. 247. <https://doi.org/10.1039/DT9820000247>
12. *Stuzhin P.A.* // *Fluorine in Heterocyclic Chemistry*, Ed. V.G. Nenajdenko, V. 1, 5-Membered Heterocycles and Macrocycles, Springer, Heidelberg, 2014. P. 621.
13. *Lebedeva (Yablokova) I.A., Ivanova S.S., Zhabanov Y.A. et al.* // *J. Fluor. Chem.* 2018. V. 214. № 1. P. 86.
14. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 2. P. 174. <https://doi.org/10.1134/S0036023613020186>
15. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 3. P. 218. <https://doi.org/10.1134/S0036023614030024>
16. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 11. P. 1354. <https://doi.org/10.1134/S003602361511011X>
17. *Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 4. P. 2571. <https://doi.org/10.1063/1.463096>
18. *Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R.* // *Ibid.* 1994. V. 100. № 8. P. 5829. <https://doi.org/10.1063/1.467146>
19. *Hoe W.-M., Cohen A., Handy N.C.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 341. № 1. P. 319. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00581-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4)
20. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
21. *Paulsen H., Duelund L., Winkler H. et al.* // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. № 9. P. 2201. <https://doi.org/10.1021/ic000954q>
22. *Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W., Lammertsma K.* // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. № 25. P. 5479. <https://doi.org/10.1021/jp049043i>

23. Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K. // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. № 23. P. 2467.
<https://doi.org/10.1080/0026897042000275017>
24. Swart M. // *Inorg. Chim. Acta*, 2007. V. 360. № 1. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073>
25. Gaussian 09, Revision A.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li H., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., and Fox D.J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
26. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2000.

REAxFF МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРЕКИНГА КОМПОНЕНТОВ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ В ПРИСУТСТВИИ НАНОКЛАСТЕРА НИКЕЛЯ

© 2021 г. Р. Х. Шаяхметова^{а,*}, Э. М. Хамитов^б

^а Башкирский государственный университет, Республика Башкортостан, г. Уфа, Россия

^б Уфимский институт химии Российской академии наук, Республика Башкортостан, г. Уфа, Россия

*e-mail: shyakhmetovarh@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.

После доработки 08.07.2020 г.

Принята к публикации 13.07.2020 г.

Проведено ReaxFF молекулярно-динамическое моделирование крекинга парафинового, нефтенового и ароматического компонентов вакуумного газойля в присутствии и в отсутствие наночастицы Ni₄₆₈. Установлено, что наблюдаемые пути деструкции углеводородов при термическом воздействии не противоречат реальным механизмам термического крекинга; энтальпии реакций термической деструкции модельных компонентов полученные в ReaxFF с силовыми полями СНО и NiCN коррелируют с определенными методом квантовой химии в DFT-приближении *ub3lyp/6-31g(d,p)*. По результатам ReaxFF молекулярно-динамического моделирования изучены механизмы адсорбции и деструкции парафинового, нефтенового и ароматического компонентов вакуумного газойля на поверхности наночастицы Ni₄₆₈. Рассчитаны их энтальпии адсорбции и дегидрирования, а также энергии активации дегидрирования на поверхности наночастицы никеля. Выполнена симуляция крекинга в многокомпонентной системе, состоящей из 93 молекул углеводородов и нанокластера Ni₄₆₈, определены все пути деструкции исходных углеводородов.

Ключевые слова: ReaxFF, молекулярная динамика, крекинг, газойль, пентакозан, пентадецилбензол, гептадецилциклогексан, нанокластер, наногетерогенный катализ, нанокластер никеля

DOI: 10.31857/S0044453721020229

Современная нефтеперерабатывающая промышленность имеет тенденцию к углублению переработки нефти. Наука предлагает большое разнообразие путей увеличения нефтеотдачи, один из них – наногетерогенный катализ [1]. В ряде работ предлагается использование наночастиц металлов [2–4]. Наночастицы металлов – класс материалов с уникальными физическими и химическими свойствами [2, 3, 5–11]. Известно, что разложение 2-этилгексаноата никеля (2ЭГН) в среде вакуумного газойля (ВГ) приводит к образованию наночастиц никеля размером 10–90 нм. При крекинге ВГ в присутствии 2ЭГН наблюдается высокий выход дистиллята, изменение структурно-группового состава продуктов, по сравнению с термическим крекингом при аналогичных условиях, что указывает на каталитический характер превращений [4].

Наночастицы никеля содержат множество поверхностных дефектов, которые отсутствуют на идеальной поверхности кристалла никеля (111). Эти дефекты играют важную роль в катализе реакций на поверхности частиц. Эксперименталь-

ное изучение образующихся в тяжелой нефтяной фракции наночастиц никеля сложны из-за трудности отделения нанофрагментов катализатора от нефтепродуктов и их последующего физико-химического исследования. Теоретическое изучение влияния нанокластеров никеля на крекинг вакуумного газойля возможно методами квантовой химии [12], но оно чрезвычайно трудоемко. К тому же невозможно моделировать нанокластеры металлов размерами ~10 нм. Молекулярная динамика с силовыми полями ReaxFF [13, 14] – это сравнительно новый подход, который позволяет моделировать реакционные события в больших многокомпонентных системах. Методы, основанные на квантовой механике, дают ценные и важные знания о системе, но требуют колоссальных машинных ресурсов для исследования больших систем, содержащих атомы переходных металлов. Метод классической молекулярной динамически позволяет изучать эволюцию больших многокомпонентных систем, но бессилён в описании химических взаимодействий. Метод ReaxFF был разработан для преодоления недо-

статков приведенных выше подходов. ReaxFF — это межатомный потенциал, который неявно описывает реакционные взаимодействия, основан на высокоточных расчетах теории функционала плотности. В настоящее время разработаны силовые поля ReaxFF для множества систем [15–18], в частности для углеводородных смесей в присутствии различных металлов [19–22].

В данной работе с целью изучения влияния наноразмерных суспензий никеля на крекинг тяжелых нефтяных фракций проведено моделирование деструкции модельных компонентов вакуумного газойля в присутствии и в отсутствие нанокластера никеля.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проводили в одноименном модуле ReaxFF программного пакета ADF [13] с использованием силовых полей C/H/O [23] и C/H/Ni [19]. Силовое поле C/H/Ni включает параметры, описывающие взаимодействия C–C, C–H, C–Ni, H–Ni и Ni–Ni, подходит для моделирования адсорбции, разложения, реформации и десорбции углеводородов катализируемых поверхностями, частицами или атомами никеля [24]. Для молекулярно-динамических расчетов был выбран нанокластер Ni₄₆₈ величиной 21 Å в диаметре, с доступной для растворителя поверхностью 2470 Å² (площадь рассчитана в программе MGLtool/PMV [25]). Данная структура была получена в работе [26] путем обрезки фрагмента кристалла никеля с границентрированной кубической решеткой. Предварительно молекулы исследуемых веществ подвергали процедуре минимизации энергии методом сопряженных градиентов, с параметром сходимости 0.5 ккал/моль/Å. Далее проводили молекулярно-динамические (MD) симуляции без реактивных итераций в NVT- и NPT-ансамбле для уравнивания систем при температуре 298 К (константа затухания 100 фс), давлении 0.1 мПа (константа затухания 500 фс), временной шаг 0.25 фс.

Поиск переходного состояния проводили с помощью скрипта Nudged Elastic Band (NEB) в ReaxFF. Где проводилась интерполяция и оптимизация 30 координат с константой упругости 0.1 Хартри/Бор и расчет потенциальной энергии при 298 К. Визуализацию результатов расчетов проводили с помощью VMD [27].

Обычно для термической деструкции углеводородов необходимо время от микросекунды до миллисекунды, но для моделирования временная шкала обычно ограничена несколькими наносекундами из-за вычислительных затрат. Поэтому применение ReaxFF требует существенного повышения температуры моделирования для ускорения реактивных событий. Хотя повышение температуры ускоряет различные реакции, оно

также меняет относительные скорости различных путей реакции. Таким образом, хотя конкретный путь может быть доминирующим при низкой температуре, он может быть лишь одной из многих доступных альтернатив при более высокой температуре. Для оценки адекватности полученных энергий активации были приведены аналогичные данные, рассчитанные с помощью квантовой химии при 298 К. Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09 [28], в приближении ub3lyp/6-31g(d,p).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мономолекулярное моделирование деструкции парафинового, нафтенового и ароматического компонентов прямогонного газойля

Вакуумный газойль — сложная смесь парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов. В работе [29] методом многомерной хроматографии с сверхкритическим CO₂ и последующей двумерной хроматографией был определен групповой состав вакуумного газойля и распределение групп углеводородов по числу атомов углерода. На основании этих данных в качестве модельного парафинового компонента был выбран пентоказан (C₂₅H₅₂), нафтенового — гептадецилциклогексан (C₂₃H₄₆), ароматического — пентадецилбензол (C₂₁H₃₆).

При симуляции мономолекулярной деструкции пентакозана, пентадецилбензола, гептадецилциклогексана при температурах 1973–3173 К были получены следующие реакции инициирования (табл. 1). При термическом крекинге углеводородов происходит гомолитический разрыв C–C-связей, который происходит без активационного барьера, поэтому энергия активации рассмотренных реакций инициирования равна энтальпии реакции. Деструкция парафинового компонента происходит путем разрыва C–C-связи в случайном месте (табл. 1, реакции 1–6). При симуляции крекинга нафтенового компонента наблюдается расщепление боковых цепей и разрыв цикла (табл. 1, реакции 8–17). Пентадецилбензол подвергается крекингу подобно нафтеновым углеводородам, длинные парафиновые боковые цепи неустойчивы, как и боковые цепи нафтенов, однако ароматический цикл не подвергается деструкции ((табл. 1, реакции 19–27). Наблюдаемые реакции не противоречат реальным механизмам термического крекинга углеводородов.

Энтальпии реакций термической деструкции модельных компонентов, полученные в ReaxFF с силовыми полями CHO и NiCH, коррелируют с определенными методом квантовой химии в DFT-приближении (рис. 1). Коэффициенты корреляции для силовых полей CHO и NiCH равны 0.97 и 0.95 соответственно.

Таблица 1. Реакции инициирования модельных компонентов прямогонного газойля, время при котором происходит реакция (τ), энтальпии реакций рассчитанные в ReaxFF с силовыми полями СНО, NiCH и в DFT-приближении $ub3lyp/6-31g(d,p)$ методом квантовой химии (кДж/моль)

№	T, К	τ , пс	Реакция	ΔH_{ReaxFF} (СНО)	ΔH_{ReaxFF} (NiCH)	ΔH_{DFT}
1	2273, 2473	21.29	$C_{25}H_{52} = C_{14}H_{29} + C_{11}H_{23}$	331.6	316.7	344
2	2573, 3173	6.63	$C_{25}H_{52} = C_{19}H_{39} + C_6H_{13}$	331.4	316.9	343.8
3	2673, 2873	15.38	$C_{25}H_{52} = C_{20}H_{41} + C_5H_{11}$	331.6	316.5	346.8
4	2773	1.71	$C_{25}H_{52} = C_{22}H_{45} + C_3H_7$	332.5	316.9	348.3
5	2973	8.65	$C_{25}H_{52} = C_{21}H_{43} + C_4H_9$	331.3	317.9	346
6	3073	1.25	$C_{25}H_{52} = C_{15}H_{31} + C_{10}H_{21}$	331.5	316.6	347.4
7			$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51} + H$	436.9	389.2	406.4
8	2073	20.13	$C_{23}H_{46} = C_6H_{11} + C_{17}H_{35}$	314.3	301.4	332.3
9	2273	3.43	разрыв С–С-связи в 3 положении цикла	313.2	291.7	356.4
10	2473	4.59	$C_{23}H_{46} = C_7H_{13} + C_{16}H_{33}$	326.3	311.2	343.6
11	2573	11.80	разрыв С–С-связи в 1 положении цикла	295.6	266.3	333.1
12	2673	11.09	$C_{23}H_{46} = C_{10}H_{19} + C_{13}H_{27}$	331.1	316	347.5
13	2773	4.45	$C_{23}H_{46} = C_{20}H_{39} + C_3H_7$	332.1	316.5	348.4
14	2873	6.05	разрыв С–С-связи во 2 положении цикла	313.7	283.9	349.1
15	2973	4.48	$C_{23}H_{46} = C_{11}H_{21} + C_{12}H_{25}$	331.1	315.6	347.5
16	3073	0.86	$C_{23}H_{46} = C_{15}H_{29} + C_8H_{17}$	331.3	316.2	347.5
17	3173	2.36	$C_{23}H_{46} = C_{17}H_{33} + C_6H_{13}$	331.1	316.4	347.5
18			$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45} + H$	436.3	386.8	407.6
19	1973	31.55	$C_{21}H_{36} = C_{19}H_{31} + C_2H_5$	334.8	326.9	346
20	2173, 2473, 2773	34.06	$C_{21}H_{36} = C_7H_7 + C_{14}H_{29}$	275.5	269.4	291.5
21	2273, 2673	1.53	$C_{21}H_{36} = C_{13}H_{19} + C_8H_{17}$	331.4	317.2	347.6
22	2373	7.89	$C_{21}H_{36} = C_{20}H_{33} + CH_3$	357.9	341.3	359.6
23	2573	8.36	$C_{21}H_{36} = C_{16}H_{25} + C_5H_{11}$	331.5	317.1	347.4
24	2873	0.33	$C_{21}H_{36} = C_{18}H_{29} + C_3H_7$	332.3	317.2	348.5
25	2973	5.56	$C_{21}H_{36} = C_{14}H_{21} + C_7H_{15}$	331.6	317.6	347.6
26	3073	3.90	$C_{21}H_{36} = C_{17}H_{27} + C_4H_9$	331	318.4	347.4
27	3173	0.34	$C_{21}H_{36} = C_{15}H_{23} + C_6H_{13}$	331.4	317.7	347.5
28			$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35} + H$	507.1	486.7	465.2

Моделирование деградации парафинового, нефтяного и ароматического компонентов прямогонного газойля на поверхности нанокластера Ni₄₆₈

При симуляции одной молекулы модельного компонента прямогонного газойля на поверхности никеля при температуре 1773 К получены следующие реакции инициирования (рис. 2–4). Ранее в нашей работе [30] было показано, что при контакте парафинового углеводорода с нанокластером Ni₄₆₈ происходит физическая адсорбция посредством межмолекулярного взаимодействия атома Ni и атома Н углеводородного скелета. Далее происходит диссоциативная хемосорбция пу-

тем разрыва С–Н-связи и образования σ -связей Ni–С и Ni–Н. Изменения энтальпии при физической адсорбции и дегидрировании пентаказана на поверхности наночастицы никеля равны –48.4 и 19.8 кДж/моль соответственно. Энергия активации дегидрирования пентаказана на поверхности наночастицы равна 23.8 кДж/моль (рис. 2), что значительно ниже энергии активации при гомолитическом разрыве С–Н-связи в молекуле пентаказана (389.2 кДж/моль, табл. 1, реакция 7). Разрыв связей С–С обычно включает отрыв одного или двух атомов С от более длинной углеводородной цепи, в то же время происходит их связывание с поверхностью наночастицы никеля [24].

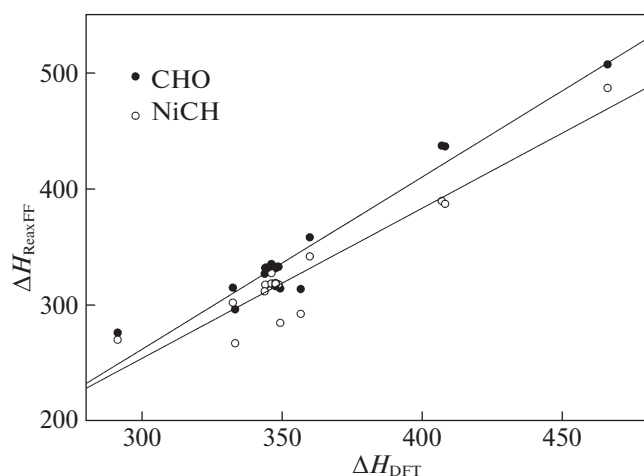


Рис. 1. Корреляция значений энтальпий реакции, полученных в ReaxFF с силовыми полями CHO и NiCH, с DFT-приближением $ub3lyp/6-31g(d,p)$, кДж/моль.

Другими словами, когда фрагмент углеводорода полностью дегидрируется на поверхности никеля, наночастица Ni действует как Рас-Ман из одноименной компьютерной игры, поглощая атомы углерода [29]. Однако неизвестно, с какой степенью происходит деструкция углеводородов на поверхности нанокластеров никеля при крекинге прямогонного газойля, содержащего ультрадисперсную суспензию никеля. В работе [4] наблюдается незначительное укрупнение наночастиц никеля в процессе эксперимента, поэтому

можно предположить, что на поверхности наночастиц происходит в большей степени дегидрирование углеводородов.

Гептадецилциклогексан подобно алканам, хемосорбируется на поверхности наночастицы посредством разрыва С–Н-связи. В условиях моделирования межмолекулярное взаимодействие и последующий разрыв С–Н-связи происходят в положении 3 цикла. Изменения энтальпии при физической адсорбции и дегидрировании гептадецилциклогексана на поверхности наночастицы никеля равны -48.3 и 23.6 кДж/моль соответственно. Энергия активации дегидрирования гептадецилциклогексана на поверхности наночастицы (27.4 кДж/моль, рис. 2) значительно ниже энергии активации при гомолитическом разрыве С–Н-связи в молекуле гептадецилциклогексана (386.8 кДж/моль, табл. 1, реакция 18).

Адсорбция пентадецилбензола на наночастице никеля происходит посредством π -орбиталей бензольного кольца, приводя к геометрии параллельной к поверхности (рис. 4). Изменения энтальпии при хемосорбции и дегидрировании пентадецилбензола на поверхности наночастицы никеля равны -125.0 и 44.1 кДж/моль соответственно. Энергия активации дегидрирования пентадецилбензола на поверхности наночастицы равна 54.0 кДж/моль (рис. 2), что значительно ниже энергии активации при гомолитическом разрыве С–Н-связи в молекуле пентадецилбензола (486.7 кДж/моль, табл. 1, реакция 28).

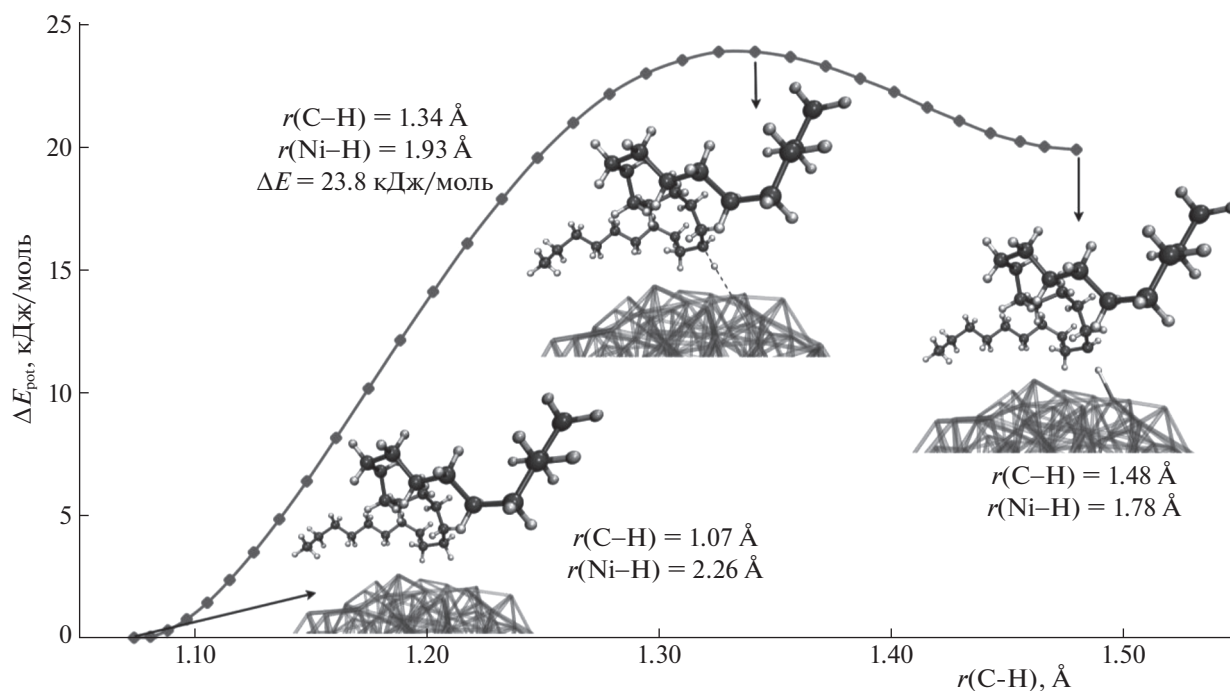


Рис. 2. Относительные потенциальные энергии при дегидрировании пентакозана на поверхности Ni_{468} , NEB расчет в ReaxFF с силовым полем NiCH при 298 К.

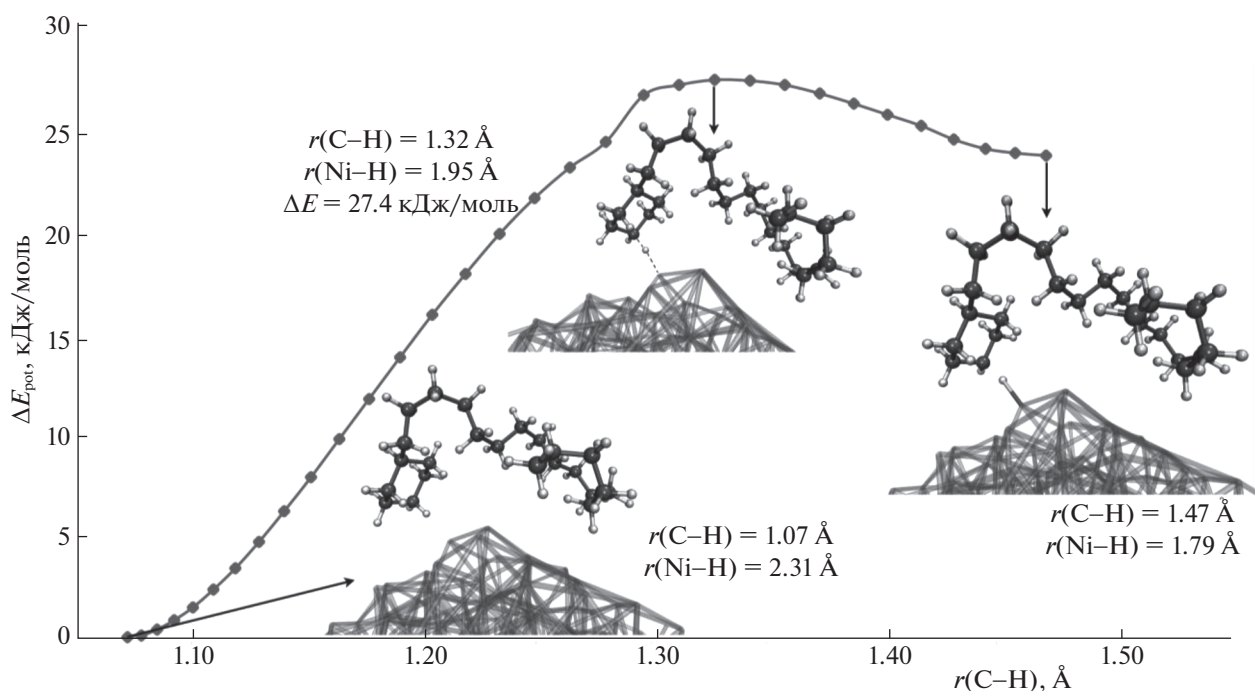


Рис. 3. Относительные потенциальные энергии при дегидрировании гептадецилциклогексана на поверхности Ni_{468} , NEB расчет в ReaxFF с силовым полем NiCH при 298 К.

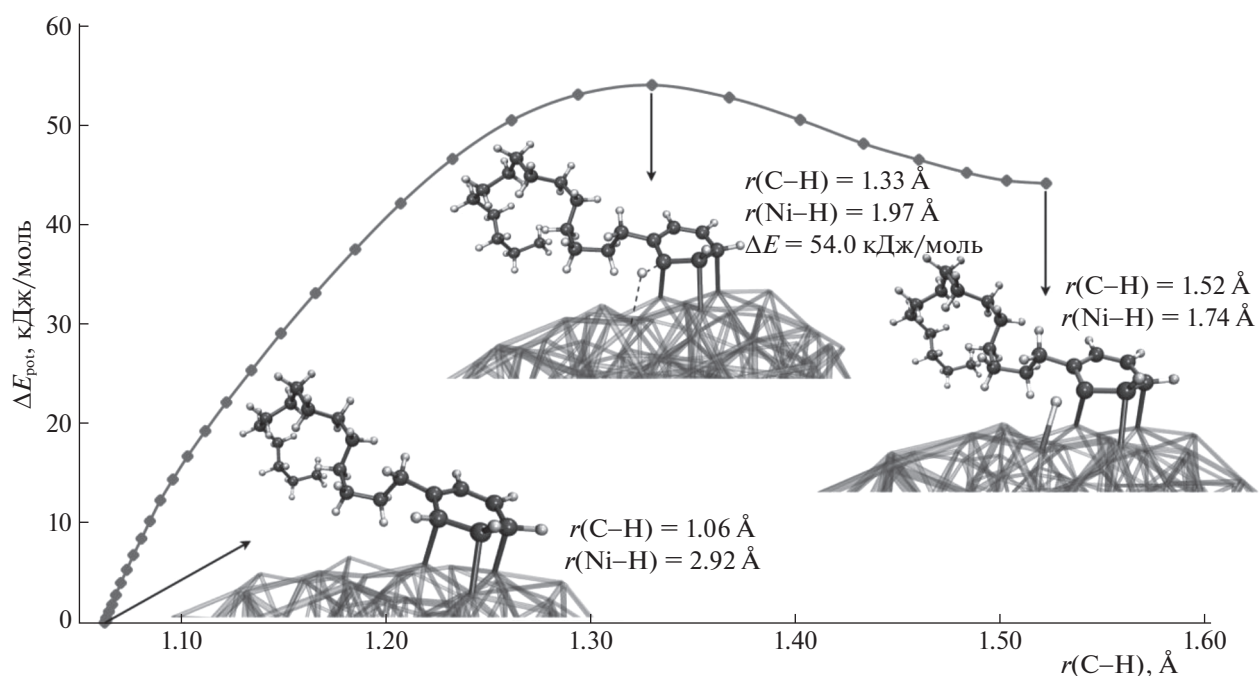


Рис. 4. Относительные потенциальные энергии при дегидрировании пентадецилбензола на поверхности Ni_{468} , NEB расчет в ReaxFF с силовым полем NiCH при 298 К.

Многокомпонентная симуляция

Вакуумный газойль состоит на 22.4% из *n*-алканов, на 16.6% из мононафтонов и на 11.3% из моноароматики [29]. Исходя из этого была построена система, содержащая 38 молекул пентакозана, 31 молекулу гептадецилциклогексана, 24 молекулы пентадецилбензола и нанокластер Ni_{468} (рис. 5).

Симуляцию проводили при 2000 К в течение 100 пс. Расходование большей части исходных молекул углеводородов происходит в течение 25 пс.

В табл. 2–5 приведены все пути деструкции исходных компонентов модельной системы: хемосорбция на поверхности наночастицы (табл. 2), гомолитический разрыв C–C-связей в молеку-

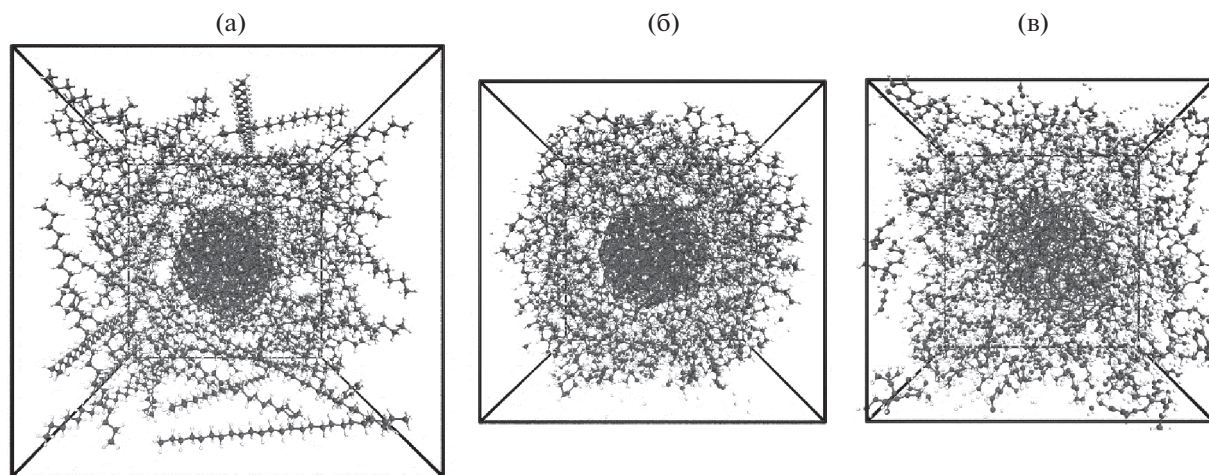


Рис. 5. Четырехкомпонентная система из 93 молекул углеводородов и нанокластера Ni_{468} ; а – исходная система, бокс размером $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}$, б – система после NVT и NPT эквилибрации при 298 К, бокс размером $42.97 \times 2.36 \times 40.93 \text{ \AA}$, в – система после 100 пс реактивной симуляции при 2000 К.

лах, не контактирующих с наночастицей (табл. 3), реакции развития цепи (табл. 4) и реакции дегидрирования (табл. 5). Место разрыва связи в боковых цепях указано как C_n , место обрыва в цикле – $\text{C}_{n(\text{ring})}$.

В табл. 6 приведены данные по исходным молекулам (Ni_{468} , $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$, $\text{C}_{23}\text{H}_{46}$, $\text{C}_{21}\text{H}_{36}$), продуктам их деструкции, десорбированных с поверхности никеля и образующихся без участия нанокластера. Продукты классифицированы как категории C_1 , C_2 , C_3 и т.д., где C_n представляет собой количество атомов С в углеводородном фрагменте. Самыми популярными продуктами после водорода являются – C_{25} , C_{21} , C_{23} , C_3 , C_2 . Также с поверхности никеля десорбируется большое количество радикалов водорода. Из-за того, что в ReaxFF для определения связей используется обрезание порядка связи, равное 0.3, сложно определить точное количество радикалов водорода в модельной системе. В частности, некоторое количество атомов водорода хемосорбировано на поверхности никеля, другая часть Н десорбируется с поверхности наночастицы и определяется программой в составе других молекулярных фрагментов. Большое количество молекул водорода обусловлено высокой температурой симуляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено молекулярно-динамическое моделирование крекинга парафинового, нафтенового и ароматического компонентов вакуумного газойля в присутствии и отсутствии наночастицы Ni_{468} . Наблюдаемые пути деструкции углеводородов при термическом воздействии не противоречат реальным механизмам термического крекинга. Энтальпии реакций термической деструкции

модельных компонентов полученные в ReaxFF с силовыми полями СНО и NiCN коррелируют с определенными методом квантовой химии в DFT-приближении $\text{ub3lyp}/6\text{-}31\text{g}(d,p)$.

По результатам ReaxFF молекулярно-динамического моделирования изучены механизмы деструкции парафинового, нафтенового и ароматического компонентов вакуумного газойля на поверхности наночастицы Ni_{468} . При контакте парафинового углеводорода с нанокластером Ni_{468} происходит физическая адсорбция посредством межмолекулярного взаимодействия атома Ni и атома Н углеводородного скелета. Далее происходит диссоциативная хемосорбция путем разрыва С–Н-связи и образования σ -связей Ni–С и Ni–Н. Изменения энтальпии при физической адсорбции и дегидрировании пентаказана на поверхности наночастицы никеля равны -48.4 и 19.8 кДж/моль соответственно. Энергия активации дегидрирования пентаказана на поверхности наночастицы равна 23.8 кДж/моль. Разрыв С–С-связей происходит по механизму Рас-Ман [29] и обычно включает отрыв одного или двух атомов С от более длинной углеводородной цепи, в то же время происходит их связывание с поверхностью наночастицы никеля [24]. Так как в работе [4] наблюдается незначительное укрупнение наночастиц никеля в процессе эксперимента, можно предположить, что на поверхности наночастиц никеля в процессе крекинга вакуумного газойля происходит в большей степени дегидрирование углеводородов.

Гептадецилциклогексан подобно алканам, хемосорбируется на поверхности наночастицы посредством разрыва С–Н-связи. В условиях моделирования сорбция произошла в области нафтенового цикла, далее наблюдался разрыв С–Н-связи в положении 3 цикла. Изменения энталь-

Таблица 2. Гетерогенные реакции инициирования исходных компонентов модельной системы (C_n и $C_{n(\text{ring})}$ – места разрыва связи)

№	Реакция	C_n	$\tau, \text{пс}$
1	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_{11}	0.46
2	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_7	0.55
3	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_7	2.39
4	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_1	2.41
5	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_6	2.93
6	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_3	3.26
7	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_{10}	3.63
8	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_{25}	3.85
9	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_{11}	4.29
10	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_1	7.43
11	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_2	9.45
12	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_1	13.85
13	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{51(ad)} + H_{(ad)}$	C_2	14.79
14	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45(ad)} + H_{(ad)}$	C_7	0.64
15	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45(ad)} + H_{(ad)}$	$C_{3(\text{ring})}$	1.74
16	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45(ad)} + H_{(ad)}$	$C_{3(\text{ring})}$	1.78
17	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45(ad)} + H_{(ad)}$	$C_{3(\text{ring})}$	1.91
18	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45(ad)} + H_{(ad)}$	C_8	2.98
19	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45(ad)} + H_{(ad)}$	C_3	3.70
20	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45} + H_{(ad)}$	C_9	4.59
21	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45(ad)} + H_{(ad)}$	$C_{1(\text{ring})}$	6.3
22	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45(ad)} + H_{(ad)}$	$C_{3(\text{ring})}$	6.33
23	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45} + H_{(ad)}$	C_2	7.70
24	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45(ad)} + H_{(ad)}$	$C_{3(\text{ring})}$	11.16
25	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{45} + H_{(ad)}$	C_{11}	30.35
26	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35(ad)} + H_{(ad)}$	C_1	0.64
27	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35(ad)} + H_{(ad)}$	C_6	1.13
28	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{34(ad)} + 2H_{(ad)}$	$C_{11}C_{12}$	3.01
29	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35(ad)} + H_{(ad)}$	C_1	4.88
30	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35(ad)} + H_{(ad)}$	C_1	5.48
31	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35(ad)} + H_{(ad)}$	C_{15}	9.56
32	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35(ad)} + H_{(ad)}$	$C_{4(\text{ring})}$	13.05
33	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35(ad)} + H_{(ad)}$	C_7	13.45
34	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35(ad)} + H_{(ad)}$	C_{15}	20.65
35	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35(ad)} + H_{(ad)}$	$C_{4(\text{ring})}$	27.28

Таблица 3. Реакции инициирования исходных компонентов, происходящие за счет гомолитического разрыва C–C-связи

№	Реакция	C_n	$\tau, \text{пс}$
1	$C_{25}H_{52} = C_{13}H_{27} + C_{12}H_{25}$	$C_{12}C_{13}$	6.59
2	$C_{23}H_{46} = C_6H_{11} + C_{17}H_{35}$	$C_{1(\text{ring})}C_1$	3.69
3	$C_{23}H_{46} = C_{18}H_{35} + C_5H_{11}$	C_{12}	7.15
4	$C_{23}H_{46} = \text{C–C разрыв в цикле}$	$C_{1(\text{ring})}$	10.90
5	$C_{23}H_{46} = C_{14}H_{27} + C_9H_{19}$	C_8	24.28
6	$C_{21}H_{36} = C_{19}H_{31} + C_2H_5$	$C_{13}\text{--}C_{14}$	3.51
7	$C_{21}H_{36} = C_{13}H_{19} + C_8H_{17}$	C_7	17.28

Таблица 4. Реакции инициирования исходных компонентов, которые способствуют развитию цепи радикальных процессов

№	Реакция	C_n	$\tau, \text{пс}$
1	$C_{25}H_{52} + H = C_{25}H_{51} + H_2$	C_{25}	5.83
2	$C_{25}H_{52} + C_{26}H_{33} = C_{25}H_{51} + C_{26}H_{34}$	C_6	7.55
3	$C_{25}H_{52} + H = C_{25}H_{51} + H_2$	C_7	8.93
4	$C_{25}H_{52} + H = C_{25}H_{51} + H_2$	C_1	11.11
5	$C_{25}H_{52} + C_{22}H_{31} = C_{25}H_{51} + C_{22}H_{32}$	C_4	12.21
6	$C_{25}H_{52} + C_{25}H_{51} = C_{25}H_{51} + C_{25}H_{52}$	C_4	13.58
7	$C_{25}H_{52} + H = C_{25}H_{51} + H_2$	C_{12}	14.4
8	$C_{25}H_{52} + C_{25}H_{49} = C_{25}H_{51} + C_{25}H_{50}$	C_{13}	17.25
9	$C_{25}H_{52} + C_4H_7 = C_{25}H_{51} + C_4H_8$	C_{13}	18.08
10	$C_{25}H_{52} + H = C_{25}H_{51} + H_2$	C_2	18.45
11	$C_{25}H_{52} + C_7H_{13} = C_{25}H_{51} + C_7H_{14}$	C_6	18.66
12	$C_{25}H_{52} + C_9H_{10} = C_{25}H_{51} + C_9H_{11}$	C_2	22.53
13	$C_{25}H_{52} + C_{21}H_{35} = C_{25}H_{51} + C_{21}H_{36}$	C_{11}	24.79
14	$C_{25}H_{52} + C_{13}H_{22} = C_{25}H_{51} + C_{13}H_{21} + H_2$	C_{12}	28.34
15	$C_{25}H_{52} + C_{21}H_{32} + C_{25}H_{51} + C_{21}H_{33}$	C_{12}	30.53
16	$C_{25}H_{52} + C_{23}H_{19} = C_{25}H_{51} + C_{23}H_{20}$	C_8	58.51
17	$C_{25}H_{52} + C_{17}H_{27} = C_{25}H_{51} + C_{17}H_{27} + H_2$	C_1	73.14
18	$C_{23}H_{46} + H = C_{23}H_{45} + H_2$	C_1	5.86
19	$C_{23}H_{46} + H = C_{23}H_{45} + H_2$	C_8	6.5
20	$C_{23}H_{46} + C_{21}H_{31} = C_{23}H_{45} + C_{21}H_{32}$	C_{11}	14.6
21	$C_{23}H_{46} + C_{12}H_{18} = C_{23}H_{45} + C_{12}H_{19}$	C_{17}	16.23
22	$C_{23}H_{46} + H = C_{23}H_{45} + H_2$	$C_{2(\text{ring})}$	20.24
23	$C_{23}H_{46} + C_3H_7 = C_{23}H_{45} + C_3H_8$	$C_{3(\text{ring})}$	29.03
24	$C_{23}H_{46} + C_{15}H_{29} = C_{23}H_{45} + C_{15}H_{30}$	C_3	33.69
25	$C_{21}H_{36} + H = C_{21}H_{35} + H_2$	C_4	0.88
26	$C_{21}H_{36} + H = C_{21}H_{35} + H_2$	C_7	4.26
27	$C_{21}H_{36} + H = C_{21}H_{35} + H_2$	C_{12}	6.3
28	$C_{21}H_{36} + C_{11}H_{21} = C_{21}H_{35} + C_{11}H_{22}$	C_{13}	11.7
29	$C_{21}H_{36} + H = C_{21}H_{35} + H_2$	$C_{4(\text{ring})}$	15.79
30	$C_{21}H_{36} + C_7H_{10} = C_{21}H_{35} + C_7H_{11}$	C_{10}	22.24

Таблица 5. Реакции дегидрирования с участием исходных молекул модельной системы

№	Реакция	C_n	$\tau, \text{пс}$
1	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{50} + H_2$	C_3C_4	5.34
2	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{50} + H_2$	C_4C_5	12.14
3	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{50} + H_2$	C_5C_6	13.09
4	$C_{25}H_{52} + C_{21}H_{36} = C_{25}H_{51} + C_{21}H_{35} + H_2$	C_{13}	13.49
5	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{50} + H_2$	C_7C_8	17.53
6	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{50} + H_2$	C_1C_{20}	18.15
7	$C_{25}H_{52} = C_{25}H_{50} + H_2$	C_8C_9	18.24
8	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{44} + H_2$	C_6C_7	1.93
9	$2C_{23}H_{46} = 2C_{23}H_{45} + H_2$	C_3C_{16}	4.9
10	$C_{23}H_{46} + C_{23}H_{42} = C_{23}H_{45} + C_{23}H_{41} + H_2$	$C_{3(\text{ring})}$	21.48
11	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{44} + H_2$	C_3C_4	25.51
12	$C_{23}H_{46} = C_{23}H_{44} + H_2$	$C_2C_{3(\text{ring})}$	26.94
13	$C_{23}H_{46} + C_6H_{11} = C_{23}H_{45} + C_6H_{10} + H_2$	$C_{2(\text{ring})}$	32.04
14	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{34} + H_2$	C_3C_4	10.99
15	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{34} + H_2$	$C_{13}C_{14}$	4.99
16	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{35} + H$	C_{15}	12.98
17	$C_{21}H_{36} + C_{25}H_{50} = C_{21}H_{35} + C_{25}H_{49} + H_2$	C_1	12.2
18	$C_{21}H_{36} = C_{21}H_{34} + H_2$	$C_{14}C_{15}$	19.31

пии при физической адсорбции и дегидрировании гептадецилциклогексана на поверхности наночастицы никеля равны -48.3 и 23.6 кДж/моль соответственно. Энергия активации дегидриро-

вания гептадецилциклогексана на поверхности наночастицы равна 27.4 кДж/моль.

Адсорбция пентадецилбензола на наночастице никеля происходит посредством π -орбиталей бензольного кольца, приводя к расположению, параллельному к поверхности. Изменения энтальпии при хемосорбции и дегидрировании пентадецилбензола на поверхности наночастицы никеля равны -125.0 и 44.1 кДж/моль соответственно. Энергия активации дегидрирования пентадецилбензола на поверхности наночастицы равна 54.0 кДж/моль.

В результате симуляции крекинга в многокомпонентной системе, содержащей 38 молекул пентакозана, 31 молекулу гептадецилциклогексана, 24 молекулы пентадецилбензола и нанокластер Ni_{468} установлены все пути деструкции исходных углеводородов. В условиях моделирования наблюдаются следующие реакции с участием исходных молекул: хемосорбция на поверхности наночастицы, гомолитический C–C-разрыв связей молекул, не контактирующих с наночастицей, реакции развития цепи и реакции дегидрирования.

По результатам моделирования показано, что наличие нанокластеров никеля при крекинге углеводородов вакуумного газойля приводит к накоплению атомарного и молекулярного водорода, углеводородных фрагментов с длиной цепи от 1 до 25 атомов углерода. Предполагается, что каталитический эффект от присутствия нанокластеров никеля при крекинге вакуумного газойля обусловлен образованием H^{\cdot} , H_2 , что способствует реакциям переноса атома водорода, насыщения и гидрогенолиза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00851. Коллектив авторов благодарит

Таблица 6. Молекулярные фрагменты наблюдаемые при реактивной симуляции в многокомпонентной системе, где N – количество появлений в течение 100 пс, $N_{\text{ср}}$ – среднее количество молекулярных фрагментов этого типа относительно общего количества в одном кадре, усредненное по времени

Фрагмент	N	$N_{\text{ср}}, \%$	Фрагмент	N	$N_{\text{ср}}, \%$	Фрагмент	N	$N_{\text{ср}}, \%$
Ni_{468}	1	2.27	C_5	44	2.53	C_{19}	27	0.80
$C_{21}H_{36}$	23	2.74	C_4	44	2.37	C_{15}	21	0.64
$C_{23}H_{46}$	31	3.25	C_6	43	1.86	C_1	14	0.63
$C_{25}H_{52}$	38	4.59	C_7	33	1.29	C_8	22	0.62
H_2	537	56.33	C_{13}	34	1.21	C_{11}	29	0.59
C_{25}	59	2.81	C_9	38	1.09	C_{17}	16	0.48
C_{21}	49	2.50	C_{10}	34	0.96	C_{20}	15	0.38
C_{23}	37	1.92	C_{16}	35	0.87	C_{14}	11	0.27
C_3	58	2.62	C_{12}	30	0.86	C_{24}	4	0.07
C_2	38	2.59	C_{18}	29	0.84	C_{22}	2	0.02

ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН за возможность использования кластерного суперкомпьютера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khadzhiiev S.N.* // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56. № 6. P. 465.
2. *Alkhalidi S., Husein M.M.* // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. № 1. P. 643.
3. *Hashemi R., Nassar N.N., Pereira Almao P.* // *Ibid.* 2014. V. 28. № 2. P. 1338.
4. *Мустафин И.А., Абдуллин М.Ф., Судакова О.М. и др.* // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 3. P. 275.
5. *Fan Y., Wu Y., Clavel G. et al.* // *ACS Applied Energy Materials*. 2018. V. 1. № 9. P. 4554.
6. *Du Y., Chen H., Chen R., Xu N.* // *Applied Catalysis A: General*. 2004. V. 277. № 1. C. 259.
7. *Jiang Z.-J., Liu C.-Y., Sun L.-W.* // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 5. P. 1730.
8. *Inwati G.K., Rao Y., Singh M.* // *ACS Omega*. 2017. V. 2. № 9. C. 5748.
9. *Huff C., Long J.M., Heyman A., Abdel-Fattah T.M.* // *ACS Applied Energy Materials*. 2018. V. 1. № 9. P. 4635.
10. *Ramirez O., Bonard S., Saldías C. et al.* // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9. № 19. P. 16561.
11. *Shi L., Liu M., Liu L. et al.* // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 44. P. 13456.
12. *Ilyina M.G., Khamitov E.M., Galiakhmetov R.N. et al.* // *J. Mol. Graphics and Modelling*. 2017. V. 72. P. 106.
13. *van Duin A.C.T., Goddard W.A., Islam M.M. et al.* // *Book ReaxFF / Editor. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands: SCM*, 2016.
14. *Senftle T.P., Hong S., Islam M.M. et al.* // *Npj Computational Materials*. 2016. V. 2. P. 15011.
15. *Keith J.A., Fantauzzi D., Jacob T., van Duin A.C.T.* // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. № 23. P. 235404.
16. *Islam M.M., Ostadhossein A., Borodin O. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 5. P. 3383.
17. *Huygh S., Bogaerts A., van Duin A.C.T., Neyts E.C.* // *Computational Materials Science*. 2014. V. 95. P. 579.
18. *Ostadhossein A., Rahnamoun A., Wang Y. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2017. V. 8. № 3. P. 631.
19. *Mueller J.E., van Duin A.C.T., Goddard W.A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 11. P. 4939.
20. *Chenoweth K., van Duin A.C.T., Persson P. et al.* // *Ibid.* 2008. V. 112. № 37. C. 14645.
21. *Raju M., Ganesh P., Kent P.R.C., van Duin A.C.T.* // *J. Chem. Theory and Computation*. 2015. V. 11. № 5. P. 2156.
22. *Zhang W., van Duin A.C.T.* // *J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 122. № 14. P. 4083.
23. *van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W.A.* // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105. № 41. P. 9396.
24. *Mueller J.E.S.* *Energetics and Reactions of Hydrocarbons on Nickel*. Dissertation (Ph.D.), California Institute of Technology. <http://resolver.caltech.edu/CaltechTHESIS:05262010-132424180>.
25. *Sanner M.F.* // *J. Mol. Graph. Model*. 1999. V. 17. № 1. C. 57.
26. *Mueller J.E., van Duin A.C.T., Goddard W.A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 12. P. 5675.
27. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // *J. Mol. Graphics*. 1996. V. 14. № 1. P. 33.
28. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J., J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* *Gaussian 09, Revision C.1.* – Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
29. *Qiu Z., Song L., Zhao J., Li Z., Yang J.* // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. V. 55. № 34. P. 9918.
30. *Шаяхметова П.Х., Хамитов Э.М., Мустафин А.Г.* // *Вестн. Башкирск. ун-та*. 2019. Т. 24. № 2. С. 351.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.662+546.03+543.4+544.174+537.621.4

ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО
КОМПЛЕКСА СТЕАРАТА ГАДОЛИНИЯ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

© 2021 г. С. Н. Иванов^{а,*}, В. Ю. Бузько^а, А. И. Горячко^а, В. Т. Панюшкин^а

^а Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040, Россия

*e-mail: Ivanin18071993@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 29.06.2020 г.

Синтезирован гетеролигандный комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном. Методами термogrавиметрии и энергодисперсионного анализа установлен его состав. На основании метода растровой электронной микроскопии показано, что синтезированный порошок комплекса состоит из слоистых частиц среднего размера около 50–60 мкм. По данным рентгенофазового анализа установлено, что комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами $a = b = 24.03 \text{ \AA}$ и $c = 27.81 \text{ \AA}$. По спектрам диффузного светотражения комплекса определена его ширина запрещенной зоны (3.04 эВ). С помощью векторного анализатора цепей по экспериментально измеренным значениям импеданса рассчитана магнитная восприимчивость комплекса в диапазоне 2 МГц–2.5 ГГц.

Ключевые слова: стеарат гадолиния, ацетилацетон, гетеролигандный комплекс, ширина запрещенной зоны, магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S0044453721020114

Координационные соединения лантаноидов с органическими лигандами — одни из наиболее перспективных классов химических соединений, которые могут применяться для разработки функциональных молекулярных материалов. Наибольший интерес вызывает исследование магнитных и люминесцентных свойств координационных соединений лантаноидов, особенно с участием магнитного иона гадолиния(III). Так, в работах [1–3] изучались одноядерные комплексы гадолиния, в [4–7] — биядерные комплексы гадолиния, в [8] — трехядерный комплекс гадолиния, в [9] — четырехядерный комплекс гадолиния, а в обзорной статье [10] упоминается о супермолекулярных ядрах состава $Gd_{42}M_{10}$ ($M = Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}$). Ранее нами был изучен синтезированный стеарат гадолиния и обнаружено у него наличие выраженных магнитных свойств при комнатной температуре в широком диапазоне частот электромагнитного поля [11].

В данной работе нами синтезирован гетеролигандный комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном в виде порошка и изучены его структурные, оптические и частотные магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном синтезировали модифицированным методом, описанным в работе [12], согласно которому, стеараты редкоземельных элементов синтезируются добавлением по каплям водного раствора гидроксида аммония к смеси водного раствора хлорида гадолиния ($GdCl_3$) квалификации “х.ч.”, стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COOH$) квалификации “ч.” (более 98%) и ацетилацетона (“for synthesis” фирмы Sigma-Aldrich чистотой >99%) в соотношении 1:2:1 соответственно. Стеаратный гетеролигандный комплекс синтезировали в течение 1 ч при температуре раствора $76^\circ C$ и постоянном значении pH в ходе синтеза, поддерживаемом на уровне 7.0 ± 0.1 добавками микроколичеств водного раствора аммиака (ОСЧ-23-5). После завершения реакции восковидный порошок синтезированного комплекса отделяли от маточного раствора центрифугированием. Затем порошок образовавшегося гетеролигандного стеаратного соединения трижды промывали смесью деионизированной воды с этанолом (1:1 по объему) и высушивался при $75^\circ C$ в течение 24 ч в сушильном шкафу. Уравнение проте-

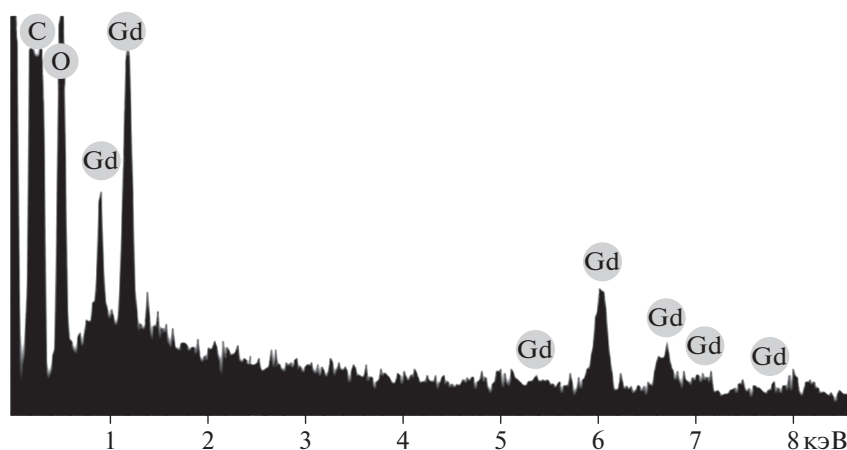
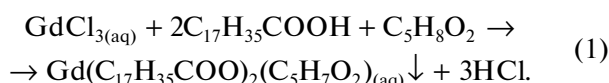


Рис. 1. Спектр ЭДА исследуемого комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном.

кающей (при 76°C) реакции может быть описано следующим образом:



Состав синтезированного вещества устанавливали методом термогравиметрии в среде воздуха с использованием дериватографа “NETZSCH STA 409 PC/PG” и энергодисперсионного анализа, выполненного с помощью приставки “INCA x-sight” на растровом электронном микроскопе “JEOL JSM-7500F”.

Структуру порошка комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном (GdSt_2Acac) определяли методом порошкового рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра “Shimadzu XRD-7000 X-RAY Diffractometer”. Образец исследовали в диапазоне углов 2θ от 3° до 70° , размер шага сканирования – 0.02° , время съемки в точке шага сканирования – 1.2 с, использовали CuK_α -излучение ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) при токе 30 мА и ускоряющем напряжении 40 кВ. Измерения кривых зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения 2θ проводили при комнатной температуре.

Микроструктуру синтезированного порошка GdSt_2Acac исследовали методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа сверхвысокого разрешения “JEOL JSM-7500F”.

Для определения оптических свойств синтезированного GdSt_2Acac записывали оптические спектры диффузного светоотражения порошка на спектрофотометре “Hitachi U-3900” с помощью двухканальной интегрирующей сферы.

Для определения магнитных свойств комплекса GdSt_2Acac в зависимости от частоты приложенного электромагнитного поля измеряли пара-

метры импеданса (действительная и мнимая части) в коаксиальной ячейке в режиме короткого замыкания (КЗ) с использованием векторного анализатора цепей “Deerace KC901V” в диапазоне 2 МГц–2.5 ГГц. Исследуемый образец спрессовывали в форме тороида с усилием 2 тонны/см² с использованием специальной латунной пресс-формы. Геометрические размеры спрессованного тороида: внутренний диаметр – 3.05 мм, внешний диаметр – 7.0 мм и толщина – 2.5 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлен спектр энергодисперсионного анализа исследуемого комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном. Анализ спектра подтверждает, что в синтезированном порошке стеарата гадолиния с ацетилацетоном присутствуют атомы гадолиния, углерода и кислорода.

На рис. 2 изображены кривые ТГ, ДТГ и ДТА синтезированного гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном. На основании этих результатов можно сделать вывод, что потеря массы происходит в несколько этапов. Уменьшение массы комплекса в диапазоне температур от 20 до 315°C (6.32%) можно отнести к потере трех молекул воды, причем при температуре от 20 до 118°C происходит потеря молекул адсорбированной воды, а в диапазоне от 118 до 315°C потеря молекул координационной воды, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанными данными (6.15%) и подтверждается эндотермическими пиками на кривой ДТА. В диапазоне температур от 315 до 384°C происходит разрушение координированного ацетилацетона (рассчитанная потеря массы составляет 11.4%, экспериментальная – 11.8%), что может сопровождаться как выделением энергии, так и поглощением энергии и отражается экзотермическим и эндотермическим пиками на кривой ДТА, в со-

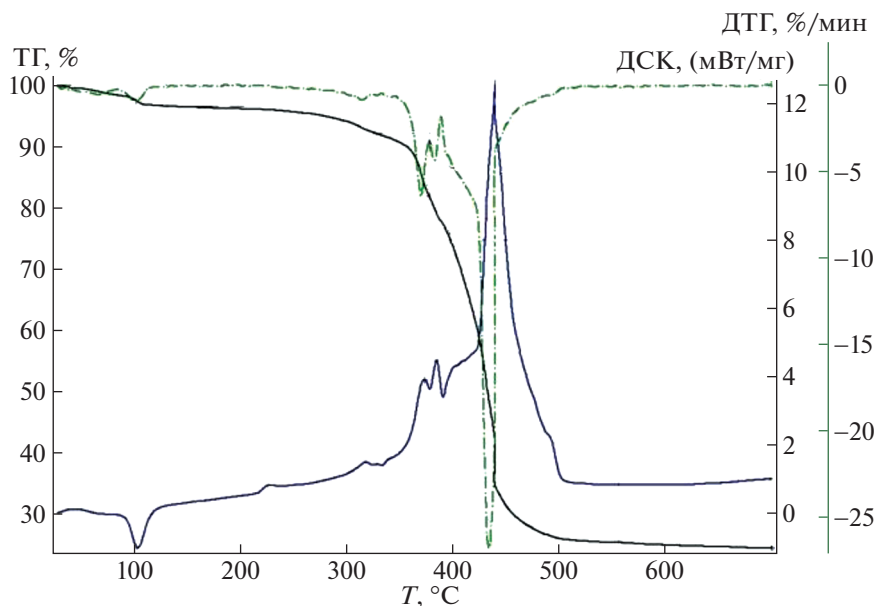
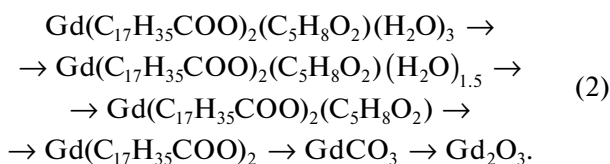


Рис. 2. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА синтезированного гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученные при скорости нагрева 10 К/мин в среде воздуха.

ответствии с результатами изучения индивидуального GdAcac [13] и изучения разложения ацетилацетонатов различных металлов [14]. При повышении температуры до 560°C для комплекса GdSt_2Acac наблюдается основная потеря массы – 56.97%, связанная с термическим разложением стеаратных фрагментов, выделением энергии и образованием монокарбоната гадолиния (GdCO_3), что хорошо согласуется с теоретическим расчетом остаточной массы (24.73%); в диапазоне температур $750\text{--}850^\circ\text{C}$ происходит образование оксида гадолиния (Gd_2O_3), в согласии с данными [13]. На основании интерпретации полученных ТГ-, ДТГ- и ДТА-результатов и литературных данных разложение синтезированного нами гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном можно представить следующим образом:



На основании обработанных данных энергодисперсионного анализа и данных ТГ, ДТГ и ДТА можно сделать вывод, что синтезированный порошок стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет состав – $\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$.

На рис. 3 представлена порошковая рентгенограмма исследуемого гетеролигандного комплекса GdSt_2Acac . Обработанные данные рентгенограммы для GdSt_2Acac представлены в табл. 1.

Межплоскостное расстояние (d), которое соответствует расстоянию между двумя последовательными слоями, рассчитывали по рефлексам рентгенограммы с использованием уравнения Вульфа–Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (3)$$

Для определения индексов Миллера использовали следующее отношение: $1/d^2/Z$, где значение Z подбирали таким образом, что $1/d^2/Z = h^2 + k^2 + l^2$.

Для тетрагональной кристаллической решетки характерен следующий ряд значений h^2+k^2-1 : (–, 1, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 15, 16, 17, 19, 24, 25, 28, ...) [15]. Полученный нами ряд значений для стеарата гадолиния с ацетилацетоном (крайний правый столбец табл. 1) коррелирует с рядом $h^2 + k^2 - 1$ для тетрагональной кристаллической решетки. На основании этого можно сделать вывод, что синтезированный нами гетеролигандный комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет тетрагональную кристаллическую решетку. Для определения параметров кристаллической решетки использовали формулу:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2. \quad (4)$$

Таким образом получены параметры кристаллической решетки: $a_{\text{ср}} = 24.03 \text{ \AA}$ и $c_{\text{ср}} = 27.81 \text{ \AA}$.

На основании данных, полученных методом растровой электронной микроскопии, можно сделать вывод, что синтезированный порошок стеарата гадолиния с ацетилацетоном состоит из

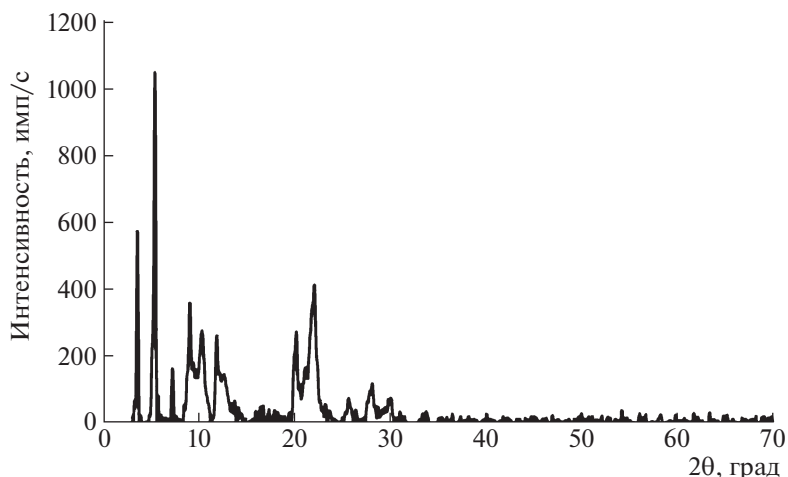


Рис. 3. Рентгенограмма синтезированного порошка гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном.

пластинчатых частиц, со средним размером ~ 50 – 60 мкм, имеющих слоистую структуру (рис. 4).

Спектр диффузного отражения порошка GdSt_2Acac изображен на рис. 5а. В качестве калибровочного стандарта использовали таблетку из спектрально чистого порошка оксида алюминия (Al_2O_3) (Hitachi High-Tech Science). Для определения ширины запрещенной зоны оптические спектры диффузного отражения преобразовывали в соответствии с уравнением Кубелка–Мунка (рис. 5б) [16, 17]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (5)$$

где R – коэффициент отражения ($R = R\%/100$). Для определения ширины запрещенной зоны (E_g) к преобразованной кривой Кубелка–Мунка про-

водили касательную. По точке пересечения касательной с осью X ($E = h\nu$) определяли значение ширины запрещенной зоны. Таким образом, исследуемый комплекс стеарата гадолиния с ацетилацетоном имеет ширину запрещенной зоны $E_g = 3.02$ эВ. Для определения вида электронного перехода функцию $F(R)$ преобразовали к виду $(F(R)h\nu)^n$ (рис. 5в), где n – вид электронного перехода; согласно данным [17], значение n для конкретного перехода может быть экспериментально определено из уравнения $(F(R)h\nu)^n$, линия которого, в зависимости от значения n , наилучшим образом будет описывать спектр отражения. В результате к модернизированной кривой Кубелка–Мунка с $n = 3/2$ проводили касательную, пересечение которой с осью X происходит в точке 3.04 эВ и наилучшим образом описывает немо-

Таблица 1. Данные рентгенофазового анализа для исследуемого порошка комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном (I – интенсивность)

№ пика	2θ , град	I , %	d , Å	$1/d^2/Z$	h	k	l	$h^2 + k^2 - 1$
1	3.63	52	24.33	1	1	0	0	–
2	5.44	100	16.26	2	1	1	0	1
3	7.29	18	12.13	4	2	0	0	3
4	9.09	34	9.73	6	2	1	1	4
5	10.37	28	8.53	8	2	2	0	7
6	11.95	24	7.40	11	3	1	1	9
7	16.43	6	5.39	20	4	2	0	19
8	20.15	24	4.41	30	5	2	1	28
9	22.00	40	4.04	36	6	0	0	35
10	25.75	6	3.46	49	7	0	0	48
11	27.98	9	3.19	58	7	3	0	57
12	31.64	3	2.82	74	8	3	1	73

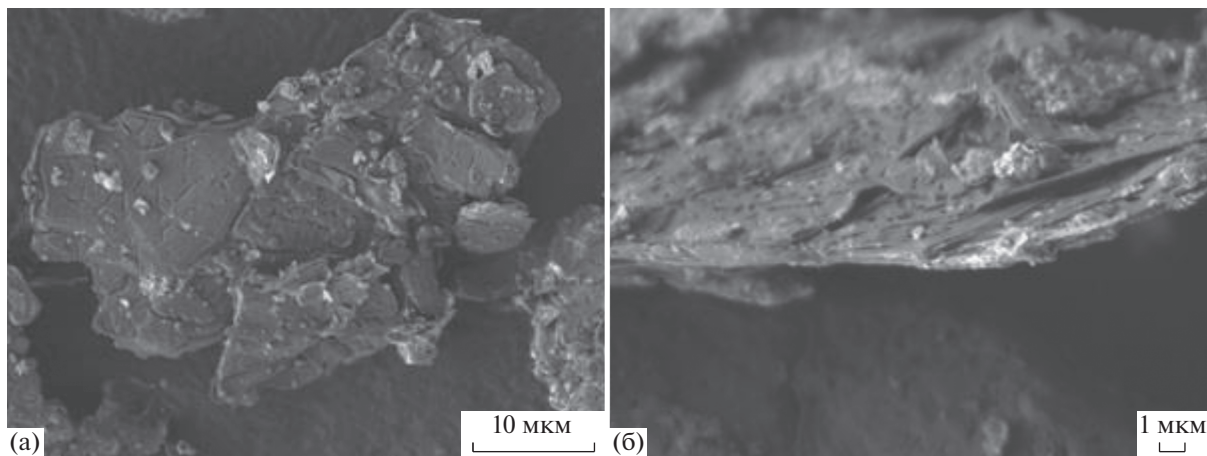


Рис. 4. Изображения частицы порошка комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, полученные на растровом электронном микроскопе при увеличении в 2500 (а) и 5000 раз (б).

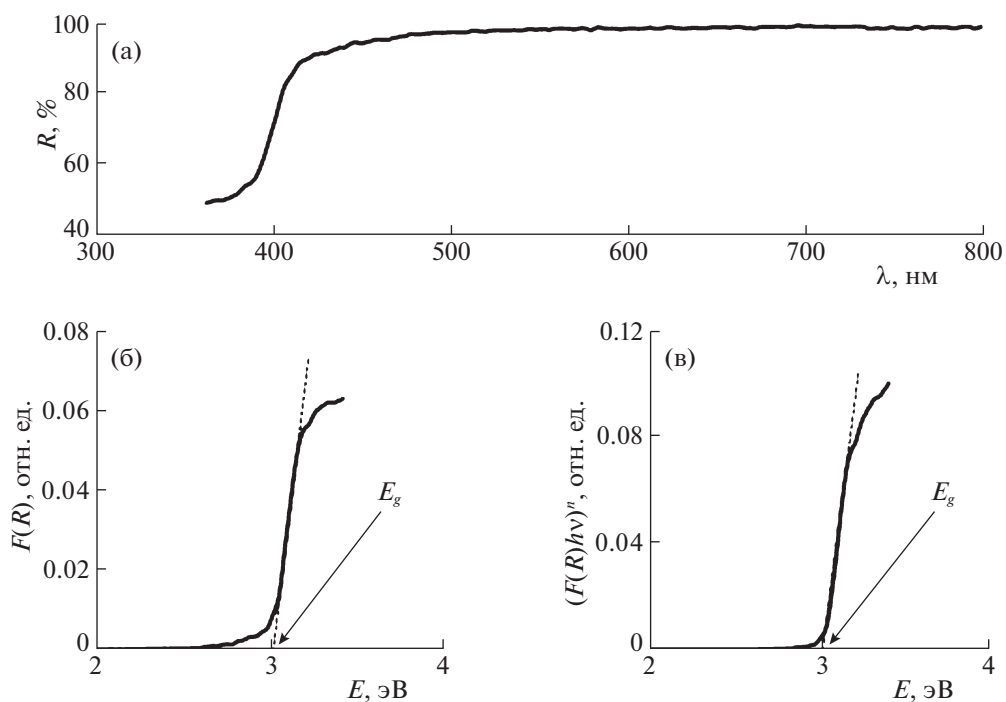


Рис. 5. Оптический спектр диффузного отражения (а), преобразованный оптический спектр диффузного отражения с помощью уравнения Кубелка–Мунка (б), преобразованный оптический спектр диффузного отражения с помощью модернизированного уравнения Кубелка–Мунка с $n = 3/2$ (в).

дернизированную кривую Кубелка–Мунка. Значению $n = 3/2$ соответствует прямой запрещенный электронный переход.

Магнитную восприимчивость для исследуемого порошка $GdSt_2Acac$ в комплексном виде рассчитывали из экспериментально измеренных значений R (активное сопротивление) и X (реактивное сопротивление) в коаксиальной линии в режиме КЗ, согласно работам [18, 19]. Режим КЗ

обеспечивает максимальное магнитное поле и минимальное электрическое поле вблизи образца, что делает технику КЗ подходящей для измерения магнитных свойств. Магнитную восприимчивость рассчитывали по формуле:

$$\chi = \frac{(Z - Z_{air})}{jh\mu_0 f \ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)}, \quad (6)$$

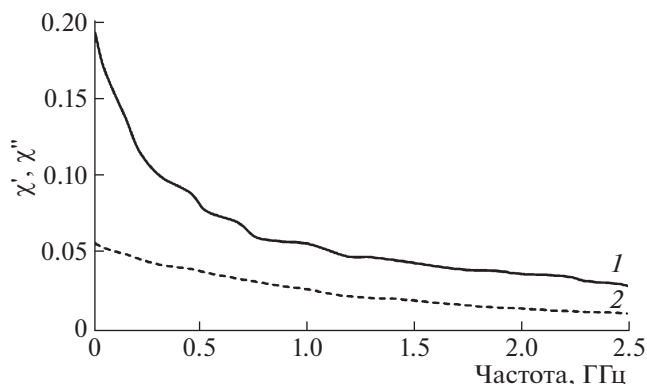


Рис. 6. Действительная (1) и мнимая (2) части рассчитанной магнитной восприимчивости.

где $Z = R + jX$, d_1 и d_2 – внутренний и наружный диаметры тороида соответственно, h – высота тороида, f – частота приложенного переменного электромагнитного поля. Комплексную магнитную восприимчивость рассчитывали по разности между импедансом Z в коаксиальной ячейке с образцом, загруженным в форме тороида и импедансом Z_{air} в пустой коаксиальной ячейке. Зависимости действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, действительная часть магнитной восприимчивости (χ') на 2 МГц имеет значение 0.192, его можно сравнить с величиной 0.162, определенной нами ранее для стеарата гадолиния [11]. Видно, что замена одного из стеарат-анионов на ацетилацетонатный фрагмент приводит к возрастанию магнитных свойств в гетеролигандном комплексе. При увеличении частоты приложенного электромагнитного поля происходит уменьшение значения χ' до 0.03 на частоте 2.5 ГГц. Подобная ситуация наблюдается и для мнимой части магнитной восприимчивости (χ''): происходит уменьшение значения χ'' от 0.056 при 2 МГц до 0.012 при 2.5 ГГц. Уменьшение значения магнитной восприимчивости с ростом частоты электромагнитного поля свидетельствует об ослаблении магнитных свойств исследуемого гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном при переходе к более высоким частотам.

Таким образом, получены данные о микроструктуре порошка синтезированного гетеролигандного комплекса стеарата гадолиния с ацетилацетоном, его электронных и электромагнитных свойствах. Величина запрещенной зоны, определенная из спектра диффузного отражения, позволяет отнести исследуемое вещество к широкозонным полупроводниковым материалам. Данные по магнитной восприимчивости, полученные с

помощью векторного анализатора цепей, свидетельствуют о проявлении гетеролигандным комплексом стеарата гадолиния с ацетилацетоном слабых магнитных свойств в радиочастотном диапазоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taha Z.A., Ajlouni A.M., Hijazi A.K. et al. // J. Lumin. 2015. V. 161. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.013>
2. Pereira C.C.L., Coutinho J.T., Pereira L.C.J. et al. // Polyhedron. 2015. V. 91. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.02.026>
3. Kang J.-S., Jeong Y.-K., Shim Y.S. et al. // J. Lumin. 2016. V. 178. P. 368. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.008>
4. Wang W.-M., Guan X.-F., Liu X.-D. et al. // Inorg. Chem. Com. 2017. V. 79. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.03.014>
5. Arauzo A., Lazaresc A., Shova S. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 32. P. 12342. <https://doi.org/10.1039/c4dt01104j>
6. Litvinova Y.M., Kuratieva N.V., Gayfulin Y.M. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.07.059>
7. Machata M., Herchel R., Nemeč I. et al. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 46. P. 16294. <https://doi.org/10.1039/c7dt03441e>
8. Zhang J., Ye Y., Chen Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 6. P. 2630. <https://doi.org/10.1021/ja412254k>
9. Alexandropoulos D.I., Vignesh K.R., Dolinar B.S. et al. // Polyhedron. 2018. V. 151. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.034>
10. Луков В.В., Коган В.А., Левченков С.И. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.7868/S0132344X15010053>
11. Ivanin S.N., Buz'ko V.Yu., Goryachko A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 880.
12. Li J., Sun X., Liu S. et al. // Key Eng. Mater. 2013. V. 544. P. 3. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.544.3
13. Mahfouz R.M., Ahmed G.A.-W., Alshammari M.R. // Radiat Eff. Defects Solids. 2014. V. 169. № 6. P. 490. <https://doi.org/10.1080/10420150.2013.877909>
14. Lalancette R.A., Syzdek D., Grebowicz J. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7598-8>
15. Шпанченко П.В., Позова М.Г. // Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1998.
16. Bock S., Kijatkin C., Berben D. et al. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 4933. <https://doi.org/10.3390/app9224933>
17. López R., Gómez R. // J. Sol-Gel Sci Technol. 2012. V. 61. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
18. Dosoudil R., Olah V. // JEE. 2004. V. 55. № 10/S. P. 97.
19. Radonić V., Blaž N., Živanov Lj. // Acta Phys. Pol., A. 2010. V. 117. № 5. P. 820.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539.199;544.723

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОДНОРОДНО ЗАРЯЖЕННЫХ
ЦЕПЕЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЗОЛОТОЙ НАНОЧАСТИЦЫ:
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ТЕОРИЯ ГАУССОВОЙ ЦЕПИ В ПОЛЕ

© 2021 г. Н. Ю. Кручинин^{а,*}, М. Г. Кучеренко^а, П. П. Неясов^а

^а Оренбургский государственный университет, Центр лазерной и информационной биофизики, Оренбург, Россия

*e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.

После доработки 19.05.2020 г.

Принята к публикации 26.05.2020 г.

Методом молекулярной динамики исследованы конформационные изменения однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованной золотой наночастицы. Рассчитаны зависимости средних угловых распределений и радиальной плотности атомов полиэлектролита на поверхности наночастицы. На поверхности поляризованной золотой наночастицы наблюдалось постепенное смещение звеньев полиэлектролита в полушарие, заряженное противоположно знаку заряда звеньев, а также выраженное разрежение внешнего слоя адсорбированной цепи по сравнению с внутренним в этом полушарии наночастицы. Представлена аналитическая модель конформационных изменений полиэлектролита, основанная на уравнении динамики гауссовой цепи, в потенциальном поле поляризованной наночастицы. Согласно аналитической модели построены картина деформированной опушки полиэлектролита и радиально-угловые зависимости его плотности звеньев на поверхности поляризованной наночастицы.

Ключевые слова: поляризованная наночастица, полиэлектролит, электрически индуцированные конформационные изменения, молекулярная динамика, гауссова макромолекулярная цепь в поле наночастицы

DOI: 10.31857/S004445372102014X

Использование плазмонных наночастиц с адсорбированными на их поверхностях макромолекулярных цепей полиэлектролитов вызывает большой интерес в связи с задачами создания и улучшения характеристик разнообразных химических сенсоров, а также для использования в качестве нанозондов в биохимических, биофизических и биомедицинских исследованиях [1–5]. Часто для управления характеристиками подобных наносистем используется эффект изменения конформационной структуры адсорбированной полимерной цепи под воздействием электрического поля [6, 7].

Под воздействием электрического поля конформационная структура адсорбированной на твердой поверхности макроцепи, содержащей заряженные звенья, будет изменяться. В работах [8–11] исследовались электрически индуцированные конформационные изменения в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов, адсорбированных на поверхностях заряженной

золотой подложки и наночастицы, а также поверхности поляризованной наночастицы. При этом наблюдались значительные изменения в конформационной структуре адсорбированного полиамфолита, в том числе связанного с молекулами красителей и атомарными кластерами.

Интерес вызывает исследование изменений в конформационной структуре однородно заряженного полиэлектролита на поверхности металлической, в частности — золотой наночастицы, которая может быть поляризована как в статическом электрическом поле, так и под воздействием электромагнитного излучения. Как известно, во внешнем электрическом поле на поверхности сферической наночастицы заряды распределяются с поверхностной плотностью пропорциональной косинусу угла между направлением вектора E электрического поля и нормали к поверхности наночастицы $\sigma = 3E \cos \theta / (4\pi)$. В случае адсорбции на поверхности поляризованной наночастицы макромолекулы полиэлектролита, которая со-

держит заряженные звенья одного знака однородно распределенные по макроцепи, изменения его конформационной структуры будут значительно отличаться от случая в целом нейтральной полиамфолитной макромолекулы.

Такие гибридные наносистемы, состоящие из однородно заряженной макроцепи адсорбированной на поверхности металлической наночастицы, могут быть использованы в элементах различных устройств наноэлектроники, нанозондах и сенсорах с управляемыми электрическим полем параметрами, например, таких как сенсоры на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) или поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Кроме того, они могут быть включены в состав чувствительного элемента люминесцентно-оптического измерителя концентрации молекулярного (в том числе – синглетного) кислорода [12, 13].

Поэтому целью данной работы является исследование индуцированных электрическим полем изменений конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности поляризованной золотой наночастицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Детали компьютерного эксперимента

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование заряженных полипептидов на поверхности поляризованной золотой наночастицы было проведено с использованием программного комплекса NAMD 2.13 [14]. Модель золотой наночастицы была получена путем вырезания шара радиусом 1.5 нм из кристалла золота.

Были рассмотрены четыре заряженных полипептида, состоящих из 400 аминокислотных остатков:

1) полипептид A380D20 (суммарный заряд макроцепи $-20e$), состоящий из 380 звеньев Ala с равномерно распределенными 20 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) – $(A_{10}DA_9)_{20}$;

2) полипептид A360D40 (суммарный заряд макроцепи $-40e$), состоящий из 360 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp – $(A_5DA_4)_{40}$;

3) полипептид A320D80 (суммарный заряд макроцепи $-80e$), состоящий из 320 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp – $(A_2DA_2)_{80}$;

4) полипептид A340D40R20 (суммарный заряд макроцепи $-20e$), состоящий из 340 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp и 20 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) – $(A_5DA_4RA_4DA_4)_{20}$.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM22 [15]. Нековалентные взаи-

модействия с золотой наночастицей описывались потенциалом Леннард-Джонса, параметризованным в работе [16]. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [17] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 20 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [18]. Локальное электрическое поле задавалось через изменение зарядов атомов на поверхности сферической наночастицы по закону косинуса, что отвечало ее однородной поляризации. Были получены следующие значения индуцированного дипольного момента наночастицы: $p_1 \approx 1.4$, $p_2 \approx 2.7$, $p_3 \approx 5.5$ и $p_4 \approx 10.9$ кД. МД-моделирование производилось при постоянной температуре (термостат Берендсена) при 600 К с последующим снижением до 300 К. Длина временной траектории достигала 15 нс. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD).

На первом этапе были получены стартовые конформационные структуры рассмотренных заряженных полипептидов, которые полностью обволакивали золотую наночастицу. Для этого отрицательно заряженная макроцепь полипептида располагалась в виде неравновесного клубка рядом с положительно заряженной поверхностью золотой наночастицы (поверхностная плотность заряда $+3e/\text{нм}^2$). Было рассмотрено по три разных стартовых клубка для каждого полипептида. По результатам МД-моделирования были получены по три конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида, полностью обволакивающих наночастицу. Впоследствии эти структуры были использованы в качестве стартовых конфигураций для МД-моделирования на поверхности нейтральной и поляризованной наночастицы.

По результатам МД-моделирования на конечном стационарном участке траектории по всем полученным конформациям на поверхности наночастицы рассчитывались радиальные распределения средней плотности атомов полипептида. Также были построены зависимости средних угловых распределений атомов полипептида с шагом в 10 градусов (отрицательно заряженному полюсу соответствует угол 180 градусов, экваториальной области – угол 90 градусов, а положительно заряженному полюсу – угол 0 градусов). При этом зависимости угловых распределений атомов адсорбированной макроцепи были нормированы на амплитудные значения атомной плотности в

экваториальной области, с учетом различий площади поверхности сферических поясов, ограниченных окружностями различного радиуса: $N(\theta_1, \theta_2) = n(\theta_1, \theta_2)S(80, 90)/S(\theta_1, \theta_2)$, где $S(80, 90)$ – площадь сферического пояса, ограниченного углами 80 и 90 градусов, $N(\theta_1, \theta_2)$ – нормированное число атомов макроцепи в сферическом поясе, $n(\theta_1, \theta_2)$ – число атомов макроцепи в сферическом поясе, а $S(\theta_1, \theta_2)$ – площадь сферического пояса, ограниченного углами θ_1 и θ_2 .

Математическая модель перестройки конформаций гауссовой цепи, адсорбированной на поляризованной наночастице

При помещении сферической наночастицы в однородное электрическое поле шаровая симметрия системы утрачивается, а потенциал поля в окрестности поляризованной частицы получает зависимость от угловой переменной θ . Ранее, в ряде работ авторов [19–21] для сферически-симметричного случая было показано, что в случае физической – ван-дер-ваальсовой адсорбции адсорбционный потенциал стенок наночастиц может быть эффективно представлен комбинацией простейших модельных потенциалов $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ вида “твердая стенка–дельта-функциональная яма” (R – радиус наночастицы). Физически параметр r_0 может быть отождествлен с минимумом ван-дер-ваальсова потенциала, и разность $r_0 - R$ имеет тот же порядок величины: 0.3–0.4 нм.

Низкочастотное монохроматическое поле $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$ поляризует наночастицу, и тогда к адсорбционному потенциалу $V_1(r)$ добавляется как потенциал $-eE_0 r \cos \theta$ самого поля E , так и потенциал $V_p(r, \theta)$ поляризованной поверхности глобулы $V_2(r, \theta) = -eE_0 r \cos \theta + V_p(r, \theta)$. В итоге получаем

$$V(\mathbf{r}) = V_1(r) + V_2(r, \theta) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0) - eE_0 r \cos \theta + V_p(r, \theta), \quad (1)$$

где

$$V_2(r, \theta) = -eE_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} R^3 eE_0 \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (2)$$

Радиальная часть потенциала (1) может быть представлена двумя слагаемыми $V(r) = V_1(r) + V_2(r)$, одно из которых $V_2(r)$ включено в поле

$$V_2(r, \theta) = V_2(r)P_l(\cos \theta) = -eE_0 \left[1 - \alpha'(\omega) \left(\frac{R}{r} \right)^3 \right] r P_l(\cos \theta). \quad (3)$$

Поляризующее наночастицу поле E предполагается считать низкочастотным вплоть до значе-

ний ω существенно меньших характерных частот конформационных переходов фрагментов макроцепи $\sim 1 \text{ нс}^{-1}$. Кроме того, для частиц размером $R \sim 1-10 \text{ нм}$, такое поле можно рассматривать как квазистатическое.

Диэлектрические проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$, ε_2 в поляризационном потенциале (2) характеризуют металл частицы и окружающую среду, соответственно. Равновесные конформации адсорбированной макроцепи в идеализированной модели, исключающей объемные взаимодействия звеньев, задаются конформационной функцией $\psi(\mathbf{r})$, определяющей плотность мономеров $n(\mathbf{r}) = \psi^2(\mathbf{r})$, и являющейся решением дифференциального уравнения, изоморфного уравнению шредингеровского типа [22]

$$\frac{a^2 kT}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \zeta] \psi(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где a – размер звена цепи, kT – энергия теплового движения молекул. В случае слабого поля E учет потенциала (2) может быть произведен в рамках теории возмущений. Решение (4) может быть представлено в виде $\psi(\mathbf{r}) = F(r)P_l(\cos \theta)$, где $P_l(\cos \theta)$ – полином Лежандра порядка l .

Построим зависящие от угла θ функции $\psi(\mathbf{r})$ нулевого приближения, то есть решения уравнения (4) с потенциалом $V(r) = V_1(r)$, без поляризующего поля. Используя для радиальной функции $F_l(r)$ подстановку $F_l(r) = f_l(r)/\sqrt{r}$ для функции $f_l(r)$ получаем уравнение

$$f_l''(r) + \frac{1}{r} f_l'(r) - \left[\frac{(l+1)l + 1/4}{r^2} \right] f_l(r) = \frac{6}{a^2 kT} [V_1(r) - \zeta_l] f_l(r). \quad (5)$$

Решением (5) являются модифицированные функции Бесселя $I_{l+1/2}(q_l r)$ и $K_{l+1/2}(q_l r)$ с полуцелым индексом, и собственными значениями $q_l^2 = -\frac{6\zeta_l}{a^2 kT}$. В качестве парциальных решений уравнения (5) с индексом l в поле $V(r) = V_1(r)$ можем записать следующие функции

$$\begin{cases} F_l^I(r) = A_l \left[\frac{I_{l+1/2}(q_l r)}{\sqrt{r}} - \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)} \frac{K_{l+1/2}(q_l r)}{\sqrt{r}} \right], \\ R < r < r_0, \\ F_l^{II}(r) = A_l \left[\frac{I_{l+1/2}(q_l r_0)}{K_{l+1/2}(q_l r_0)} - \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)} \right] \times \\ \times \frac{K_{l+1/2}(q_l r)}{\sqrt{r}}, \quad r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (6)$$

а уравнение

$$\left. \frac{d}{dr} F_l^{II}(r) \right|_{r=r_0} - \left. \frac{d}{dr} F_l^I(r) \right|_{r=r_0} = -\frac{6\alpha}{a^2 kT} F_l^{II}(r_0). \quad (7)$$

позволяет определить единственный дискретный уровень спектра ζ_l , а вместе с ним и параметр q_l для каждого l . Подставляя (6) в (7) получаем общее трансцендентное уравнение для собственных значений q_l

$$\frac{a^2 kT}{6\alpha r_0} = I_{l+1/2}(q_l r_0) K_{l+1/2}(q_l r_0) - K_{l+1/2}^2(q_l r_0) \frac{I_{l+1/2}(q_l R)}{K_{l+1/2}(q_l R)}. \quad (8)$$

При $l=0$ приходим к сферически-симметричным решениям с функциями Бесселя $I_{1/2}(q_0 r)$ и $K_{1/2}(q_0 r)$. Поправки первого порядка к собственному значению ζ_0 , при учете возмущения $V_2(r, \theta) = -eE_0 r \cos \theta + V_p(r, \theta)$ равны нулю для состояний $\psi_I^{(l=0)}(r)$, $\psi_{II}^{(l=0)}(r)$. Корректное использование теории возмущений Релея–Шредингера требует учета состояний $\psi_I^{(l=1)}(r, \theta)$, $\psi_{II}^{(l=1)}(r, \theta)$ для уточнения базисных состояний $\psi_I^{(l=0)}(r)$, $\psi_{II}^{(l=0)}(r)$.

Теория возмущений второго порядка по полю

Учитывая ортогональность полиномов Лежандра с различными индексами l и структуру угловой зависимости оператора возмущения $V_2(r, \theta) \sim \cos \theta$, замечаем, что вклад в поправки базисного состояния $\psi_{I,II}^{(l=0)}(r)$ будут вносить только функции $\psi_I^{(l=1)}(r, \theta)$, $\psi_{II}^{(l=1)}(r, \theta)$ с $l=1$. Исправленное базисное состояние $\psi_{I,II}^{(l=0)}(r)$ во втором порядке по малому параметру $\eta = eE_0 a / |\zeta_1 - \zeta_0|$ может быть записано в виде

$$\left\{ \begin{aligned} \psi_I(r, \theta) &= \psi_I^{(l=0)}(r) + \frac{\langle \psi_I^{(l=0)} | V_2 | \psi_I^{(l=1)} \rangle}{\zeta_1^{(0)} - \zeta_0^{(0)}} \times \\ &\times \psi_I^{(l=1)}(r, \theta) - \frac{1}{2} C_I^{(2)} \psi_I^{(l=0)}(r), \quad R < r < r_0 \\ \psi_{II}(r, \theta) &= \psi_{II}^{(l=0)}(r) + \frac{\langle \psi_{II}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{II}^{(l=1)} \rangle}{\zeta_1^{(0)} - \zeta_0^{(0)}} \times \\ &\times \psi_{II}^{(l=1)}(r, \theta) - \frac{1}{2} C_{II}^{(2)} \psi_{II}^{(l=0)}(r), \quad r_0 < r < \infty. \end{aligned} \right. \quad (9)$$

Поправки второго порядка с коэффициентами $C_{I,II}^{(2)}$ в (12) не привносят ожидаемую угловую зависимость в базисное состояние и поэтому они могут быть опущены. Однако радиально-угловое распределение плотности звеньев макроцепи как квадратичная форма от (9) содержит члены второго порядка малости по параметру η .

Выражения для радиально-углового распределения плотности звеньев адсорбированной макроцепи, с учетом указанных упрощений, могут быть записаны в виде

$$n_I(r, \theta) = n_I^{(l=0)}(r) + n_I^{(1)}(r) \cos \theta + n_I^{(2)}(r) \cos^2 \theta, \quad R < r < r_0, \quad (10)$$

$$n_{II}(r, \theta) = n_{II}^{(l=0)}(r) + n_{II}^{(1)}(r) \cos \theta + n_{II}^{(2)}(r) \cos^2 \theta, \quad r_0 < r < \infty, \quad (11)$$

где

$$n_{I,II}^{(1)}(r) = 2 \frac{\langle \psi_{I,II}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{I,II}^{(l=1)} \rangle}{\zeta_1^{(0)} - \zeta_0^{(0)}} F_0^{I,II}(r) F_1^{I,II}(r), \quad (12)$$

$$n_{I,II}^{(2)}(r) = \frac{\left| \langle \psi_{I,II}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{I,II}^{(l=1)} \rangle \right|^2}{\left| \zeta_1^{(0)} - \zeta_0^{(0)} \right|^2} \left| F_1^{I,II}(r) \right|^2.$$

Собственные значения ζ_l находим из уравнения $\zeta_l = -q_l^2 a^2 kT/6$, а коэффициенты $\langle \psi_{I,II}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{I,II}^{(l=1)} \rangle$ представляют собой следующие интегралы

$$\langle \psi_{I,II}^{(l=0)} | V_2 | \psi_{I,II}^{(l=1)} \rangle = \begin{cases} \int_0^{r_0} F_0^I(r) V_2(r) F_1^I(r) r^2 dr, & I : R < r < r_0, \\ \int_R^\infty F_0^{II}(r) V_2(r) F_1^{II}(r) r^2 dr, & II : r_0 < r < \infty, \end{cases} \quad (13)$$

где радиальные функции $F_{l=0,1}^{I,II}(r)$ определены выражениями (6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

МД-моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности поляризованной золотой наночастицы

По результатам МД-моделирования по мере увеличения дипольного момента наночастицы происходила такая перестройка конформационной структуры адсорбированного отрицательно заряженного полипептида, при которой макромолекулярная опушка смещалась в положительно заряженное полушарие поляризованной наночастицы (рис. 1) (на рис. 1б и в вектор дипольного момента наночастицы направлен вверх, нижнее полушарие заряжено отрицательно, а верхнее – положительно). Такие конформационные изменения значительно отличаются от случая в целом нейтральной полиамфолитной макромолекулы [9, 10], когда наблюдалось вытягивание макромолекулярной опушки в направлении оси поляризации в равной степени на разных полюсах поляризованной наночастицы.

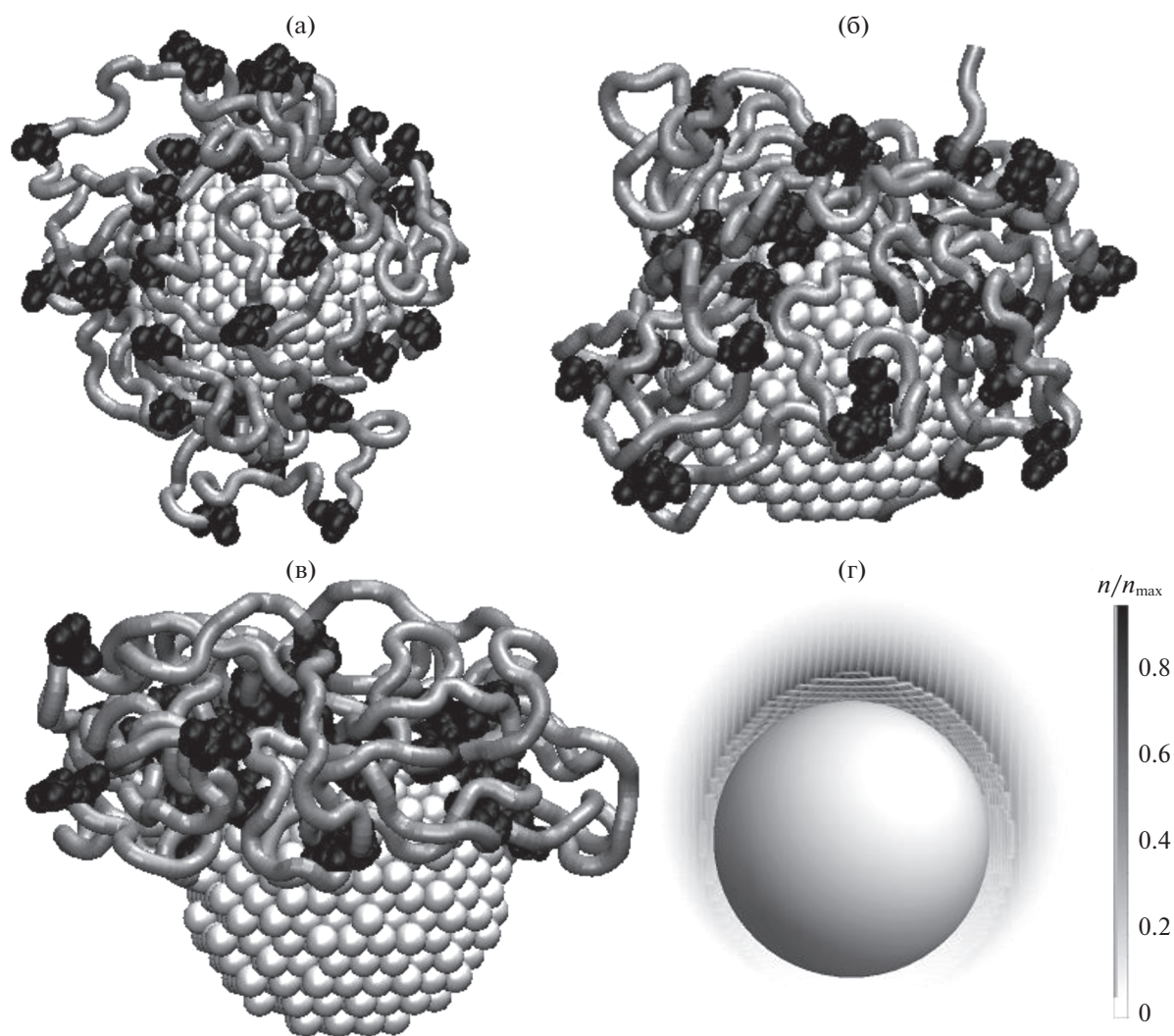


Рис. 1. Конформации полипептида A360D40 на поверхности неполяризованной золотой наночастицы (а), поляризованной с дипольным моментом: б) p_2 , в) p_4 (светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Asp) и 3d-сферическая диаграмма (г) плотности звеньев модельной полиэлектrolитной опушки на поверхности наночастицы в поляризующем внешнем поле $E_0 = 10$ мВ/нм. Картина плотности (г) получена в результате расчетов в рамках аналитической модели (10)–(12).

На рис. 1а изображена конформационная структура полипептида A360D40, полученная по окончании МД-моделирования на неполяризованной наночастице золота, а на рис. 1б и в на поверхности наночастицы, поляризованной с дипольным моментом p_2 и p_4 соответственно. Видно, что на неполяризованной наночастице полипептид A360D40 полностью ее обволакивает с выталкиванием петель макроцепи в раствор. На рис. 2а изображены радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида A360D40 на неполяризованной наночастице. Кривые данных радиальных зависимостей имеют характерный пик около поверхности наночастицы [8] и совпадают в обоих полушариях. На рис. 3а изображены средние угловые распределения атомов

полипептида A360D40: на поверхности неполяризованной наночастицы наблюдается в целом равномерное распределение концентрации атомов во всех областях с незначительными флуктуациями.

По мере увеличения дипольного момента наночастицы (рис. 1б и 1в) все большая часть звеньев полипептида A360D40 смещалась в положительно заряженное полушарие. Это хорошо видно на графиках угловых распределений атомов макроцепи (рис. 3а). При значении дипольного момента наночастицы равном p_1 лишь небольшое число аминокислотных остатков полипептида сместилось в положительно заряженное полушарие наночастицы, при p_2 на отрицательно заряженном полюсе наночастицы звенья макроцепи

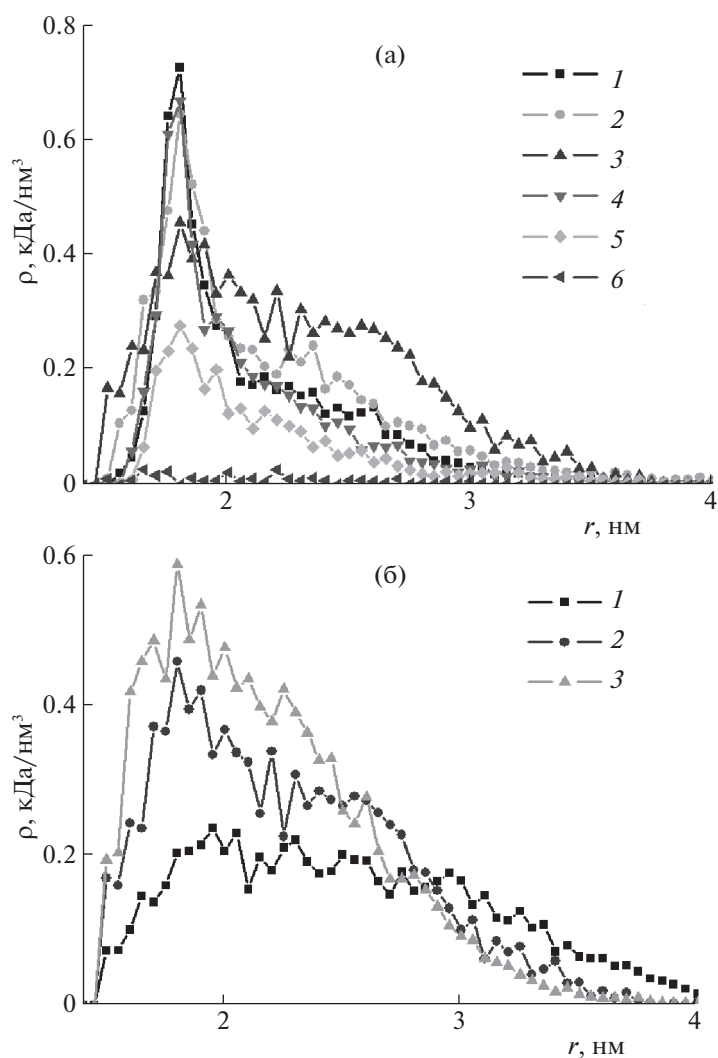


Рис. 2. Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида A360D40 (а) на поверхностях положительно (1–3) и отрицательно (4–6) заряженных полушариях поляризованной наночастицы при значениях дипольного момента: 0 (1, 4), p_2 (2, 5) и p_4 (3, 6). Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептидов A380D20 (б, 1), A360D40 (б, 2) и A320D80 (б, 3) на поверхности положительно заряженного полушария наночастицы при $p_{1,00}$.

отсутствуют (рис. 1б), а при p_3 и p_4 практически все аминокислотные остатки находятся в положительно заряженной области, за исключением небольшого количества в слабо заряженной экваториальной области (рис. 1в).

Кривые радиальных зависимостей средней атомарной плотности полипептида A360D40 на поверхности поляризованной наночастицы значительно изменились по сравнению со случаем неполяризованной наночастицы (рис. 2а, кривые 1 и 4). Видно, что для наночастицы с дипольным моментом p_2 (кривые 2 и 5) пик кривой распределения средней плотности атомов макроцепи в положительно заряженном полушарии более чем в два раза выше пика кривой радиального распределения в отрицательно заряженном полушарии. Также по сравнению со случаем неполяризован-

ной наночастицы произошло снижение пиков радиального распределения средней плотности атомов полипептида, расположенных как в положительно, так и в отрицательно заряженном полушарии наночастицы. Снижение в отрицательно заряженном полушарии связано со смещением части аминокислотных остатков в положительно заряженное полушарие наночастицы. Однако, при смещении части звеньев в положительно заряженное полушарие (рис. 1б) видно, что концентрация там также незначительно снизилась (рис. 2а, кривая 2).

При значении дипольного момента наночастицы p_4 произошло еще большее изменение радиальных зависимостей средней плотности атомов полипептида A360D40 (рис. 2а, кривые 3 и б). Пик радиального распределения средней плотно-

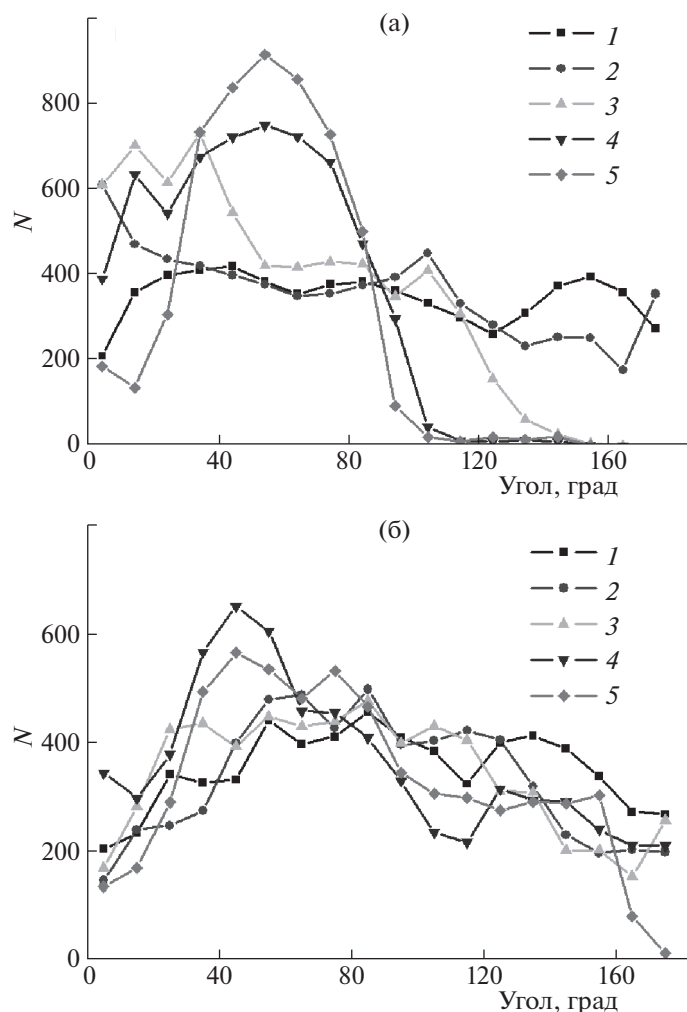


Рис. 3. Средние угловые распределения атомов полипептида на поверхности поляризованной наночастицы нормированные на экваториальную область для полипептидов: а) A360D40, б) A340D40R20. На рисунке цифрами обозначены значения дипольного момента наночастицы: 1 – 0, 2 – p_1 , 3 – p_2 , 4 – p_3 , 5 – p_4 .

сти атомов полипептида в положительно заряженном полушарии наночастицы еще больше снизился, а профиль этого распределения уширился. При этом плотность атомов полипептида в отрицательно заряженном полушарии имеет околонулевые значения. Это соответствует почти полному смещению звеньев в положительно заряженное полушарие (рис. 1в и 3а).

Такое снижение плотности атомов полипептида в положительно заряженном полушарии поляризованной наночастицы связано с тем, что при увеличении количества аминокислотных остатков в этом полушарии (рис. 3а) происходит набухание макромолекулярной опушки вследствие объемных взаимодействий между звеньями макроцепи в растворе и уменьшения ван-дер-ваальсовых взаимодействий с поверхностью наночастицы при уменьшении площади контакта.

Схожие конформационные структуры были получены и для полипептидов A380D20 и A320D80. При этом для полипептида A320D80 с наибольшим количеством отрицательно заряженных аминокислотных остатков Asp большая часть звеньев сместилась в положительное полушарие наночастицы уже при значении дипольного момента равного p_2 , а для полипептида A380D20 такое смещение происходило при p_3 .

Для полипептида A380D20 наблюдалось схожее с полипептидом A360D40 набухание макромолекулярной опушки в полярной области по мере увеличения дипольного момента наночастицы. Но при этом опушка у полипептида A380D20 была более рыхлой, а пик кривой радиального распределения при $p_{1,00}$ был примерно в два раза ниже (рис. 2б, кривая 1), чем у полипептида A360D40 (рис. 2б, кривая 2). У полипептида A320D80 с наибольшим количеством отрицатель-

но заряженных аминокислотных остатков Asp напротив пика кривой радиального распределения при p_4 был примерно на четверть выше (рис. 2б, кривая 3), чем у полипептида A360D40. Это согласуется с тем, что при увеличении концентрации заряженных звеньев Asp в макроцепи сила притяжения макроцепи к положительному полюсу наночастицы возрастает.

Такой механизм набухания макромолекулярной опушки однородно заряженного полиэлектролита на поверхности поляризованной наночастицы отличается от случая набухания макромолекулярной опушки в целом нейтрального полиамфолита [9, 10] в полярных областях наночастицы, которое было связано со смещением от поверхности одноименно заряженных звеньев по отношению к полюсу наночастицы.

Также был рассмотрен случай, когда макромолекула в целом имела отрицательный суммарный заряд, но при этом содержала также и равномерно распределенные положительно заряженные звенья Arg. В отличие от рассмотренных выше полипептидов часть звеньев полипептида A340D40R20 находилась в области отрицательно заряженного полюса поляризованной наночастицы. Это связано с адсорбцией звеньев Arg в данной области наночастицы. При этом большая часть звеньев полипептида A340D40R20 находится в положительно заряженном полушарии. На рис. 3б изображены средние угловые распределения атомов полипептида A340D40R20 на поверхности поляризованной наночастицы. При увеличении дипольного момента наночастицы все большее количество звеньев полипептида A340D40R20 смещается в положительно заряженное полушарие наночастицы, но при этом в отличие от первых трех рассмотренных полипептидов в отрицательно заряженном полушарии остается часть аминокислотных остатков даже при максимальных рассмотренных значениях дипольного момента наночастицы (рис. 3б).

Расчеты на основе конформационной модели адсорбированной гауссовой цепи

В результате расчетов плотности звеньев адсорбированной гауссовой макроцепи на основе выражений (10), (11) аналитической модели была получена картина деформированной опушки (рис. 1г), переконфигурированной внешним полем и полем поляризованной наночастицы, качественно согласующаяся со структурами МД-моделирования (рис. 1б, 1в). На рис. 4 представлены изменения радиально-углового распределения плотности звеньев однородно заряженной макроцепи полиэлектролита (с положительным знаком заряда сегментов) в диаметральной сечении наночастицы при увеличении амплитуды локального поля

$$\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} E_0$$

от 1 до 10 мВ/нм. Отчетливо проявляется асимметричное вытягивание опушки в направлении вектора дипольного момента наночастицы. Значения параметров для расчетов на базе выражений (10), (11): $e' = 0.5e$ (заряд звена цепи); $a = 0.5$, $R = 1.5$, $r_0 = 1.8$ нм; $\varepsilon_2 = 4$; $A_0 = A_1 = 1$; $\alpha = 0.005$ эВ нм; $k = 8.62 \times 10^{-5}$ эВ/К; $T = 300$ К; $E_0 = 10$ мВ/нм; $q_0R = 1.757$; $q_1R = 1.419$. Как и в случае МД-моделирования “южный” полюс наночастицы оказался практически оголенным за счет смещения звеньев в полусферу с противоположным знаком заряда. С увеличением напряженности поля имеет место увеличение толщины опушки и плотности числа звеньев на полюсе, с зарядом противоположным знаку заряда звеньев, и их уменьшение — на другом полюсе. При изменении частоты поля в диапазоне от 1 МГц до 1 ГГц фактор Лоренца для шара

$$\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2}$$

близок к единице, поэтому амплитуда локального поля на полюсах частицы практически совпадает с напряженностью E_0 внешнего поля. Однако в области экваториальных углов $\theta \sim \pi/2$ поле диполя заметно изменяется, что находит отражение на кривых радиальных зависимостей плотности звеньев цепи (рис. 5), рассчитанных для различных углов θ с шагом в 30 градусов на поверхности золотой наночастицы в поляризующем внешнем поле с амплитудой напряженности $E_0 = 10$ мВ/нм. Нормировка радиального распределения плотности звеньев на рис. 5 произведена на максимальное значение плотности, как для рис. 1г и 4. Видно, что при изменении угла θ от полюса, с зарядом противоположным знаку заряда звеньев, к противоположному, максимумы радиальных распределений концентраций звеньев полиэлектролита на поверхности поляризованной частицы значительно снижаются.

Вместе с тем, необходимо указать и на некоторое отличие в изменении плотности звеньев полиэлектролита в притягивающем полушарии, полученное на основе аналитической модели, от изменений плотности атомов полипептида, полученных методом молекулярной динамики. Оно связано с тем, что в модели идеальной гауссовой цепи не учитываются объемные взаимодействия между звеньями полиэлектролита, тогда как формат МД-расчетов принимает их во внимание.

Таким образом, под воздействием электрического поля поляризованной золотой наночастицы конформационная структура адсорбированного однородно заряженного полиэлектролита значительно изменяется. Она существенно отли-

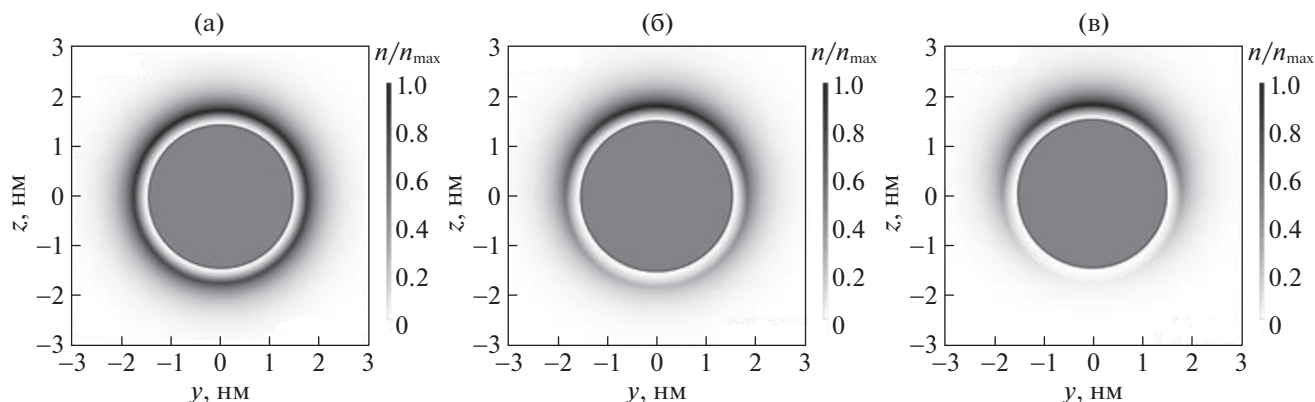


Рис. 4. Асимметричное перераспределение плотности звеньев опушечного слоя на поверхности поляризованной золотой наночастицы при различных значениях напряженности локального электрического поля $\frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2} E_0$: а – 1, б – 5, в – 10 мВ/нм.

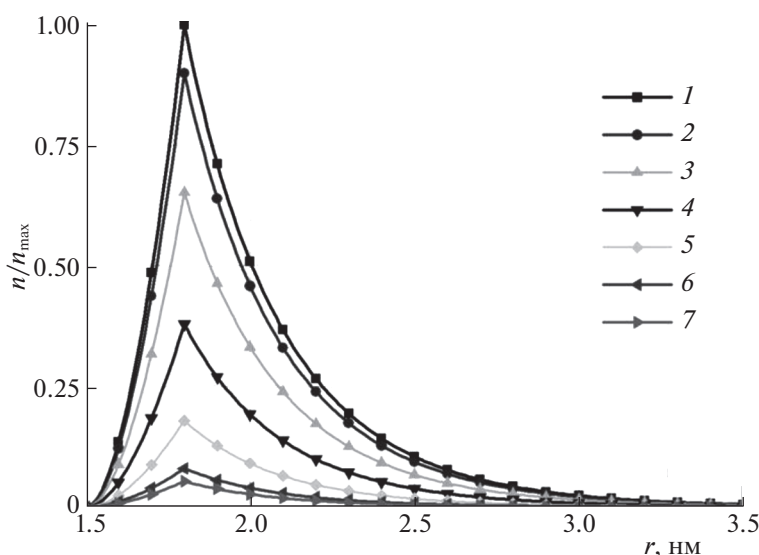


Рис. 5. Радиальные зависимости плотности звеньев полиэлектролита на поверхности поляризованной золотой наночастицы. Цифрами (1–7) обозначены кривые радиальных зависимостей плотности с шагом по углу в 30 градусов, начиная от верхнего полюса (1) к нижнему (7).

чается как от случая полиэлектролита, адсорбированного на неполяризованной наночастице, так и от случая адсорбции в целом нейтральных полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованной наночастицы [9, 10].

По мере увеличения степени поляризации наночастицы происходит постепенное смещение аминокислотных остатков однородно заряженного полипептида в заряженное с противоположным знаком по отношению к полипептиду полушарие поляризованной наночастицы. При этом в притягивающем полушарии наночастицы происходит постепенное набухание макромолекулярной опушки, которое сильнее выражено для по-

лиэлектролитов с меньшей концентрацией одноименно заряженных звеньев в макроцепи.

В результате проведенного МД-моделирования однородно заряженного полиэлектролита и моделирования перестройки структуры опушечного слоя адсорбированной макроцепи на основе дифференциального уравнения динамики гауссовой цепи в потенциальном поле получены взаимно согласующиеся результаты. В поле однородно поляризованной наночастицы имеет место асимметричная деформация макроцепной опушки с концентрированием плотности заряженных звеньев цепи на одном полюсе, с зарядом противоположным знаку заряда звеньев, и с разрежением плотности – на другом.

Такие электрически индуцированные изменения конформационной структуры однородно заряженных полиэлектролитов на поверхности поляризованной золотой наночастицы будут оказывать существенное влияние на фотохимические процессы, протекающие в слое макромолекулярной опушки. Это может быть использовано в базовых элементах устройств наноэлектроники, нанозондах и сенсорах с управляемыми параметрами как под воздействием статического электрического поля, так и электромагнитного излучения различной частоты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Оренбургской области в рамках научного проекта № 19-43-560003, а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang P., Chiu Y., Tostanoski L.H., Jewell C.M. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 6465. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02153>
2. Zhang H., Nayak S., Wang W. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. P. 12227. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02359>
3. Fuller M.A., Köper I. // Nano Convergence. 2019. V. 6. № 11. <https://doi.org/10.1186/s40580-019-0183-4>
4. Qiu T.A., Torelli M.D., Vartanian A.M. et al. // Anal. Chem. 2017. V. 89. P. 1823. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b04161>
5. Angelatos A.S., Radt B., Caruso F. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 3071. <https://doi.org/10.1021/jp045070x>
6. Chen Y., Cruz-Chu E.R., Woodard J. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 8847. <https://doi.org/10.1021/nn3027408>
7. Cantini E., Wang X., Koelsch P. et al. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 1223. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00132>
8. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Colloid Journal. 2019. V. 81. № 2. P. 110. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19020078>
9. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // Colloid Journal. 2020. V. 82. № 2. P. 136.
10. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Биофизика. 2020. Т. 65. № 2. С. 219.
11. Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 1066.
12. Kucherenko M.G., Rusinov A.P., Chmereva T.M. et al. // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 107. № 3. P. 480. <https://doi.org/10.1134/S0030400X0909029X>
13. Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M. // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. № 7. P. 592. <https://doi.org/10.1134/S0018143909070169>
14. Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al. // J. of Computational Chemistry. 2005. V. 26. P. 1781. <https://doi.org/10.1002/jcc.20289>
15. MacKerell A.D., Bashford D., Bellott M. et al. // J. of Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 3586. <https://doi.org/10.1021/jp973084f>
16. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 17281. <https://doi.org/10.1021/jp801931d>
17. Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089. <https://doi.org/10.1063/1.464397>
18. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926. <https://doi.org/10.1063/1.445869>
19. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // Вестн. ОГУ. 2008. № 9. С. 177.
20. Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М. // Там же. 2010. № 5. С. 124.
21. Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Чмерева Т.М. и др. // Там же. 2013. № 9. С. 100.
22. Гросберг А.Ю., Хохлов А.П. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.51,543.54,5473.302

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИЕЙ/ИОНИЗАЦИЕЙ
ПОРОШКОВ МАГНИЯ, ВОЛЬФРАМА И БОРА ДО И ПОСЛЕ
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

© 2021 г. А. Ю. Шолохова^{а,*}, А. И. Малкин^а, А. К. Буряк^а

^а Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Россия

*e-mail shonastya@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2020 г.

После доработки 19.04.2020 г.

Принята к публикации 22.04.2020 г.

Методом лазерной десорбции/ионизации исследованы порошки бора, магния и вольфрама до и после механохимической активации. Выяснено, что в процессе активации удаляются низкомолекулярные углеводородные примеси для всех рассмотренных элементов, а высокомолекулярные кластеры состоят из оксидов и гидроксидов. Показано, что данный метод позволяет определять кластеры в широком диапазоне масс.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, лазерная десорбция/ионизация, поверхность, кластеры, механохимия

DOI: 10.31857/S0044453721020242

Изучение кластеров металлов и неметаллов – важная задача, и с теоретической, и с практической точек зрения. В частности, кластеры, нанесенные на поверхность металла, имеют потенциал для широкого спектра технологического применения, например, катализаторы [1], оптоэлектроника, наносхемы, магнитные устройства, металлокерамические датчики, механически высокопрочные гранулированные материалы, покрытия и др. [2, 3].

Для исследования кластеров на сегодняшний день используются различные инструментальные методы: методы сканирующего зонда [4] и сканирующая туннельная спектроскопия [5, 6], полевая ионная микроскопия [7], электронная микроскопия и, в частности, электронная микроскопия высокого разрешения. Например, электронная микроскопия высокого разрешения дает электронные микрофотографии (и гистограммы, генерируемые из них), представляющие собой всего несколько сотен кластеров, которые можно считать статистически достоверным представлением всего ансамбля кластерных соединений [2].

Исследование формирования кластеров масс-спектрометрическим методом дает ценную информацию об устойчивости и электронных свойствах кластеров разных размеров [8, 9]. Масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией (LDI – Laser Desorption Ionization, ЛДИ – лазерная десорбция/ионизация) представляет со-

бой метод мягкой ионизации с минимальной фрагментацией аналита [10, 11]. ЛДИ служит высокоэффективным методом для анализа кластерных соединений [12]. Данный метод позволяет обеспечивать быстрый мониторинг методов разделения кластеров по размеру и оптимизировать параметры реакций для получения конкретных кластерных соединений с высоким выходом [13].

Первые эксперименты с использованием лазера для генерации кластеров были проведены Уилкинсом [14], который использовал оксиды благородных металлов (Ag_2O , Au_2O_3), чтобы инициировать образование катионов димеров и тримеров золота и серебра. Фрейзер также обнаружил, что лазерная десорбция AgO и ZnO образует чистые металлические кластерные ионы [15]. Было показано, что ЛДИ – эффективный метод изучения кластеров, образованных лазерной десорбцией/ионизацией различных твердых материалов [16], например, диоксида селена (IV) [17], AgSbS_2 [18], наноалмазов [19] и для анализа нанослоев твердых материалов [20, 21].

В настоящей работе исследованы кластеры магния, вольфрама и бора, образующиеся при ионизации методом ЛДИ до и после механохимической активации. Механохимическая активация относится к высокоэнергетическим воздействиям на материалы [22]. Процесс механохимической активации обычно сопровождается следую-

щими процессами: выделением тепла, образованием новой поверхности, появлением дефектов в кристаллах и метастабильных полиморфных форм, аморфизацией твердого вещества и химическими превращениями [23]. Образующиеся активные поверхности при взаимодействии дают многочисленные продукты, образование которых не всегда возможно предсказать. В связи с этим использование масс-спектрометрических методов, обладающих высокой информативностью при идентификации, представляется актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были смеси порошков металлов – магния и вольфрама (порошок вольфрамовый ПВЧ ТУ 48-19-57-91, производитель г. Унега, Завод тугоплавких металлов, порошок магниевый МПФ-1 ГОСТ 6001-79, производитель Соликамский опытно-металлургический завод) и неметалла – бора (бор аморфный Б-99В, производитель Дзержинский опытный завод авиационных материалов ОАО “Авиабор”).

Изучены два типа образцов: исходные и подвергнутые механохимической активации. Механохимическую активацию компонентов порошковых смесей осуществляли на планетарной мельнице-активаторе типа “Активатор-4М” (производитель ООО Машиностроительный завод “Активатор”, г. Новосибирск) с шаровой нагрузкой 1 кг на каждый барабан. Масса активируемой смеси – 300 г/барабан, размольная среда – гексан “ос.ч.” (производитель ООО “ТК Спектрхим”). Конструкция активатора обеспечивает постоянное охлаждение барабанов проточной водой, позволяющее устранить объемный нагрев порошка, а также плавный управляемый разгон и торможение платформы. Время активации в стационарном режиме составляло 3–15 мин. Размол образцов проводили в гексане с последующим высушиванием на воздухе, что приводило к окислению поверхности с образованием оксидов и гидроксидов.

ЛДИ масс-спектры исследуемых материалов регистрировали на приборе Ultraflex фирмы Bruker, оборудованном азотным лазером с длиной волны 337 нм и энергией 110 мкДж. Масс-анализатор – времяпролетный. Запись спектров производили в режиме регистрации отрицательных ионов. Масс-спектры регистрировали при энергии лазера 30–95% от максимальной. На поверхность мишени из нержавеющей стали наклеивали двойной скотч и наносили анализируемые образцы. В полученных масс-спектрах выбирали самый интенсивный пик, относительно которого рассчитывали интенсивность остальных пиков.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом ЛДИ исследованы исходные порошки бора, магния и вольфрама, а также порошки после 15 мин механохимической активации.

Бор. На рис. 1 приведены спектры образцов бора: исходного и активированного. Для масс-спектра исходного порошка бора характерно присутствие значительного количества органических примесей в низкомолекулярной области спектра и кластеров оксида бора в диапазоне масс 40–650 Да. Так, пик с $m/z = 41$ соответствует оксиду бора BO_2 , $m/z = 70$ – B_2O_3 , далее наблюдается образование кластеров B_nO_{n-1} , где $n = 4–16$, для значения $n = 4$ отношение $m/z = 92$, для $n = 16$ – $m/z = 416$. Интенсивный пик в масс-спектре с $m/z = 173$ соответствует оксиду B_7O_6 , с $m/z = 199$ – оксиду B_8O_7 . Также обнаружены кластеры B_nO_n , где $n = 3–15$: для $n = 3$ – $m/z = 81$, для $n = 15$ – $m/z = 405$. Следует отметить, что в масс-спектре наблюдается пик с $m/z = 642$, что соответствует оксиду B_nO_n , где $n = 24$. Возможность образования кластеров бора с атомами кислорода в общей сложности до десяти атомов была рассчитана в работе [24] с помощью теории функционала плотности (DFT).

Многочисленные кластерные ионы частично окисленного бора представлены на спектре активированного образца (рис. 1б), на котором наблюдается образование оксидов BO_2 ($m/z = 43$) и B_2O_3 ($m/z = 70$), а также кластеров B_nO_{n-1} , B_nO_n , где $n = 3–8$. Следует отметить, что после активации наблюдается ряд пиков: $m/z = 251$ соответствует кластеру B_{10}O_9 , $m/z = 323$ – $\text{B}_{12}\text{O}_{12}$, $m/z = 392$ – $\text{B}_{14}\text{O}_{15}$, $m/z = 461$ – $\text{B}_{16}\text{O}_{18}$, $m/z = 533$ – $\text{B}_{18}\text{O}_{21}$ ($m/z = 70$ – B_2O_3).

Сравнение экспериментальных относительных интенсивностей (ненормированных) и рассчитанных при нормировании на интенсивность пика $m/z = 173$ представлено в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что после механохимической активации уменьшается интенсивность оксидов бора, а также не наблюдается высокомолекулярный кластер $\text{B}_{24}\text{O}_{24}$. Но в процессе механохимической активации образуются характерный ряд кластеров, содержащих оксиды бора, которых не обнаруживалось до активации: $\text{B}_{14}\text{O}_{15}$, $\text{B}_{16}\text{O}_{18}$, $\text{B}_{18}\text{O}_{21}$.

Магний. Масс-спектры образцов, содержащих магний представлены на рис. 2. Исходный образец магния содержит кластеры Mg_n ($n = 1–13$) и кластеры его оксида (MgO) $_n$ ($n = 1–8$), в спектре также присутствуют малоинтенсивные пики, предположительно относящиеся к органическим примесям. Самые интенсивные пики в масс-спектре $m/z = 24$ и 48 соответствуют кластерам магния Mg_n , где $n = 1$ и 2 соответственно.

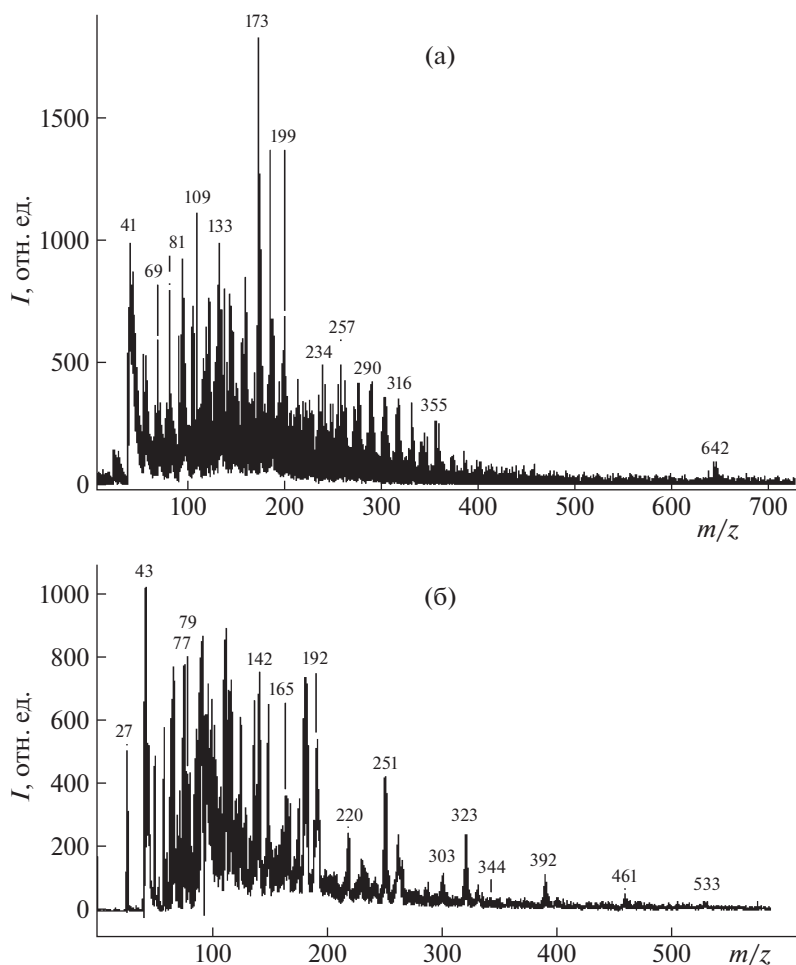


Рис. 1. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца бора без обработки (а) и после 15 мин обработки (б).

Следует отметить, что для активированного образца характерно появление высокомолекулярных продуктов в области до 2200 Да. Наблюдаются высокомолекулярные кластеры оксида магния $(\text{MgO})_n$ ($n = 10-18$) с $m/z = 400, \dots, 720$, а также образуются кластеры его гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_n$, в том числе с $n = 22-37$ (рис. 2б): $n = 37$ для $m/z =$

$= 2143, n = 32 - m/z = 1854, n = 26 - m/z = 1506, n = 22 - m/z = 1275$. Сравнение экспериментальных (ненормированных) и относительных интенсивностей, рассчитанных при нормировании на интенсивность пика $m/z = 48$ представлено в табл. 2.

После активации интенсивность иона магния и его кластера ($m/z = 24, 48$) уменьшается, а окси-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных ($I_{\text{эксп}}$, ненормированных) и относительных ($I_{\text{отн}}$, рассчитанных при нормировании интенсивностей на $m/z = 173$) интенсивностей в масс-спектрах бора до и после активации

Интенсивность	m/z				
	43	80	173	251	323
$I_{\text{эксп}}(\text{до})$	1000	900	1900	400	350
$I_{\text{отн}}(\text{до})$	0.52	0.47	1	0.21	0.18
$I_{\text{эксп}}(\text{после})$	1000	800	750	450	280
$I_{\text{отн}}(\text{после})$	1.3	1.07	1	0.6	0.4
$I_{\text{эксп}}(\text{после})/I_{\text{эксп}}(\text{до})$	1	0.89	0.39	1.11	0.80
$I_{\text{отн}}(\text{после})/I_{\text{отн}}(\text{до})$	2.5	1.89	1	2.8	2.2

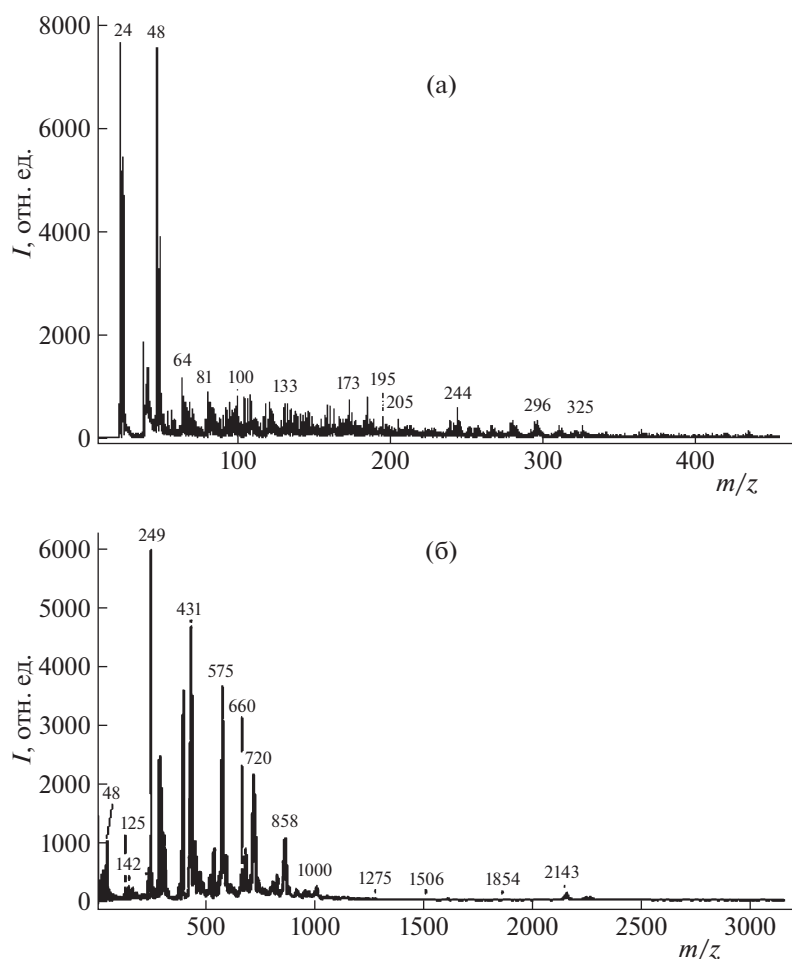


Рис. 2. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца магния без обработки (а) и после 15 мин обработки (б).

да магния – увеличивается ($m/z = 249, 325$) Это, вероятно, связано с тем, что в процессе высушивания образца происходит окисление на воздухе магния до его оксида и далее – гидратация до гидроксида. Можно утверждать, что механохимическая активация способствует образованию кластеров магния на поверхности его активированных порошков.

Вольфрам. Масс-спектр исходного образца вольфрама представлен на рис. 3а. Присутствуют углеводородные примеси и полимерные оксиды вольфрама ($(WO_3)_n, n = 1-6$), в частности с $m/z = 232, 464, 696, 928, 1160, 1391$. В спектре образца вольфрама после активации (рис. 3б) наблюдается несколько отдельных серий анионных вольфрамсодержащих кластеров. Самая интенсивная

Таблица 2. Сравнение экспериментальных ($I_{\text{эксп}}$, ненормированных) и относительных ($I_{\text{отн}}$, рассчитанных при нормировании на $m/z = 48$) интенсивностей пиков в масс-спектрах магния до и после активации

Интенсивность	m/z				
	24	48	142	249	325
$I_{\text{эксп}}(\text{до})$	7700	7700	800	400	200
$I_{\text{отн}}(\text{до})$	1	1	0.10	0.05	0.02
$I_{\text{эксп}}(\text{после})$	300	500	500	6000	2400
$I_{\text{отн}}(\text{после})$	0.6	1	0.6	12	4.8
$I_{\text{эксп}}(\text{после})/I_{\text{эксп}}(\text{до})$	0.04	0.06	0.6	15	12
$I_{\text{отн}}(\text{после})/I_{\text{отн}}(\text{до})$	0.6	1	24	300	600

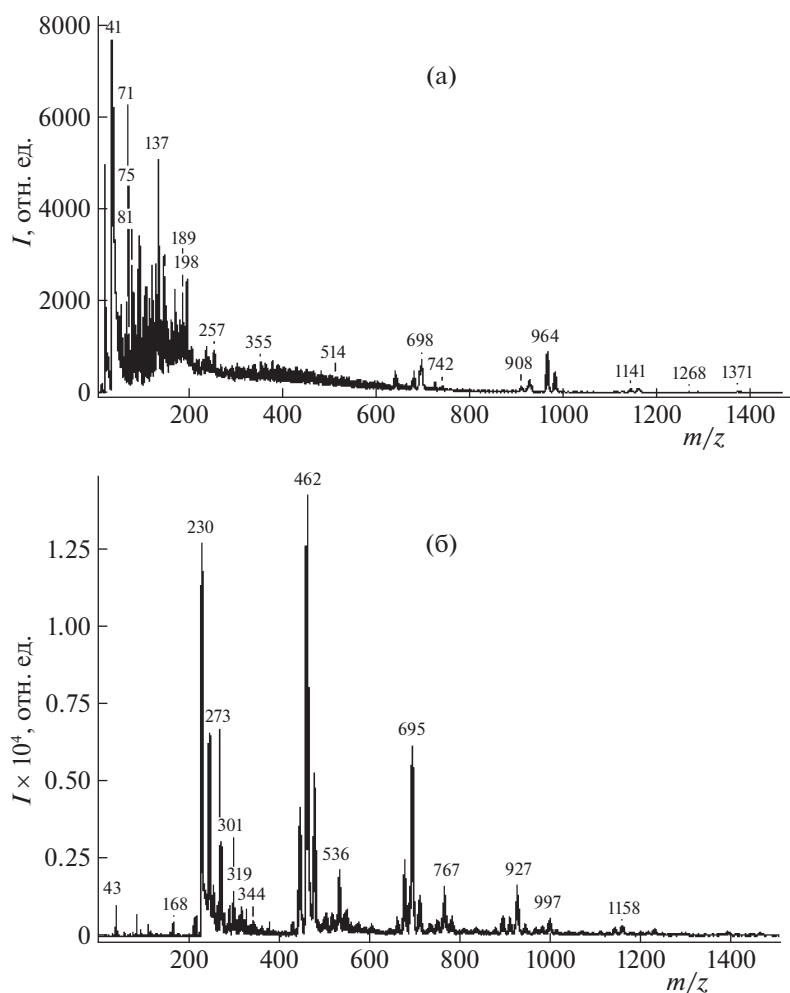


Рис. 3. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца вольфрама без обработки (а) и после 15 мин обработки (б).

серия пиков при $m/z = 230, 462, 695, 927, 1158$, соответствующая анионному ряду $[(\text{WO}_3)_n(\text{WO}_3)^{-}]$, где $n = 0-4$. Такая же серия наблюдается и в масс-спектре образца вольфрама до активации, однако, со значительно меньшей интенсивностью. До активации наблюдается пик с $m/z = 964$, что, предположительно, соответствует $[(\text{WO}_3)_3(\text{NaO})^-]$. Образование таких же серий наблюдается при ЛДИ оксида вольфрама в работе [25]. Сравнение экспериментальных (ненормированных) и относительных интенсивностей, рассчитанных при нормировании на интенсивность пика $m/z = 462$ представлено в табл. 3.

Следует отметить, что после активации порошка вольфрама удается получить гораздо более интенсивные масс-спектры. Это, вероятно, связано с увеличением площади поверхности при механохимической активации [23] и с увеличением количества оксидов.

Вторая серия ионов, соответствующая $[(\text{WO}_3)_n(\text{WO}_2)^{-}]$ где $n = 2-5$ обнаружено при $m/z = 448, 680, 912, 1144$. Данная серия также наблюдается в масс-спектре до активации и гораздо менее интенсивна. Но после активации обнаруживается пик с $m/z = 1371$, что соответствует данному кластеру при $n = 6$. Третья серия ($m/z = 249, 481, 713, 945, 1177$) соответствует $[(\text{WO}_3)_n(\text{HO})^-]$, где $n = 1-5$. Этой серии не наблюдается в масс-спектре до активации. Также после активации удаляются углеводородные примеси в низкомолекулярной области.

Таким образом, метод ЛДИ позволяет эффективно определять кластеры различного состава оксидов и гидроксидов на поверхности металлов и неметаллов в широком диапазоне масс без предварительной пробоподготовки образца. Установлено, что на поверхности металлических порошков присутствуют оксиды и гидроксиды. Образование гидроксидов на поверхности исследу-

Таблица 3. Сравнение экспериментальных ($I_{\text{эксп}}$, ненормированных) и относительных ($I_{\text{отн}}$, рассчитанных при нормировании на $m/z = 462$) интенсивностей пиков в масс-спектрах вольфрама до и после активации

Интенсивность	m/z				
	230	462	695	927	1158
$I_{\text{эксп}}(\text{до})$	600	600	500	250	200
$I_{\text{отн}}(\text{до})$	1	1	0.83	0.40	0.33
$I_{\text{эксп}}(\text{после})$	12700	14200	6300	2000	500
$I_{\text{отн}}(\text{после})$	0.89	1	0.44	0.48	0.03
$I_{\text{эксп}}(\text{после})/I_{\text{эксп}}(\text{до})$	21	23	13	8	2.5
$I_{\text{отн}}(\text{после})/I_{\text{отн}}(\text{до})$	0.89	1	0.53	1.2	0.1

дованных образцов может быть связано с тем, что размол проводился в гексане с последующим высушиванием образцов на воздухе. Для вольфрама после активации наблюдается несколько серий анионных вольфрамсодержащих кластеров, значительно более интенсивных, чем до активации. Для порошка магния после его активации наблюдаются пики в диапазоне масс до 2200 Да, в то время как до активации до 350 Да, также после активации интенсивность пиков в масс-спектре, соответствующих магнию и его кластерам, уменьшается, а его оксидам – увеличивается. Для порошка бора после механохимической активации уменьшается интенсивность оксидов бора, а также не наблюдается высокомолекулярный оксид, но образуется характерный ряд оксидов, которых не обнаруживалось до активации. Показано, что процесс механохимической активации оказал существенное влияние на состояние поверхности образцов металлических порошков, при этом для бора влияние практически незначительно. Можно предполагать, что механохимическая активация может быть методом генерации кластеров на поверхностях порошков металлов, а метод ЛДИ может использоваться для их идентификации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez A., Abbet S., Heiz U. et al. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 9573. <https://doi.org/10.1021/jp9935992>
2. Pauwels B., Van Tendeloo G., Bouwen W. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 10383. <https://doi.org/10.1103.62.10383>
3. Tu D., Cai S., Fernandez C. et al. // Angew. Chem. 2019. V. 58. P. 9129. <https://doi.org/10.1002/anie.201903920>
4. Kersell H., Shirato N., Cummings M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 111. P. 103102. <https://doi.org/10.1063/1.4990818>
5. Vinod C.P., Kulkarni G.U., Rao C.N.R. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 289. P. 329. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00447-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00447-3)
6. Kröger J., Weismann A., Berndt R. et al. // Atomic- and Nanoscale Magnetism. 2018. P. 25. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99558-8_2
7. Pauwels B., Van Tendeloo G., Zhurkin E. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 165406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.165406>
8. Vurdelja B.D., Dimitrijević S.P., Dimitrijević S.B. et al. // Corros. Rev. 2017. V. 35. P. 473. <https://doi.org/10.1515/correv-2017-0065>
9. Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2012. V. 26. P. 1100. <https://doi.org/10.1002/rcm.6207>
10. Dreisewerd K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 395. <https://doi.org/10.1021/cr010375i>
11. Arakawa R., Kawasaki H. // Anal. Chem. 2010. V. 26. P. 1229. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.1229>
12. Schaaff T.G. // Anal. Chem. 2004. V. 76. P. 6187. <https://doi.org/10.1021/ac0353482>
13. Schaaff T.G., Shafiqullin M.N., Houry J.T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 8785. <https://doi.org/10.1021/jp011122w>
14. Weil D.A., Wilkins C.L. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7316. <https://doi.org/10.1021/ja00311a017>
15. Buckner S.W., Gord J.R., Freiser B.S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 3678. <https://doi.org/10.1063/1.453867>
16. Pavlov J., Attygalle A.B. Laser Ionization Mass Spectrometry of Inorganic Ions, in: Mass Spectrometry Handbook, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA, 2012. P. 1207. <https://doi.org/10.1002/9781118180730.ch50>
17. Špalt Z., Alberti M., Peña-Méndez E., Havel J. // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 1417. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.03.089>

18. Houška J., Peña-Méndez E.M., Kolář J. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009. V. 23. P. 1715. <https://doi.org/10.1002/rcm.4048>
19. Houška J., Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2009. V. 23. P. 1125. <https://doi.org/10.1002/rcm.3978>
20. Panyala N.R., Prysiazhnyi V., Slaviček P. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2011. V. 25. P. 1687. <https://doi.org/10.1002/rcm.5030>
21. Pangavhane S.D., Němec P., Wagner T. et al. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2010. V. 24. P. 2000. <https://doi.org/10.1002/rcm.4607>
22. Болдырев В.В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния РАН, 2009. 342 с.
23. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 203.
24. Drummond M.L., Meunier V., Sumpter B.G. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 6539. doi.org/. <https://doi.org/10.1021/jp0726182>
25. Pavlov J., Braida W., Ogundipe A. et al. // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 2009. V. 20. P. 1782. doi.org/ <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2009.05.015>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543:544.72

АДСОРБЦИЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОЛА И ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
СИЛИКАТНЫМ АДСОРБЕНТОМ

© 2021 г. Г. И. Гусев^{а,*}, А. А. Гущин^а, В. А. Гриневич^а, Д. В. Филиппов^а,
Е. А. Москаленко^а, М. А. Шильке^а

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

*e-mail: grisha.gusev.05@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 14.04.2020 г.

Принята к публикации 22.04.2020 г.

Изучена адсорбция фенола и 2,4-дихлорфенола из водных растворов на силикатный сорбент диатомит марки СМД-Сорб. Проведены исследования морфологии поверхности и элементного состава диатомита марки СМД Сорб с использованием метода сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского спектрального анализа. Измерены удельная поверхность и суммарный объем пор адсорбента с помощью динамического метода низкотемпературной адсорбции жидкого азота. Оценены величины сорбционной емкости (по фенолу и 2,4-дихлорфенолу), насыпная плотность, влагосодержание и водопоглощение. Показано, что сорбент обладает достаточно низкой адсорбционной способностью по отношению к исследуемым веществам. Рассчитаны параметры адсорбционных равновесий в поверхностных слоях исследуемого сорбента: коэффициент распределения, предельная адсорбция, константы Генри, изменение энергии Гиббса, коэффициент адсорбции и степень заполнения в зависимости от температуры.

Ключевые слова: адсорбция, диатомит, 2,4-дихлорфенол, фенол, водоочистка

DOI: 10.31857/S0044453721020102

Одна из экологических проблем современности – загрязнение водных объектов и ухудшение качества водных ресурсов, что приводит к сокращению объемов доступной питьевой воды. Уровень загрязнения окружающей среды фенолом и его производными с каждым годом возрастает и приобретает глобальный характер.

Хлорированные углеводороды относятся к одним из наиболее опасных загрязнителей природных вод. Они оказывают прямое токсичное действие на живые организмы, а также обладают канцерогенной активностью и способны концентрироваться при движении по трофическим уровням. К представителям класса хлорированных ароматических углеводородов относится 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) – один из наиболее токсичных соединений данного ряда: помимо токсических и канцерогенных эффектов, присутствие 2,4-ДХФ даже в следовых количествах (на уровне 5–10 мкг/л), придает воде специфический запах, что делает ее непригодной для питья. Поэтому актуальна разработка методов и технологий удаления подобных соединений, которые должны отвечать современным требованиям – быть макси-

мально доступными, удобными, экологически безопасными и экономически целесообразными [1, 2].

Одним из эффективных методов очистки сточных вод от органических соединений является адсорбционный метод [3, 4]. Преимуществом метода является его высокая эффективность (до 95%), возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперация адсорбированных веществ [5–7].

Традиционно для удаления различных поллютантов из воды, используют природные сорбенты, такие как цеолиты [8] и диатомиты [9], а также промышленные отходы, например, отходы буровых работ [10], валяльного производства [11], опилок [12]. Однако, адсорбционные характеристики природных сорбентов в отношении к фенолу и его производным изучены недостаточно.

Таким образом, цель данной работы – исследование физико-химических закономерностей процесса сорбции фенола и 2,4-ДХФ из водных растворов на природном силикатном сорбенте – диатомите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были поставлены следующие задачи:

1) изучение поверхности диатомита, а также его состава с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH (Thermo Scientific, США) с EDX анализатором для определения элементного состава;

2) измерение удельной поверхности и суммарного объема пор адсорбента с использованием прибора Sorbi MS (ЗАО “Мета”, Россия), предназначенного для измерения удельной поверхности и пористости по полной изотерме;

3) изучение физико-химических свойств диатомита (сорбционная емкость, насыпная плотность, влагосодержание и водопоглощение);

4) оценка параметров равновесия адсорбции в поверхностных слоях исследуемого сорбента (коэффициент распределения, значение предельной адсорбции, константы Генри, изменения энергии Гиббса, адсорбционных коэффициентов и степени заполнения в зависимости от температуры).

В качестве объектов исследования выбраны фенол и 2,4-дихлорфенол, а в качестве адсорбента использован промышленный гранулированный силикатный адсорбент – диатомит марки СМД Сорб, из кальцинированной диатомовой земли с сильно развитой внутренней поверхностью, не вступающий в реакцию с поглощаемыми жидкостями и обладающий высокой скоростью адсорбции. СМД-Сорб при нормальных условиях стабилен, химически неактивен, устойчив к воздействию внешней среды и окислению, а высокопрочные гранулы не разрушаются, тем самым надежно капсулируя сорбат внутри своей структуры. При использовании, транспортировании, хранении и утилизации диатомит не представляет опасности для окружающей среды.

Исследования морфологии поверхности и элементного состава диатомита проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH (Чехия), оснащенного приставкой для проведения энерго-дисперсионного анализа Oxford Instruments X-Act [13].

Микрофотографии поверхности получались при следующих параметрах:

- ускоряющее напряжение $U = 5$ кВ,
- фокусное расстояние $l = 15$ мм,
- диаметр пучка $D = 80$ нм.

Образцы закреплялись на алюминиевых столиках в камере микроскопа при помощи углеродного скотча, далее камера подвергалась откачке турбомолекулярным насосом до давления $\sim 5 \times 10^{-3}$ Па.

Для определения элементного состава использовался следующий режим работы:

- ускоряющее напряжение: $U = 20$ кВ,
- фокусное расстояние: $l = 7$ мм,
- диаметр пучка $D = 120$ нм.

Энергодисперсионные рентгеновские спектры регистрировались с площади сканирования 90×90 мкм [13].

Исследование удельной поверхности проводилось методом низкотемпературной адсорбции инертного газа на приборе Sorbi MS, позволяющем построить изотермы адсорбции/десорбции жидкого азота на поверхности диатомита, и определить удельную поверхность и суммарный объем пор.

Условия проведения эксперимента: в качестве объектов исследования были выбраны водные растворы, содержащие фенол и 2,4-ДХФ с начальными концентрациями (C_0), варьирующимися в диапазоне 10–100 мг/л; объем раствора (V_0), пропускаемого через сорбент – 100 мл, масса сорбента (m) составляла 2 г. Сорбционный процесс в динамических условиях заключался в фильтровании раствора, содержащего вещество, через слой сорбента. Такой способ имеет большие технологические, эксплуатационные и экономические преимущества перед сорбцией в статических условиях. Сорбция в динамических условиях позволяет более полно использовать емкость сорбционного материала [14]. Именно поэтому исследования характеристик и свойств сорбентов осуществлялось в динамических условиях.

Сорбционная емкость сорбента оценивалась по формуле:

$$\Gamma, \text{ мг/г} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{конт}}) V_a}{m} = \frac{V_0 (C_{\text{исх}} - C_{\text{конт}})}{m}, \quad (1)$$

где Γ – сорбционная емкость, мг/г; V – объем пробы модельного раствора, пропущенный через сорбент, л; $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{конт}}$ – концентрация исходного и контактного растворов, мг/л; m – масса образца сорбента, г [14].

Сорбционную емкость по физическому смыслу можно рассматривать в качестве величин избыточной адсорбции Γ_i , которые соответствуют числу молей адсорбата, определяемому избыточной концентрацией вещества в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой.

Водопоглощение определялось отношением массы поглощенной воды к массе сорбента, потраченного на сорбцию:

$$B = (m_{\text{погл}} - m_{\text{сорб}}) / m_{\text{погл}}, \quad (2)$$

где $m_{\text{погл}}$ – масса сорбента с поглощенной водой, г; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбционного материала, г; B – водопоглощение, г/г.

Влажность сорбента определяется по методике [15] при высушивании навески продукта в сушильном шкафу до постоянной массы и определении уменьшения массы продукта. Массовая доля воды выражается в процентах.

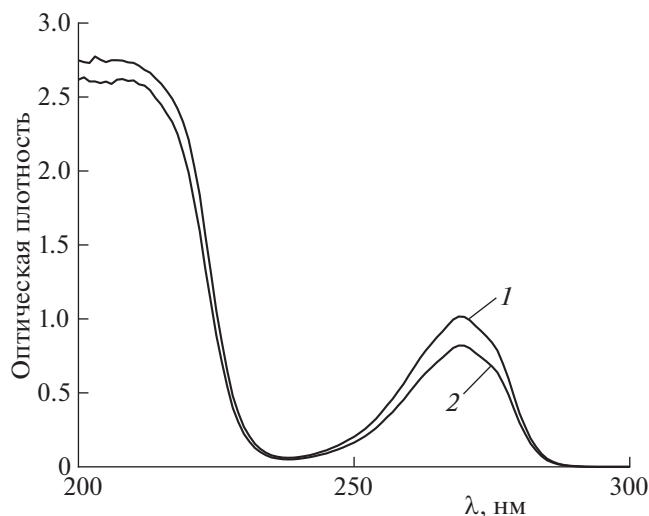


Рис. 1. Спектры поглощения фенола до (1) и после (2) адсорбции.

Массовую долю воды (X) вычисляют по формуле:

$$X, \% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100, \quad (3)$$

где m — масса стаканчика с крышкой, г; m_1 — масса стаканчика с крышкой и навеской до высушивания, г; m_2 — масса стаканчика с крышкой и навеской после высушивания, г.

Концентрация 2,4-ДХФ определялась методом газовой хроматографии с использованием хроматограф “Хроматек 5000.2” (СКБ “Хроматэк”, Россия) с использованием детектора по электронному захвату [16]. Хроматографическая система была откалибрована с использованием утвержденного стандартного образца 2,4-ДХФ. Относительная погрешность определения составляла 30% при доверительной вероятности 0.95.

Концентрация фенола в водных растворах определялась флуориметрическим методом на флуориметре марки “Флюорат 2-М” (Люмэкс, Россия) [17], а также спектрофотометрическим методом [18]. Градуировка проводилась с использованием утвержденного стандартного образца фенола. При доверительной вероятности 0.95 относительная погрешность измерений составляла 25%. При доверительной вероятности 0.95 относительная погрешность измерений составляла 25%. UV-Vis спектры исследуемых водных растворов были получены с помощью спектрофотометра “Unico 2802” (UnicoSys, USA) (рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Снимки поверхности сорбента, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3 SBH, представлены на рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что сорбент состоит из практически неповрежденных окаменелых останков диатомовых водорослей, относящихся к типу твердых водорослей. Поверхность образцов имеет сложную упорядоченную структуру, характерную для кизельгуровых пород, с множеством макропор со средним диаметром от 0.1 до 1.5 мкм.

Элементный состав исследуемого сорбента, определенный с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 3), представлен следующими основными соединениями: SiO_2 (76–88%), Al_2O_3 (3.5–9.75%), CaO (0.45–0.85%) и MgO (0.61–1.71%). Полученные результаты хорошо согласуются с данными о морфологии диатомита и подтверждают, что для исследования были взяты активированные образцы сорбента [19].

Результаты оценки водопоглощения и влагосодержания сорбента позволяют сделать вывод, что сорбент является гидрофобным, т.е. практически не поглощает воду (влагосодержание —

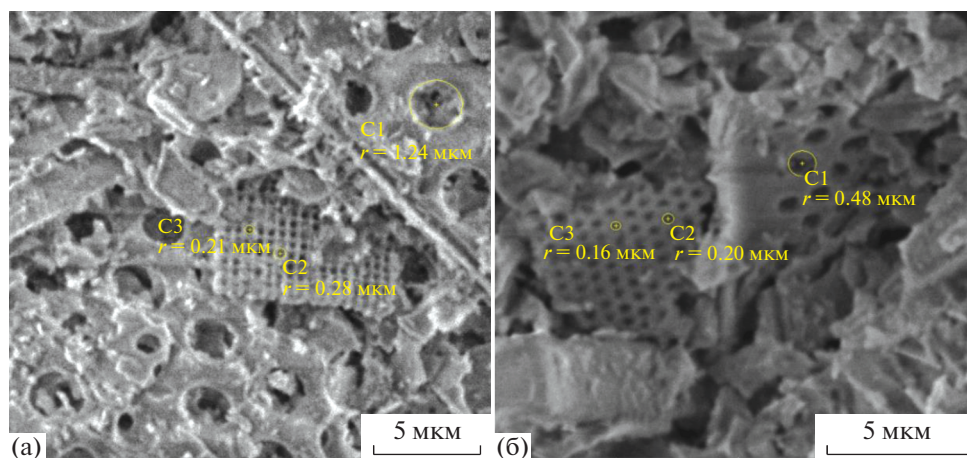


Рис. 2. Поверхность сорбента диатомита марки СМД Сорб.

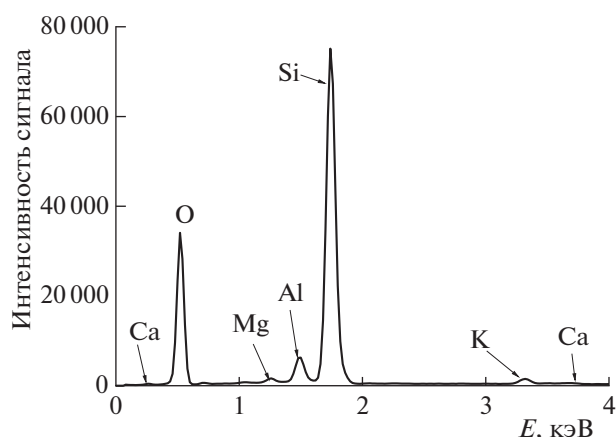


Рис. 3. Элементный состав диатомита (с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии).

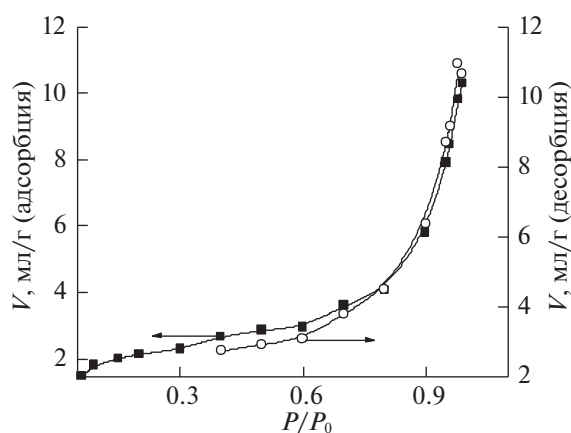


Рис. 4. Изотерма адсорбции азота на диатомите (метод БЭТ).

0.06%, водопоглощение 1.63 г/г). Насыпная плотность сорбента составляет ~ 420 кг/м³. Таким образом, можно сделать вывод, что сорбент подходит для очистки воды от органических соединений, растворенных в воде [20], а его насыпная плотность соответствует заявленной производителем (не более 480 кг/м³).

Результаты исследования сорбционных свойств диатомита, оцененные по удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции инертного газа, позволили построить изотермы адсорбции/десорбции жидкого азота на поверхности диатомита (рис. 4), обработка которых по методу БЭТ показала, что удельная поверхность сорбента и объем пор составляют 8.1 м²/г и 0.016 см³/г соответственно — достаточно низкие значения по сравнению с полученными для активированных углей (540–580 м²/г и 0.4–0.7 см³/г соответственно) [21, 22].

Для нахождения термодинамических параметров равновесия необходим переход от избыточных к полным величинам адсорбции a_i . Переход осуществлялся по стандартному уравнению, связывающему данные величины с учетом объема пористого пространства адсорбента [23]. Обработка полученных изотерм осуществлялась в рамках модели Ленгмюра, поскольку данная модель хорошо подходит для описания адсорбции ароматических соединений на поверхности материалов различного состава и типа [24, 25]. Кроме того, экспериментальные данные были обработаны в рамках теории объемного заполнения пористого пространства по линейным координатам уравнения Дубинина–Радушкевича [23]. По величинам адсорбции a_i и определенной предельной адсорбции a_m для сорбента были рассчитаны максимальные степени заполнения поверхности θ_i . По известным термодинамическим соотношениям было

определено изменение энергии Гиббса $\Delta_a G^\circ(\theta)$ в ходе адсорбции в условиях проведения эксперимента.

Результаты экспериментов по влиянию начальной концентрации фенола и 2,4-ДХФ в модельном растворе на сорбционную емкость исследуемого сорбента показывают, что увеличение концентрации, а также температуры, при которой протекает процесс адсорбции, приводит к росту сорбционной емкости диатомита по отношению как к 2,4-ДХФ (рис. 5), так и к фенолу (рис. 6). Так, наибольшая сорбционная емкость в условиях эксперимента наблюдается для концентрации 2,4-ДХФ, равной 100 мг/л, и температуры 50°C и составляет 13.25 мкмоль/г, что соизмеримо с адсорбцией 2,4-ДХФ на монтмориллонитсодержащей глине, где величина a_m составляла ~ 0.8 мкмоль/г [26].

Полученные изотермы имеют практически идентичный характер с ярко выраженным линейным участком в области невысоких концентраций, соответствуют изотермам мономолекулярной адсорбции и удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра, а также уравнением Дубинина–Радушкевича. Аналогичные изотермы, описывающие адсорбцию 2,4-ДХФ, были получены авторами [26] для адсорбции 2,4-ДХФ на активированном угле.

Наибольшая сорбционная емкость в условиях эксперимента наблюдается при концентрации фенола, равной 100 мг/л, и температуре 50°C, она составляет ~ 52 мкмоль/г. Подобный результат при адсорбции фенола с различными температурами описывается авторами в [27], где в качестве адсорбента авторы используют плодовые оболочки овса, а процесс осуществляется за счет физической сорбции. Столь небольшая величина адсорбции фенола на диатомите была также подтверждена авторами [28].

Полученные изотермы имеют также практически идентичный характер и соответствуют изо-

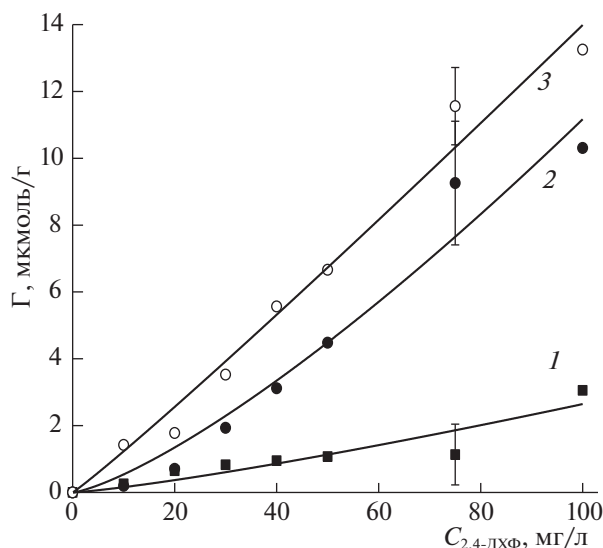


Рис. 5. Зависимости сорбционной емкости диатомита от начальной концентрации 2,4-ДХФ при различных температурах: 1 – 25, 2 – 35, 3 – 50°C.

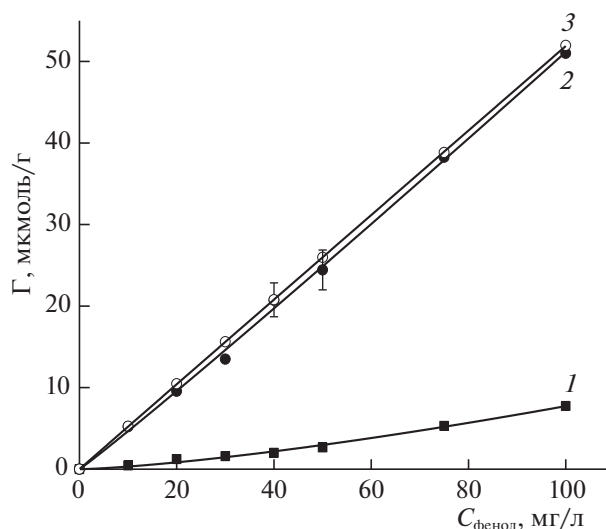


Рис. 6. Зависимости сорбционной емкости диатомита от начальной концентрации фенола при различных температурах: 1 – 25, 2 – 35, 3 – 50°C.

термам мономолекулярной адсорбции (рис. 6) и удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра, как и в случае с 2,4-ДХФ. Результаты формальной обработки полученных изотерм адсорбции для всех температур представлены в табл. 1.

Результаты расчетов адсорбционных величин для 2,4-ДХФ свидетельствуют о том, что коэффициенты распределения в исследуемом температурном интервале составляют 0.004–0.0024, что гораздо меньше, чем коэффициент распределения по нефтепродуктам (НП), найденный в прошлых исследованиях по адсорбции диатомитом [29]. Интересен и тот факт, что аналогичная закономерность прослеживается при анализе максимальной степени заполнения поверхности сорбентов. При увеличении температуры от 25 до 50°C снижение степени заполнения поверхности наблюдается практически в 2 раза. Это можно объяснить изменением структуры поверхностного слоя с изменением температуры.

Величины предельной адсорбции, рассчитанные в линейных координатах изотермы Ленгмюра, варьируются в интервале от 1.56 до 13.54 мкмоль/г сорбента. Следует отметить, что предельные адсорбции, рассчитанные по линейным координатам изотермы Дубинина–Радушкевича, имеют большие значения, чем найденные по уравнению Ленгмюра, очевидно, вследствие развитой пористой структуры использованных сорбентов. Полученные значения согласуются с экспериментальными данными по сорбционной емкости. Однако они в ~5 раз меньше по сравнению с величиной предельной адсорбции для диатомита по НП [29] при температуре адсорбции 25°C. Интересен тот факт, что с ростом температуры величины адсорбции растут, что нехарактерно для процесса физической адсорбции, для которой наблюдаются обратные корреляции. Характер подобной зависимости адсорбции от температуры можно связать с

Таблица 1. Результаты обработки полученных изотерм адсорбции 2,4-ДХФ и фенола

$t, ^\circ\text{C}$	Вещество	K_d	$a_m(\text{I}), \text{мкмоль/г}$	$a_m(\text{II}), \text{мкмоль/г}$	b	H	$\Delta_a G^\circ$	θ
25	НП [29]	0.5650	67.85	–	0.0060	0.1230	12.67	0.70
25	ДХФ	0.0040	1.56	1.22	0.0378	0.0096	8.11	0.52
35	ДХФ	0.0240	15.64	28.42	0.0194	0.0495	10.09	0.18
50	ДХФ	0.0210	13.54	9.88	0.0118	0.0261	11.55	0.21
25	фенол	0.0055	564.0	18.61	0.0055	0.0061	12.88	0.66
35	фенол	0.0480	881.0	82.93	0.0004	0.0495	10.09	0.05
50	фенол	0.0482	892.0	88.06	0.0048	0.0261	11.55	0.55

Обозначения: K_d – коэффициент распределения, $a_m(\text{I})$ и $a_m(\text{II})$ – предельная адсорбция по линейным координатам уравнения Ленгмюра и уравнения Дубинина–Радушкевича, b – адсорбционный коэффициент Ленгмюра, H – константа Генри, $\Delta_a G^\circ$ – изменение энергии Гиббса, θ – максимальная степень заполнения.

изменением структуры поверхностного слоя, что подтверждается рядом работ [30, 31].

Таким образом, анализируя только адсорбционные характеристики диатомита, можно сделать вывод, что адсорбция 2,4-дихлофенола и фенола протекает с достаточно низкой эффективностью, о чем свидетельствуют как величина адсорбционной емкости данного сорбента, так и результаты расчетов коэффициентов распределения, предельной адсорбции, адсорбционных коэффициентов, констант Генри, изменения энергии Гиббса и максимальной степени заполнения. Однако, необходимо отметить, что полученные величины предельной адсорбции существенно выше, чем в работах [18, 26–28]. Отметим, что низкая стоимость диатомита может быть существенным фактором при выборе сорбентов для очистки стоков, особенно в тех случаях, когда не требуются высокие требования к эффективности очистки, например, при локализации аварийных ситуаций.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010. Авторы также благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (код проекта № 18-08-01239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Белоногов Е.А., Марченко А.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 6. С. 877.
2. Исмаилов Р.Р. // Молодой ученый. 2012. № 11. С. 127.
3. Хаскельберг М.Б., Шиян Л.Н., Корнев Я.И. // Вестн. Томск. политехн. ун-та. 2011. Т. 319. № 3. С. 32.
4. Митрюшкина К.П. Охрана природы. Справочник. М.: Агропромиздат, 1987. 267 с.
5. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
6. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. 268 с.
7. Собгайда Н.А. // Вестн. Харьков. нац. автомобил.-дорожн. ун-та. 2011. № 52. С. 120.
8. Зубков А.А., Багров В.В., Камруков А.С. и др. // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2020. Т. 2. С. 36.
9. Комендантова Е.А., Кваша Д.Ю. // Синергия наук. 2017. № 11. С. 913.
10. Алыков Н.М., Абуова Г.Б., Менкеев О.А., Зуй Н.К. Адсорбция из воды органических веществ сорбентом ОБР-1. НМ Алыков, 2009.
11. Фасхутдинова З.Т., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш. // Вестн. Казан. технологич. ун-та. 2014. Т. 17. № 21. С. 220.
12. Cambiella B., Ortea E., Rhos G. et al. // J. Hazard. Materials. 2006. V. 131. № 1–3. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.023>
13. Goldstein J., Newbury D.E., Joy D.C. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2003.
14. Домрачева В.А., Трусова В.В. // Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та. 2012. № 7. С. 66.
15. ГОСТ 12597-67. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
16. ГОСТ Р 51209-98. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией.
17. ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости “Флюорат-02”.
18. Мамлеева Н.А., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 3. С. 436. <https://doi.org/10.1134/S0036024416030249>
19. Selim A.Q., El-Midany A.A., Ibrahim S.S. // Microscopy: Science, Technology Applications and Education. 2010. V. 3. P. 2174. <https://doi.org/10.1134/S2070205118010227>
20. Убаськина Ю.А. // Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 7. С. 92.
21. Yang K. et al. // Environmental Science & Technology. 2010. V. 44. № 8. P. 3021. <https://doi.org/10.1021/es100018a>
22. Половнева С.И., Елишин В.В., Носенко А.А. // Фундаментальные исследования. 2015. Т. 6. № 2.
23. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений: монография / Р.Х. Дадашев. М.: Физматлит, 2008. 279 с.
24. Meng X., Foston M., Leisen J. et al. // (2013). Determination of Porosity of Bioresource Technology. 2013. V. 144. P. 467.
25. Нгуен Д.Т., Везенце А.И., Перистая Л.Ф., Михайлюкова М.О. // Вестн. технологич. ун-та. 2019. Т. 22 (7). С. 61.
26. Alam M.Z., Muyibi S.A., Toramae J. // J. Environmental Sci. (China). 2007. V. 19. № 6. P. 674. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(07\)60113-2](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(07)60113-2)
27. Denisova T.R., Galimova R.Z., Shaikhiev I.G., Mavrin G.V. // Res. J. Pharm., Biol. and Chem. Sci. 2016. V. 7. № 5. P. 1765.
28. Gao B., Jiang P., An F. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 250 (1–4). P. 273.
29. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I. et al. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2018. V. 61. № 7. P. 137. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186107.5686>
30. Яковлева А.А., Нам Ч.С., Линь Л.М. // Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та. 2011. № 1. С. 48.
31. Алыков Н.М., Абуова Г.Б., Менкеев О.А., Зуй Н.К. Адсорбция из воды органических веществ сорбентом ОБР-1. НМ Алыков, 2009.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544.5.068.7

**ОСОБЕННОСТИ РЕКУРРЕНТНОЙ АППРОКСИМАЦИИ ПАРАМЕТРОВ
УДЕРЖИВАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ
ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2021 г. И. Г. Зенкевич^{а,*}, Д. А. Никитина^а^а Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.04.2020 г.

После доработки 10.06.2020 г.

Принята к публикации 23.06.2020 г.

Пять препаратов противоопухолевого действия выбраны в качестве примеров полифункциональных органических соединений для проверки возможностей аппроксимации их параметров удерживания в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием рекуррентных соотношений вида $t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b$, где C – концентрация органического модификатора в составе элюента (ацетонитрил), $\Delta C = \text{const}$ – постоянный “шаг” изменения его концентрации, a и b – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов. В результате выявлены примеры как идеально линейных зависимостей во всех интервалах содержаний ацетонитрила, так и отклонений от линейности в различных диапазонах его концентраций. Обсуждение возможных причин таких отклонений (как структурных факторов, так и физико-химических свойств) позволяет предположить, что главными из них являются не кислотно-основные равновесия в элюенте, положение которых зависит от содержания органического компонента. Более вероятным представляется обратимое образование гидратных форм, типичное для соединений, молекулы которых содержат такие полярные фрагменты, как амидные –CO–NH- и сульфонамидные –SO₂–NH-группы. Показано, что именно рекуррентную аппроксимацию параметров удерживания можно считать наиболее простым и наглядным способом выявления специфических взаимодействий анализируемых соединений с компонентами элюента.

Ключевые слова: полифункциональные органические соединения, обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография, рекуррентная аппроксимация параметров удерживания, отклонения от линейности, образование гидратных форм

DOI: 10.31857/S004445372102028X

Во всех хроматографических методах уравнения, связывающие параметры удерживания аналитов с характеристиками процессов разделения, относятся к важнейшим соотношениям. В газовой хроматографии зависимость исправленных времен удерживания ($t'_R = t_R - t_0$, где t_0 – время удерживания несорбируемого компонента) любых соединений на любых неподвижных фазах или сорбентах от температуры хроматографической колонки (T) с достаточно высокой точностью может быть аппроксимирована двухпараметровым уравнением Антуана [1]:

$$\lg t'_R = a/T + b, \quad (1)$$

где a и b – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов.

Однако в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) для характеристики зависимости параметров

удерживания от содержания органического компонента в составе элюента (C) единого уравнения столь же высокой степени общности не существует. Для соединений различной химической природы в различных условиях элюирования используют несколько аппроксимирующих уравнений, в том числе даже полиномы второй степени [2–5]:

$$\lg t'_R = a + bC, \quad (2)$$

$$\lg t'_R = a + b \lg C, \quad (3)$$

$$1/t'_R = a + bC, \quad (4)$$

$$\lg t'_R = aC^2 + bC + c. \quad (5)$$

Логарифмическая зависимость вида (2) является основой известных уравнений Снайдера и Снайдера–Сочевинского [6, 7], гиперболическое соотношение (4) – суть модели Скотта и Кучеры [8]. Следует отметить, что для аппроксимации за-

висимостей $t_R(C)$ разных соединений даже в рамках одних и тех же циклов разделения оптимальными могут оказаться разные уравнения, в том числе “нестандартное” соотношение (3) [9]. Однако, несмотря на такое многообразие функциональных зависимостей $t_R(C)$ в ОФ ВЭЖХ, все они могут быть заменены единым уравнением, относящимся к типу так называемых линейных рекуррентных соотношений [9–11]:

$$t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b, \quad (6)$$

где $\Delta C = \text{const}$ – постоянный “шаг” изменения концентрации органического модификатора в составе элюента, a и b – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов.

Линейные рекуррентные соотношения применимы к монотонным функциям целочисленных (n) (7) или равноотстоящих на величину ($\Delta x = \text{const}$) (8) значений аргумента (x) и обладают рядом необычных математических свойств. В частности, они сочетают свойства арифметических и геометрических прогрессий, а их математически эквивалентами являются полиномы переменных степеней [12].

$$A(n + 1) = aA(n) + b, \quad (7)$$

$$B(x + \Delta x) = aB(x) + b. \quad (8)$$

Как функции целочисленных аргументов (7) рекуррентные соотношения аппроксимируют зависимости большинства физико-химических свойств органических соединений от числа атомов углерода (n_C) в молекулах гомологов, так как такой аргумент по определению не может быть нецелочисленным. Их применимость к функциям равноотстоящих значений аргумента (8) распространяется на свойства, зависящие от температуры, давления или концентраций компонентов смесей [12]. Именно последняя область применения рекуррентных соотношений (концентрация органического растворителя в составе элюента в ОФ ВЭЖХ) рассматривается в настоящей работе.

Применимость уравнений вида (6) в ОФ ВЭЖХ была продемонстрирована всего для нескольких относительно несложных соединений, в том числе фенола и природного флавоноида кверцетина [10, 11]. Это представляется недостаточным, так как, в отличие от соотношения (1), описывающего газохроматографическое поведение любых органических соединений, характер взаимодействий аналитов с компонентами элюента и с модифицированным силикагелем в ОФ ВЭЖХ значительно сложнее. В первую очередь на их хроматографическое удерживание влияют кислотно-основные равновесия вида $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \rightleftharpoons [\text{H}_3\text{O}]^+ + \text{A}^-$ или $\text{B} + [\text{H}_3\text{O}]^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Дополнительные сложности связаны с тем, что положение таких равновесий и, следовательно,

значения pK_a зависят от содержания органического растворителя (C) в составе элюента. Известно, что увеличение C приводит к заметному увеличению значений pK_a [13, 14]. Это можно проиллюстрировать, например, данными для растворов двух циклических производных фосфорной кислоты в смесях воды с этиловым спиртом, когда замена воды 50%-ным этиловым спиртом увеличивает pK_a на единицу, а 95%-ным этиловым спиртом – уже на три единицы [15]:

Соединение	pK_a (концентрация EtOH, об. %)
2-Гидрокси-4-метил-1,3,2-диоксафосфан-2-оксид	1.75(0), 2.85(50), 3.21(80), 4.54(95)
2-Гидрокси-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксид	1.67(0), 2.76(50), 4.70(95)

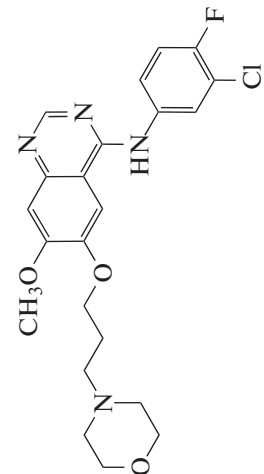
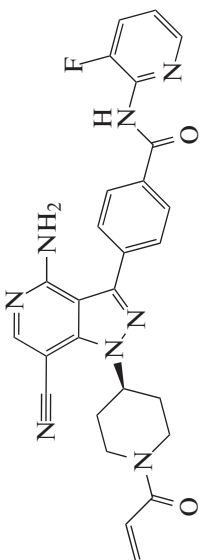
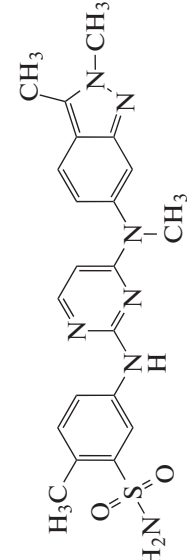
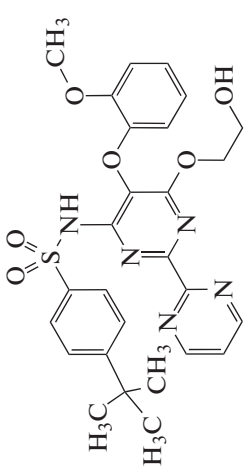
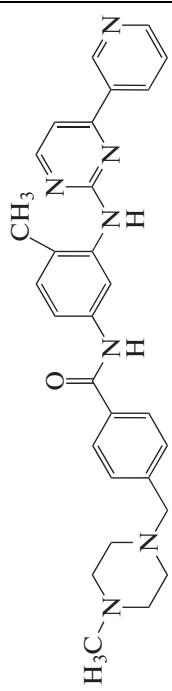
Кроме того, закономерности хроматографического удерживания в ОФ ВЭЖХ значительно усложняются в результате обратимого взаимодействия анализируемых соединений с компонентами элюента, прежде всего, образования гидратов. Подобные процессы, в частности, позволили объяснить аномалии хроматографического удерживания таких природных флавоноидов как кверцетин и дигидрокверцетин, содержащих бензо- γ -пироновый фрагмент структуры, определяющий легкость образования их гидратных форм в растворах [16].

Таким образом, для органических соединений, содержащих несколько функциональных групп, можно ожидать проявления сложных зависимостей $t_R(C)$, для описания которых уравнения (2)–(5) могут оказаться непригодными. Именно для подобных полифункциональных соединений актуальна проверка возможностей рекуррентной аппроксимации зависимостей их параметров удерживания от содержания органического компонента элюента, что составило предмет настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые реактивы и приготовление образцов. В качестве полифункциональных соединений выбраны пять противоопухолевых препаратов (I–V), производимых ЗАО “Биокад” (Санкт-Петербург). Их названия, формулы, молекулярные массовые числа и номера CAS приведены далее в табл. 1. Для приготовления подвижных фаз использовали деионизованную воду (удельное сопротивление 18.2 мОм·м), полученную на установке Milli-Q (Millipore, США), ацетонитрил (HPLC-gradient grade, Panreac, Испания), трифторуксусную и муравьиную кислоты (Panreac, Испания); дегазирование элюентов осуществля-

Таблица 1. Химические и тривиальные названия, молекулярные и структурные формулы характеризующих соединений

Тривиальное название	Молекулярная формула	Структурная формула	Название IUPAC	M	CAS №
Гефитиниб (I) (Gefitinib)	$C_{22}H_{24}ClFN_4O_3$		N-(4-Фтор-3-хлор-4-фторфенил)-7-метокси-6-[3-(морфолин-4-ил)пропокси]хиназолин-4-амин	446	184475-35-2
ВТК (II)	$C_{26}H_{23}FN_8O_2$		4-(4-Амино-7-циано-1-[(3R)-1-проп-2-еноил]пиперидин-3-ил)-1H-пиразоло[4,3-с]пиридин-3-ил)-N-фторпиридин-2-ил)бензамид	494	Нет
Пазопаниб (III) Pazopanib*	$C_{21}H_{23}N_7O_2S$		5-[[4-[(2,3-Диметилиндазол-6-ил)метиламино]пиримидин-2-ил]амино]-2-метилбензолсульфонамид	437	444731-52-6
Бозентан (IV) Bozentan	$C_{27}H_{29}N_5O_6S$		4-(1,1-Диметилэтил)-N-[6-(2-гидроксиэтокси)-5-(2-метоксифенокси)]-2,2'-бипиримидин]-4-илбензолсульфонамид	551	147536-97-8
Иматиниб (V) Imatinib	$C_{29}H_{31}N_7O$		4-[(4-Метил-1-пиперазинил)метил]-N-[4-метил-3-[4-(3-пиридинил)-2-пиримидинил-амино]фенил]бензамид	493	152459-95-5

* Препарат использован в виде гидрохлорида.

Таблица 2. Константы кислотности характеризующих соединений (экспериментальные данные со структурным отнесением) и абсолютные времена удерживания при разных составах элюента

Название	pK_a (отнесение к фрагменту)	Состав элюента	pH(B)	t_0 , мин	t_R (мин) [C(A)]
Гефитиниб (I)	5.4 (аминохиназолиновый), 7.2 (морфолиновый)	A. CH_3CN B. 4 мМ $CH_3CO_2NH_4$ в H_2O	5.7	0.58	3.63(35), 2.39(40), 1.68(45), 1.33(50), 1.11(55), 0.99(60), 0.91 (65)
ВТК (II)	3.1 (индазольный) 10.4*	A. CH_3CN B. H_2O	**	0.94	1.78(40), 1.43(45), 1.23(50), 1.08(55)***, 1.03(60), 0.99(65)
Пазопаниб (III)	2.3 (индазольный), 5.1 (аминопиримидиновый), 10.4 (сульфонамидный)	A. 0.02% CF_3CO_2H в CH_3CN B. 0.02% CF_3CO_2H в смеси H_2O (85%) и CH_3CN (15%)	2.6	0.96	2.17(20), 1.63(25), 1.36(30), 1.21(35), 1.11(40), 1.04(45), 0.99(50)
Бозентан (IV)	5.5 (бипиримидиновый)	A. 0.1% HCO_2H в CH_3CN B. 0.1% HCO_2H в H_2O	2.7	1.2	5.54(50), 3.79(55), 2.96(65), 2.45(70), 2.11(70)
Иматиниб (V)	2.5* 4.0 (аминопиримидиновый), 8.3 (пиперазиновый)	A. 0.2% HCO_2H в CH_3CN B. 0.2% HCO_2H в H_2O	2.9	2.2	2.47(35), 2.28(40), 2.17(45), 2.10(50), 2.06(55), 2.02(60), 1.99(65)

* Структурное отнесение значений pK_a не очевидно

** Соответствует pH воды (~5–6)

*** Незначительная коррекция этого значения приводит к увеличению коэффициента корреляции рекуррентной регрессии (см. комментарии в тексте).

ли фильтрованием под вакуумом и обработкой приготовленных водно-ацетонитрильных смесей ультразвуком с использованием установки Сапфир ТТЦ, 420 Вт (Сапфир, Россия). Образцы для анализа готовили растворением индивидуальных веществ в соответствующей подвижной фазе.

Условия хроматографического анализа в режиме изократического разделения. Хроматографические эксперименты выполнены на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором с использованием следующих колонок: InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, 50 × 3.0 мм, размер частиц сорбента 2.7 мкм (соединение I); InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, 100 × 3.0 мм (2.7 мкм) (II); XBridge, Waters Phenyl, 50 × 4.6 мм (3.5 мкм) (III); Poroshell 120 EC-CN, 100 × 3.0 мм (2.7 мкм) (IV); InfinityLab Poroshell 120 EC-C18, Xbridge Phenyl 50 × 4.6 мм (3.5 мкм) (V) в водно-ацетонитрильных подвижных фазах с добавками ацетата аммония или муравьиной и трифторуксусной кислот в изократическом режиме при расходе элюента 0.4 мл/мин и температуре колонки 40°C. Состав подвижных фаз для каждого из соединений I–V указан далее в табл. 2. Объем проб составлял 5 мкл. Число параллельных определений для одних и тех же образцов в одинаковых условиях равно трем, времена удерживания несорбируемого компонента (t_0), указанные в табл.

2, оценивали по 0.1 М раствору бромиду калия (“х.ч.”, Sigma-Aldrich, Москва).

Обработка результатов. Хроматограммы получали, обрабатывали и хранили в программе Mass Hunter (Agilent Technologies), для статистической обработки данных использовали ПО Excel (Microsoft Office, 2010). Вычисление параметров рекуррентных зависимостей проводили с использованием ПО Origin (версия 4.1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая характеристика объектов анализа. В качестве модельных полифункциональных соединений для рассмотрения рекуррентной аппроксимации зависимостей их параметров удерживания от состава элюента выбраны пять противоопухолевых препаратов (I–V), производимых ЗАО “Биокад” (Санкт-Петербург). Их характеристика, включающая химические и тривиальные названия, молекулярные и структурные формулы, молекулярные массовые числа и номера CAS приведена в табл. 1.

Оптимальные условия хроматографического разделения [состав элюента, соотношения органической (A) и водной (B) фаз] подобраны для каждого соединения индивидуально и указаны в табл. 2. Поскольку контроль реальных значений

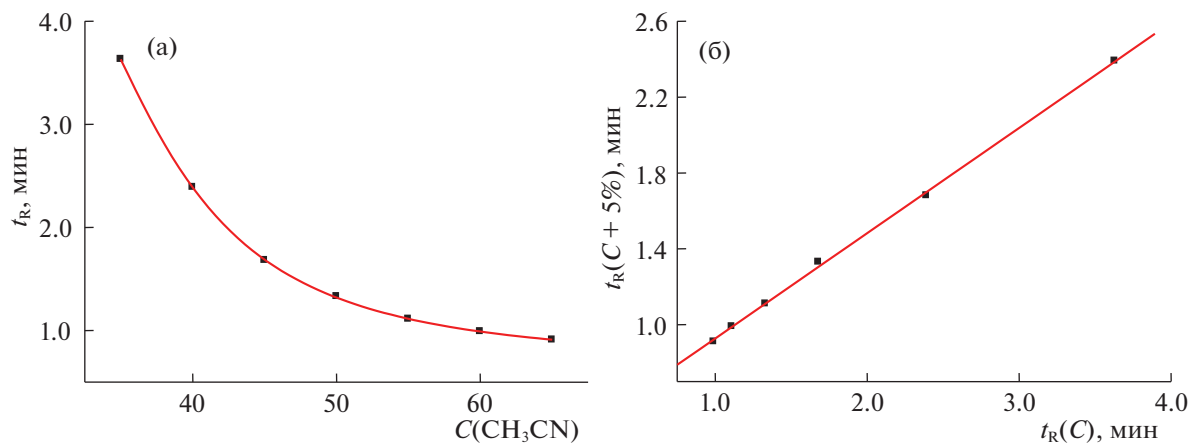


Рис. 1. График зависимости времени удерживания (t_R , мин) гефитиниба (**I**) от содержания ацетонитрила в элюенте (C , об. %) (а); б – график линейной рекуррентной зависимости $t_R(C+5\%) = at_R(C) + b$, параметры линейной регрессии: $a = 0.555 \pm 0.007$, $b = 0.372 \pm 0.016$, $R = 0.9996$, $S_0 = 0.017$.

pH элюентов разного состава представляет собой достаточно непростую задачу, значения pH указаны только для водных составляющих элюента (**B**). Кроме того, в табл. 2 указаны экспериментальные значения pK_a с их отнесением к тем или иным структурным фрагментам молекул.

В последней графе табл. 2 перечислены средние значения непосредственно измеряемых (неисправленных) времен удерживания соединений **I–V** при разных составах элюента. Соответствующие исправленные времена удерживания могут быть вычислены (при необходимости) вычитанием приведенных в этой же таблице значений t_0 . Содержание органического компонента (ацетонитрил) в элюенте варьирует приблизительно от 35–40 до 65 об.%, минимально для соединения **III**, а максимально – для наиболее гидрофобного соединения **V**, $\lg P = 3.70$.

Рекуррентная аппроксимация времен удерживания. На рис. 1 на примере соединения **I** сопоставлены два варианта представления зависимости его времен удерживания от содержания органического компонента элюента. “Традиционный” способ (а) представляет собой нелинейную зависимость $t_R(C)$, которую можно аппроксимировать разными способами с использованием уравнений (2)–(4) [аппроксимация полиномом второй степени (5) в данном случае дает неудовлетворительные результаты].

На рис. 1б приведен график линейной рекуррентной зависимости (6), соответствующий “шагу” варьирования концентрации ацетонитрила 5% (параметры уравнения линейной регрессии указаны в подписи к рисунку). Поскольку значение коэффициента корреляции превышает 0.999, то расположение точек на рис. 1б визуально неотличимо от прямой линии, что может быть интерпретировано как отсутствие каких-либо анома-

лий хроматографического поведения гефитиниба (**I**) в интервале концентраций ацетонитрила в элюенте от 35 до 65%. Значение pH водной составляющей элюента равно 5.7 (табл. 2) и превышает величину pK_a , определяемую аминокиназольным фрагментом молекулы (5.4), но меньше значения 7.2, обусловленную морфолиновым фрагментом структуры (все значения pH и pK_a симбатно увеличиваются по мере возрастания содержания CH_3CN в элюенте). Можно ожидать, что интерпретация линейной рекуррентной зависимости (рис. 1б) существенно нагляднее по сравнению с нелинейной зависимостью, представленной на рис. 1а. Кроме того, важным практическим преимуществом рекуррентных соотношений (6) по сравнению с “традиционными” уравнениями (1)–(5) является отсутствие необходимости определения “мертвого” времени хроматографической системы (t_0) и пересчета непосредственно измеряемых времен удерживания в исправленные времена ($t'_R = t_R - t_0$) или коэффициенты емкости [$k = (t_R - t_0)/t_0$].

Несколько иных комментариев заслуживает зависимость $t_R(C)$ для соединения **II** – единственного, для разделения которого был использован элюент, не имеющий буферной емкости (смесь воды и ацетонитрила без стабилизирующих pH добавок). На рис. 2а приведен график рекуррентной зависимости (5), построенный по исходным данным. Обращают на себя внимание заметные отклонения двух точек от линии регрессии. В результате коэффициент корреляции зависимости (5) составляет всего 0.997, что недостаточно [9–12] для рекуррентных соотношений.

В связи с этим необходимо отметить еще одну важную особенность рекуррентных зависимостей. Если на графиках “обычных” функций $y =$

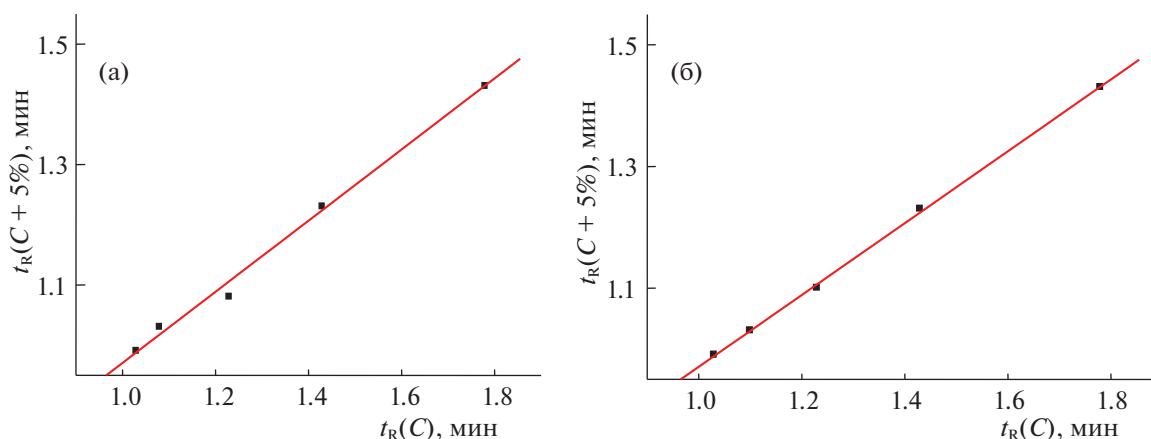


Рис. 2. График линейной рекуррентной зависимости $t_R(C+5\%) = at_R(C) + b$ соединения **II** (а), две точки заметно отклоняются от линии регрессии; б – график аналогичной зависимости после коррекции значения 1.08 ($C = 55\%$) \rightarrow 1.10 мин; параметры линейной регрессии: $a = 0.591 \pm 0.008$, $b = 0.380 \pm 0.011$, $R = 0.9997$, $S_0 = 0.005$.

$f(x)$ (например, (1)–(5)) каждая точка соответствует одному значению аргумента и одному значению функции, то на графиках рекуррентных зависимостей каждая точка отвечает двум значениям функции, а значения аргумента на них вовсе не представлены. Таким образом, причиной отклонений на рис. 2(а) является только одно “подозрительное” значение $t_R = 1.08$ мин, соответствующее концентрации CH_3CN 55%, так как оно одновременно искажает две соседних точки на графике. Незначительная коррекция этого значения (1.08 \rightarrow 1.10 мин, т.е. менее чем на две секунды) позволяет полностью устранить аномалии двух точек на рис. 2б и увеличить коэффициент корреляции до величины $R = 0.9997$; остальные параметры рекуррентной регрессии приведены в подписи к рис. 2. При этом важно отметить, что упомянутая особенность регрессионных со-

отношений (одновременное влияние вариаций единичных значений исходного массива данных на две соседние точки на графиках соответствующих зависимостей) важна при решении таких задач, как выявление ненадежных экспериментальных или справочных данных и, при необходимости, их коррекции.

Анализ рекуррентных зависимостей времен удерживания соединений **III** и **IV**, в отличие от рассмотренных выше примеров, также позволяет выявить некоторые аномалии, иллюстрируемые графиками на рис. 3а и 3б. В обоих случаях линейность рекуррентных зависимостей наблюдается только в области наибольших концентраций ацетонитрила в элюенте. Точки, соответствующие меньшим концентрациям ацетонитрила заметно (даже визуально) отклоняются “вниз” от линий регрессии. Для пазопаниба (**III**) отклонения от

Таблица 3. Некоторые полифункциональные органические соединения класса сульфонамидов, существующие в кристаллическом состоянии в виде гидратов

Тривиальное название	Молекулярная формула	Структурная формула	Название IUPAC, источник информации	Мол. масса	CAS №
VU0255035 CID 24768606	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$		N-(3-Оксо-3-(4-пиперидин-4-ил)пропил)пропилбензо[с][1,2,5]тиадиазол-4-сульфонамид www.sigmaaldrich.com/catalog/product	432	1135243-19-4 (безводный) 1202864-36-5 (гидрат)
CID 3272524	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$		1,2,3,4-Тетрагидро-6-нитро-2,3-диоксо-бензо[ф]хиноксалин-7-сульфонамид pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/71312122	336	нет

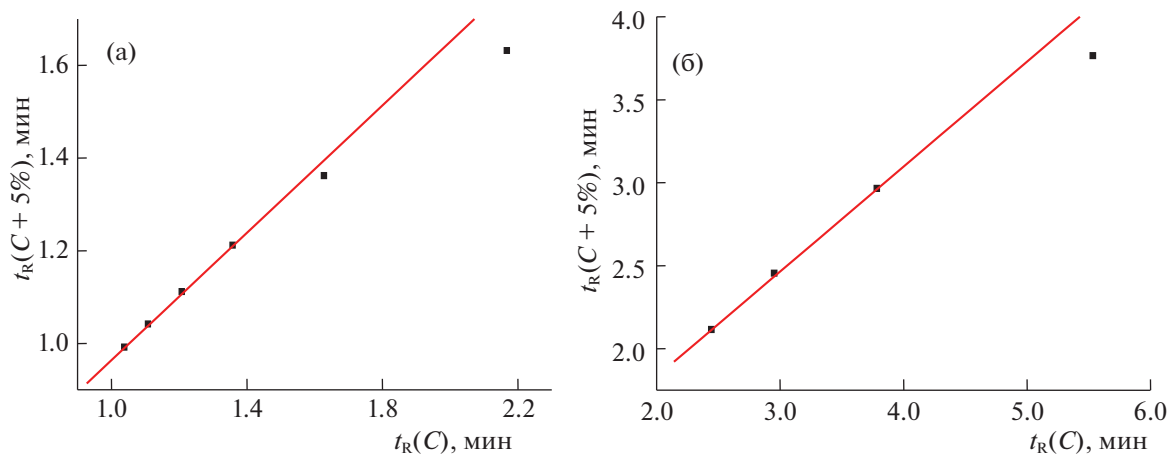


Рис. 3. График линейной рекуррентной зависимости $t_R(C+5\%) = at_R(C) + b$ для соединения **III**(а), четыре точки, отвечающие наибольшей концентрации CH_3CN в элюенте, соответствуют уравнению линейной регрессии с параметрами $a = 0.687 \pm 0.008$, $b = 0.277 \pm 0.009$, $R = 0.9998$, $S_0 = 0.002$; две других заметно от него отличаются; б – то же для соединения **IV**, параметры уравнения линейной регрессии для трех точек, отвечающих максимальной концентрации CH_3CN в элюенте: $a = 0.632 \pm 0.014$, $b = 0.567 \pm 0.043$, $R = 0.9997$, $S_0 = 0.013$.

линейности зависимости (б) проявляются в области концентраций CH_3CN менее 30%, а для бозентана (**IV**) – менее 55%. Кроме того, можно отметить, что значения коэффициентов a рекуррентных зависимостей вида (б) для соединений **III** и **IV** несколько больше, чем для соединений **I** и **II**, однако факторы, определяющие их значения, пока еще не ясны.

Несколько иначе выглядит аномалия рекуррентной аппроксимации соединения **V**, график которой представлен на рис. 4. Здесь линейность зависимости $t_R(C)$ наблюдается в области малых

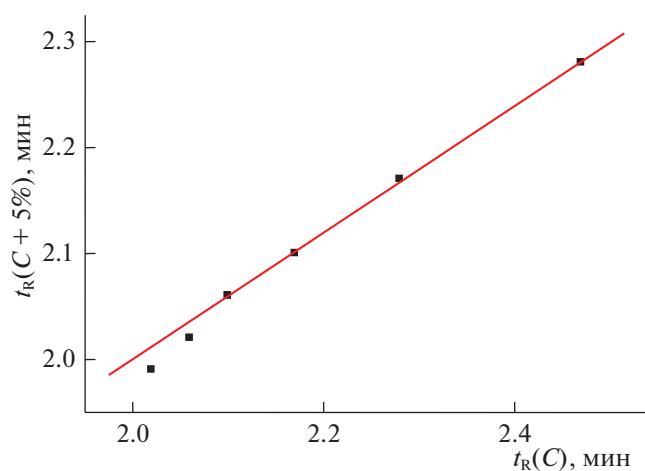


Рис. 4. График линейной рекуррентной зависимости $t_R(C+5\%) = at_R(C) + b$ для соединения **V**; две точки, отвечающие минимальной концентрации CH_3CN в элюенте, заметно отклоняются от линии регрессии. Параметры уравнения регрессии: $a = 0.597 \pm 0.008$, $b = 0.806 \pm 0.018$, $R = 0.9998$, $S_0 = 0.002$.

концентраций ацетонитрила (менее 50%), тогда как соответствующие большим значениям C точки расположены ниже линии регрессии.

Поскольку для более простых органических соединений не было обнаружено аномалий рекуррентных зависимостей вида (б) [9–12], то их появление для полифункциональных соединений **III**, **IV** и **V** можно объяснить либо более сложным характером кислотно-основных взаимодействий в растворах, либо обратимым образованием в элюенте их нестабильных гидратированных форм. Оба фактора относятся к числу достаточно трудно учитываемых, однако влияние первого из них представляется относительно маловероятным, так как ни для одного из соединений **I–V** экспериментальные значения pK_a не совпадают со значениями pH водной фазы элюента.

Что же касается второго фактора (образования гидратов в растворах), то здесь следует заметить, что четыре из пяти выбранных соединений содержат либо амидные $-\text{CO}-\text{NH}-$ (**II** и **V**), либо сульфонамидные фрагменты $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ (**III** и **IV**). Для амидов карбоновых кислот возможность образования гидратов известна [17]. Сульфонамиды в этом отношении охарактеризованы хуже, но в Интернете можно найти упоминания нескольких соединений этого класса, существующих в кристаллическом состоянии в виде гидратов и, следовательно, способных к их легкому образованию в растворах. Информация о двух таких соединениях приведена в табл. 3, форма которой аналогична табл. 1. Первое из них (CID 24768606) образует гидрат с неизвестным числом молекул кристаллизационной воды, второе (CID 3272524) – моногидрат. Возможно, что упомянутая выше незначительная аномалия значения $t_R(C = 55\%)$ для

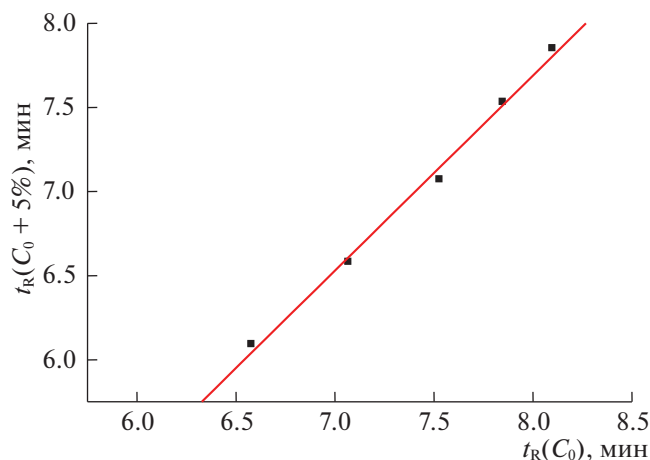
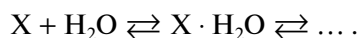


Рис. 5. График линейной рекуррентной зависимости $t_R(C_0 + 5\%) = at_R(C_0) + b$ для ацетофенона в режиме ступенчатого градиентного элюирования: C_0 варьирует от 5 до 30% (0 → 1 мин), $C_0 \rightarrow 95\% \text{CH}_3\text{CN}$ (1 → 8 мин), 95% CH_3CN (8 → 9 мин), 95% → C_0 (9 → 10 мин), C_0 (10 → 13 мин). Параметры уравнения регрессии: $a = 1.16 \pm 0.05$, $b = -1.59 \pm 0.37$, $R = 0.997$, $S_0 = 0.06$.

соединения **II** вызвана аналогичной причиной, связанной с обратимым образованием его гидратированной формы (молекула **II** содержит два амидных фрагмента).

В заключение в качестве еще одной иллюстрации уникальных возможностей рекуррентной аппроксимации хроматографических параметров удерживания стоит привести пример обработки данных, полученных в режиме не изократического, а ступенчатого градиентного элюирования. Использована та же колонка, что и при анализе соединения **V**. Режим разделения: C_0 варьирует от 5 до 30% CH_3CN (0 → 1 мин), $C_0 \rightarrow 95\% \text{CH}_3\text{CN}$ (1 → 8 мин), 95% CH_3CN (8 → 9 мин), 95% → C_0 (9 → 10 мин), C_0 (10 → 13 мин); времена удерживания ацетофенона $t_R(C_0)$ составляют 8.10 мин (55), 7.85 (10), 7.53(15), 7.07(20), 6.58(25) и 6.09 мин ($C_0 = 30\% \text{CH}_3\text{CN}$). График рекуррентной зависимости $t_R(C_0 + 5\%) = at_R(C_0) + b$ приведен на рис. 5, параметры уравнения линейной регрессии указаны в подписи к рисунку. Значение коэффициента корреляции в данном случае несколько меньше ($R = 0.997$), чем в рассмотренных выше примерах изократического элюирования. Это обусловлено одновременными вариациями не одного, а двух параметров режима разделения: начальной концентрации ацетонитрила в элюенте (C_0 от 5 до 30%) и градиента (от $C_0 \neq \text{const}$ до 95% за одинаковое время 7 мин). Однако даже в таких условиях линейность рекуррентной зависимости (6) обеспечивает высокую точность аппроксимации данных.

Таким образом, именно существование равновесий вида



в элюенте представляется наиболее вероятной причиной возникновения аномалий хроматографического удерживания полифункциональных органических соединений в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Положение подобных равновесий и определяемое им соотношение гидратированных и безводных форм, зависит от содержания органического растворителя в составе элюента и, следовательно, варьирует для элюентов разного состава.

Показано, что для выявления аномалий, в том числе обусловленных обратимым образованием гидратов анализируемых соединений в элюенте, можно рекомендовать рекуррентные зависимости параметров удерживания при разных концентрациях органической составляющей элюента. Именно отклонения таких зависимостей от линейности являются наиболее удобным и наглядным способом выявления специфических взаимодействий анализируемых соединений с компонентами элюента.

Более того, полученные результаты позволяют сделать вывод, что для оптимизации селективности разделения в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии необходимо принимать во внимание не только рН элюента, кислотно-основные равновесия в растворах и предполагаемые механизмы сорбции, [18–21], но и возможное изменение химической природы анализируемых соединений в элюенте за счет образования его гидратных форм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Э. Лейбница и Х.Г. Штруппе. Пер. с нем. М.: Мир, 1988. В 2-х тт. (Handbuch der Gaschromatographie. Herausgegeben von E. Leibnitz, H.G. Struppe. Leipzig, Akademische Verlag, 1984.).
2. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 244 с.
3. Valko K. Retention Prediction of Pharmaceutical Compounds. Ch. 2 in Retention and Selectivity in Liquid Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 47.
4. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Изд. Водолей, 2004. 528 с.
5. Shoemaker P.J., Billet H.A.H., De Galan L. // J. Chromatogr. 1979. V. 185. P. 179. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)85604-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)85604-6)
6. Snyder L.R., Dolan J.W., Gant J.R. // J. Chromatogr. 1979. V. 165. P. 3. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)-85726-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)-85726-X)
7. Snyder L.R. // Anal. Chem. 1974. V. 46. № 11. P. 1384. <https://doi.org/10.1021/ac60347a052>

8. *Scott R.P.W., Kucera P.* // *J. Chromatogr.* 1975. V. 12. P. 425.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)99974-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)99974-6)
9. *Zenkevich I.G.* // *Ibid.* 2009. V. 23. P. 179.
<https://doi.org/10.1002/cem.1214>
10. *Зенкевич И.Г.* // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 6. С. 1–7.
<https://doi.org/10.1134/S0036024408060022>
11. *Zenkevich I.G.* Recurrent Relationships in Separation Science. Ch. 24 in *Chemometrics in Chromatography.* / Eds. L. Komsta, Y.V. Heyden, J. Sherma. London: CRC Press. 2018. P. 449.
12. *Zenkevich I.G.* // *J. Chemometr.* 2010. V. 24. P. 158–167.
<https://doi.org/10.1002/cem.1297>
13. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
14. *Иванов А.В., Тессман А.Б., Кубышев С.С.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2004. Т. 45. № 5. С. 339.
15. *Dictionary of Organophosphorous Compounds.* Ed. R. Edmundsen. London: CRC-Press, 1987. 1370 p.
16. *Зенкевич И.Г., Гущина С.В.* // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. № 9. С. 1762.
<https://doi.org/10.1134/S0036024411090317>
17. *Kobayashi M., Nishioka K.* // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 1247.
18. *Snyder L.R., Dolan J.W.* // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1302. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.05.082>
19. *Saifutdinov B.R., Buriak A.K.* // *Colloid J.* 2019. V. 81. № 5. P. 555.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X19050107>
20. *Saifutdinov B.R., Buriak A.K.* // *Ibid.* 2019. V. 81. № 6. P. 754.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X19060176>
21. *Zuvela P., Skoczylas M., Lin J.J. et al.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 6. P. 3674.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev8b00246>

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 536.421.4

МЕТАДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКОЙ ЖИДКОСТИ

© 2021 г. В. Г. Байдаков^{a,*}, Е. О. Розанов^{a,b}, С. П. Проценко^a^a Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург, Россия^b Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: baidakov@itp.uran.ru, svetlana@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 27.05.2020 г.

Принята к публикации 11.06.2020 г.

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования кристаллизации переохлажденной леннард-джонсовской жидкости. Расчеты проведены по трем изобарам при положительных и отрицательных давлениях. Методом метадинамики определена высота активационного барьера кристаллизации и рассчитана размерная зависимость эффективной поверхностной свободной энергии на границе жидкость–критический кристаллический зародыш.

Ключевые слова: активационный барьер, гомогенная нуклеация, кристаллизация, леннард-джонсовский флюид, молекулярно-динамическое моделирование, метадинамика

DOI: 10.31857/S0044453721020059

Распад метастабильного состояния начинается с образования и последующего роста зародыша новой фазы. Работа образования жизнеспособного (критического) зародыша определяется высотой активационного барьера, отделяющего метастабильную фазу от стабильной, и может быть рассчитана в рамках теорий капиллярности Гиббса [1] и Ван-дер-Ваальса [2], метода функционала плотности [3], при молекулярно-динамическом моделировании [4–10]. В последнем случае используются методы зонтичной выборки [4, 5], выбора путей перехода [6, 7], внедрения зародыша [8], метадинамики [9, 10] и другие.

В случае кристаллического зародыша равновесная форма его огранки определяется правилом Кюри–Вульфа [11]. Согласно теории капиллярности Гиббса, работа образования критического зародыша [12]:

$$W_* = \frac{16\pi\gamma_e^3}{3(p_* - p_l)^2} = \frac{2}{3}\pi R_*^3(p_* - p_l), \quad (1)$$

где γ_e – эффективная поверхностная свободная энергия, p_* – давление в критическом зародыше, p_l – давление в метастабильной жидкости, R_* – радиус критического зародыша. Уравнение (1) задает сферическую аппроксимацию кристаллического зародыша.

Работа образования критического зародыша может быть также определена из основного уравнения классической теории нуклеации (КТН):

$$J = \rho_l V \exp(-W_*/k_B T), \quad (2)$$

где J – частота зародышеобразования, ρ_l – числовая плотность жидкости, V – кинетический коэффициент, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

В данной работе методом молекулярной динамики (МД) исследуется кристаллизация переохлажденной леннард-джонсовской (ЛД) жидкости. Для определения параметров кристалляционного процесса привлекается метадинамика, которая ускоряет переход системы из метастабильного состояния в стабильное и позволяет определить рельеф термодинамического потенциала в пространстве обобщенных координат задачи.

Исследуемая система содержала $N = 5324$ ЛД-частиц, которые размещались в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Параметры потенциала σ и ϵ , масса частицы m и постоянная k_B использовались для приведения рассчитываемых величин к безразмерному виду. Далее все величины представляются в приведенном виде. Радиус обрезания межчастичных взаимодействий принимался равным $r_c = 6.78$. Расчеты проводились в NpT -ансамбле по изобарам $p_l = -0.995, 0$ и 6.912 . Для выбранных давлений тем-

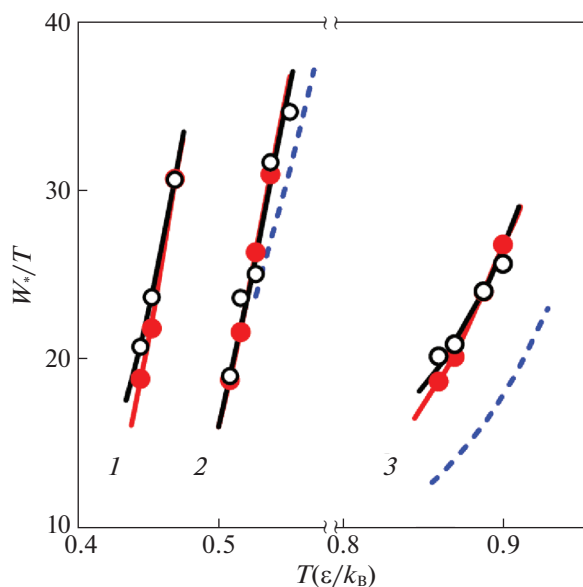


Рис. 1. Зависимости приведенной работы образования критического зародыша от температуры при давлениях $p_l = -0.995$ (1), 0 (2), 6.912 (3). Открытые точки – метод метадинамики. Залитые точки – расчет по данным о частоте нуклеации [17]. Штриховые линии – расчет по уравнению (1) в приближении $\gamma_e = \gamma_\infty$.

пература равновесного фазового перехода $T_m = 0.6, 0.692$ и 1.2 . На изобарах $p_l = -0.995$ и 0 кристаллизация исследовалась при температуре ниже температуры конечной точки линии плавления – точки встречи ее метастабильного продолжения со спинодалью перегретой жидкости T_K ($T_K = 0.529$) [13]. Использовался пакет параллельного МД-моделирования LAMMPS [14]. Шаг интегрирования уравнений движения частиц по времени составлял $\Delta t = 0.002318$. Для реализации метадиамического процесса применялась библиотека открытого доступа PLUMED версии 2.6.0 [15].

Метадинамика увеличивает вероятность наблюдения состояний с высокими значениями термодинамического потенциала. Это достигается добавлением к гамильтониану системы зависящего от времени потенциала смещения $V[\vec{s}(\vec{r}^N, t)]$ – функции коллективных переменных, задаваемых векторной функцией $\vec{s}(\vec{r}^N)$ положений N частиц системы [9]. Введение потенциала смещения приводит к снижению вероятности повторного исследования уже посещенных областей коллективных переменных. В пределе больших времен потенциал смещения “проталкивает” систему над активационным барьером. Термодинамический потенциал при этом $\Phi(\vec{s}) = -\lim_{t \rightarrow \infty} V[\vec{s}(\vec{r}^N, t)]$.

В качестве коллективных переменных использованы средний параметр порядка Стейнхардта

Q_6 [16], рассчитываемый по 350 частицам вокруг случайно выбранной частицы, и потенциальная энергия системы U , которая вычислялась в процессе МД-моделирования. Потенциал $V[\vec{s}(\vec{r}^N, t)]$ задавался как ряд гауссовских функций, вносимых с шагом τ по времени. Временной шаг добавления гауссианов 0.023. Ширина гауссианов 0.01 для параметра Стейнхардта и 40 для потенциальной энергии, высота гауссианов $1 k_B T$.

При заданных значениях p_l и T регистрировалось до 40 событий кристаллизации жидкости, по которым вычислялось среднее значение высоты активационного барьера. Для всех исследованных состояний определены поверхности термодинамического потенциала в пространстве коллективных переменных Q_6, U . Переход системы из метастабильной потенциальной ямы в более глубокую потенциальную яму твердого тела связан вначале с совершенствованием порядка в ограниченном объеме (увеличение Q_6 при слабом изменении U), а затем, после прохождения переходного состояния, с кристаллизацией всей системы (резкое снижение U). Высота активационного барьера кристаллизации $\Delta\Phi$, равная работе образования критического зародыша W_* , определяется как разность между максимальным значением термодинамического потенциала Φ в переходном состоянии и его минимальным значением, отвечающим дну потенциальной ямы метастабильного состояния.

Зависимость приведенной работы образования критического зародыша W_*/T от температуры представлена на рис. 1. Там же полученные данные сопоставляются с расчетами W_*/T из КТН (уравнение (2)) по МД-данным о частоте нуклеации [17] и в рамках теории капиллярности Гиббса (уравнение (1)) без учета зависимости поверхностной свободной энергии критического зародыша γ_* от его размера R_* , т.е. в приближении $\gamma_* = \gamma_\infty$. Значения поверхностной свободной энергии ЛД-системы на плоской межфазной границе γ_∞ при температуре выше температуры конечной точки линии плавления получены в работе [18]. Ниже этой температуры сосуществование жидкости и кристалла на плоской межфазной границе становится невозможным [13, 19]. Давление внутри критического зародыша определялось из условия равенства химических потенциалов переохлажденной жидкости и кристаллического зародыша. Термическое уравнение состояния ЛД-системы, а также алгоритм расчета химических потенциалов представлены в работах [13, 19].

Как следует из рис. 1, полученные с помощью метадинамики значения W_*/T хорошо согласуются с рассчитанными из КТН по молекулярно-

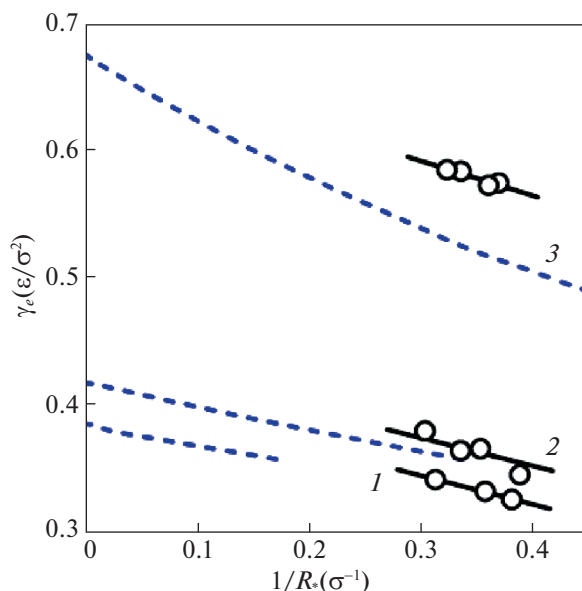


Рис. 2. Эффективная поверхностная свободная энергия кристаллических зародышей как функция кривизны межфазной границы на изобарях $p_l = -0.995$ (1), 0 (2), 6.912 (3). Штриховые линии – эффективная поверхностная свободная энергия на плоской межфазной границе при температуре, при которой кристалл данного размера является критическим зародышем.

динамическим данным о частоте кристаллизации. В то же время имеет место систематическое рассогласование результатов метадинамики и теории капиллярности Гиббса в приближении $\gamma_* = \gamma_\infty$, т.е. без учета размерной зависимости поверхностной свободной энергии критических зародышей. Величина рассогласования растет по мере повышения давления и температуры системы.

Метадинамические данные о W_* и p_* позволяют рассчитать радиус R_* и эффективную поверхностную свободную энергию критического кристаллического зародыша γ_e (уравнение (1)). Зависимость γ_e от кривизны межфазной границы, при условии постоянства давления в жидкой фазе, показана на рис. 2. Расхождения между γ_e и γ_∞ увеличиваются с ростом давления. При $p_l = 6.912$, когда $R_* \approx 3.0$, величина γ_e на 20% превышает γ_∞ .

Таким образом, рост с повышением давления рассогласования данных по МД-моделированию нуклеации в переохлажденной жидкости и теории капиллярности Гиббса связан с “размерным

эффектом” – зависимостью поверхностной свободной энергии кристаллических зародышей от их размера. Метадинамика может быть эффективным методом исследования размерного эффекта при малых переохлаждениях, где невозможен прямой молекулярно-динамический расчет частоты нуклеации.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ-Урал № 20-48-660027 р_а. Расчеты проведены с использованием суперкомпьютера “Уран” ИММ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Ч. 1. М.: ОНТИ, 1936. 452 с.
3. Koga K., Zeng X.C., Shchekin A.K. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 10. P. 4063.
4. Torrie G.M., Valleau J.P. // J. Comp. Phys. 1977. V. 23. № 2. P. 187.
5. Marsili S., Barducci A., Chelli R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 29. P. 14011.
6. Dellago C., Bolhuis P., Geissler P.L. // Adv. Chem. Phys. 2002. V. 123. P. 1.
7. Allen R.J., Valeriani C., ten Wolde P.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 46. P. 463102.
8. Espinosa J.R., Vega C., Valeriani C. et al. // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 3. P. 034501.
9. Laio A., Parrinello M. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2002. V. 99. № 20. P. 12562.
10. Barducci A., Bussi G., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. № 2. 020603.
11. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
12. Скрипов В. П., Коверда В. Г. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
13. Байдаков В. Г., Проценко С. П. // ЖЭТФ. Т. 130. № 6. С. 1014.
14. Plimpton S. // J. Comp. Phys. 1993. V. 117. № 1. P. 1.
15. Tribello G.A., Bonomi M., Branduardi D. et al. // Comp. Phys. Comm. 2014. V. 185. № 2. P. 604.
16. Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 2. P. 784.
17. Baidakov V.G., Protsenko K.R. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. № 38. P. 8103.
18. Baidakov V.G., Protsenko S.P., Tipeev A.O. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 22. P. 224703.
19. Baidakov V.G., Protsenko S.P. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. № 1. P. 015701.