

СОДЕРЖАНИЕ

Том 95, номер 9, 2021

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Упрочнение волокнистых композитов наночастицами
В. И. Иржак 1297
- Ассоциативная модель флюида и проблема расчета термодинамических функций парожидкостных систем
Ю. К. Товбин 1304
-

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Выбор экстрактивных агентов с использованием данных состав – избыточная энергия Гиббса
В. М. Раева, И. Е. Стоякина 1320
- Термодинамические константы основности высокозамещенных порфиразинов марганца и их связь со структурой молекул
Е. Н. Овченкова, Т. Н. Ломова 1332
-

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Активность кислорода на цеолите типа HZSM-5 в реакциях окисления бензола и его производных
Л. М. Кустов, А. Л. Тарасов, А. Л. Кустов 1339
- Коррекция механизмов перегруппировки Валлаха и побочных реакций
Ю. А. Михеев 1345
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Объемные свойства бинарных смесей бутиронитрил-диметилсульфоксид и бутиронитрил-диэтилсульфоксид
Е. А. Казоян, Ш. А. Маркарян 1353
- Влияние растворителя вода–диметилсульфоксид на сольватацию гидроксипропил- β -циклодекстрина
Н. Н. Куранова, Т. Р. Усачева, А. С. Гущина, Д. А. Алистер, Д. Н. Кабилов, Л. Фам Тхи 1364
- Алгоритм расчета констант протолитических равновесий органических кислот в изопропиловом спирте
С. С. Лысова, Т. А. Скрипникова, Ю. Э. Зевацкий 1370
- Стандартные энтальпии образования L-глутатиона и продуктов его диссоциации в водном растворе
А. И. Лыткин, В. В. Черников, О. Н. Крутова, А. А. Голубев, Р. А. Романов 1375
- Межмолекулярные взаимодействия яблочного пектина с L-фенилаланином и L-гистидином в водных растворах
Р. Х. Мударисова, О. С. Куковинец, С. В. Колесов, И. В. Новоселов 1379
- Исследование процесса комплексообразования меди(II) с тиосемикарбазидом в водном растворе
А. С. Самадов, И. Г. Горичев, Г. З. Казиев, Э. Ф. Файзуллозода, А. Ф. Степнова 1385
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Одностадийный синтез биметаллических наночастиц кобальт–палладий и углеродного носителя на основе пиролизованного хитозана
М. Н. Ефимов, Д. Г. Муратов, А. А. Васильев, Г. П. Карпачева 1390
- Исследование устойчивости модели полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок к изменению их геометрических параметров
О. Б. Томилин, Е. В. Родионова, Е. А. Родин 1396
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Равновесная сорбция глюкозы поверхностно импринтированными органо-неорганическими сорбентами
И. С. Гаркушина, П. Ю. Морозова, А. А. Осипенко 1399
- Физико-химические особенности сорбции 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида активированным углем Norit GAC 1240W в статических условиях
А. А. Сушкова, А. Ю. Шолохова, Т. В. Елисеева, И. В. Воронюк 1408
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Рекуррентная аппроксимация параметров удерживания N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии для выявления образования их гидратов
И. Г. Зенкевич, Д. А. Никитина, Т. А. Корнилова 1414
-

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Модифицирование суспензий для электрофоретического осаждения твердого электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
Е. Г. Калинина, Е. Ю. Пикалова 1426
- Синтез и физико-химические свойства координационного соединения гадолиния (III) с 2,5-диметоксибензойной кислотой
М. А. Назаренко, С. Н. Иванов, А. И. Офлиди, В. Ю. Бузько, М. Е. Соколов, В. Т. Панюшкин, М. Х. Мутузова 1433
-

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 642.17;678

УПРОЧНЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НАНОЧАСТИЦАМИ

© 2021 г. В. И. Иржак^{a,*}

^a Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142400 Черноголовка Московской обл., Россия

*e-mail: irzhak@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 08.12.2020 г.

Принята к публикации 21.12.2020 г.

Рассмотрены способы и механизмы упрочнения полимерных волокнистых композитов путем модификации матриц наночастицами и прививки последних на волокна: химическое осаждение из паровой фазы, электрофоретическое и химическое взаимодействие.

Ключевые слова: полимерные композиты, матрицы, волокна, наночастицы

DOI: 10.31857/S0044453721090065

ВВЕДЕНИЕ

В качестве конструкционных материалов в авиакосмической промышленности, авто- и судостроении широко распространены полимерные композиты (ПК), армированные стеклянными, углеродными, органическими и другими волокнами. Тем не менее проблема их усовершенствования стоит в настоящее время и будет всегда актуальной из-за постоянно растущих требований к материалам, которые предъявляет к ним технический прогресс. Одним из перспективных подходов является использование наночастиц (НЧ) для усиления межфазного взаимодействия волокно–матрица [1], по существу, способ совмещения нано- и волокнистых композитов, на первый взгляд, принципиально различающихся: в первых НЧ служат для модификации свойств матрицы, во-вторых матрица используется для реализации свойств волокон.

Граница раздела между слоями ламинированных ПК является “слабым звеном”, ибо межслойная область лишена армирования волокном и разрушается, в первую очередь, из-за расслоения и растрескивания матрицы. Отсюда следуют способы упрочнения ПК. Одним из хорошо зарекомендовавших себя методов повышения устойчивости композитов к повреждениям и расслоению является повышение ударной вязкости матрицы, в частности, путем введения эластифицирующих агентов [2]. Альтернативные подходы к упрочнению без использования связующих применяют встроенные усиливающие элементы, иногда называемые микрозакреплениями, либо через часть ламината, либо через всю толщину сборки, чтобы снизить риск расслоения или отслоения слоев. Формирование трехмерной структуры (3D) ведет

к тому, что расслоение или отслоение требует выдергивания или разрушения таких микрозакреплений [3, 4]. НЧ могут быть употреблены как с целью модификации матриц [5], так и для создания 3D-структур путем прививки на волокна [6].

МОДИФИКАЦИЯ МАТРИЦ

Наполнение полимеров НЧ придает им уникальные свойства, даже будучи в низкой концентрации. Например, добавка 5% графена [7], или 2.5% углеродных квантовых точек [8] существенно увеличивают ударную вязкость, а 3% монтмориллонита (ММТ) ведет к возрастанию трещиностойкости эпоксидного полимера [9]. Следует ожидать аналогичный эффект в ПК.

Действительно, в работе [10] различные НЧ, такие как коллоидный диоксид кремния, технический углерод и углеродные нанотрубки (УНТ), были использованы для оптимизации эпоксидной матрицы армированного стекловолокном композита. Нанометровый размер позволил применять их в качестве армирующих частиц в стеклопластиках, изготовленных методом литья. Во время отверждения было приложено электрическое поле, чтобы ориентировать наноуплотнители в z -направлении. Прочность на межслойный сдвиг композитов, модифицированных НЧ, была значительно увеличена: максимум на 24.5% (УНТ), минимально на 7.5% (технический углерод), а вязкость разрушения увеличилась на 42% при добавлении 0.3 мас. % УНТ.

А.К. Pathak и др. [11] рассмотрели методы усиления углепластиков с использованием графена для модификация связующего (рис. 1). Как видно, максимальные значения свойств: межслойной

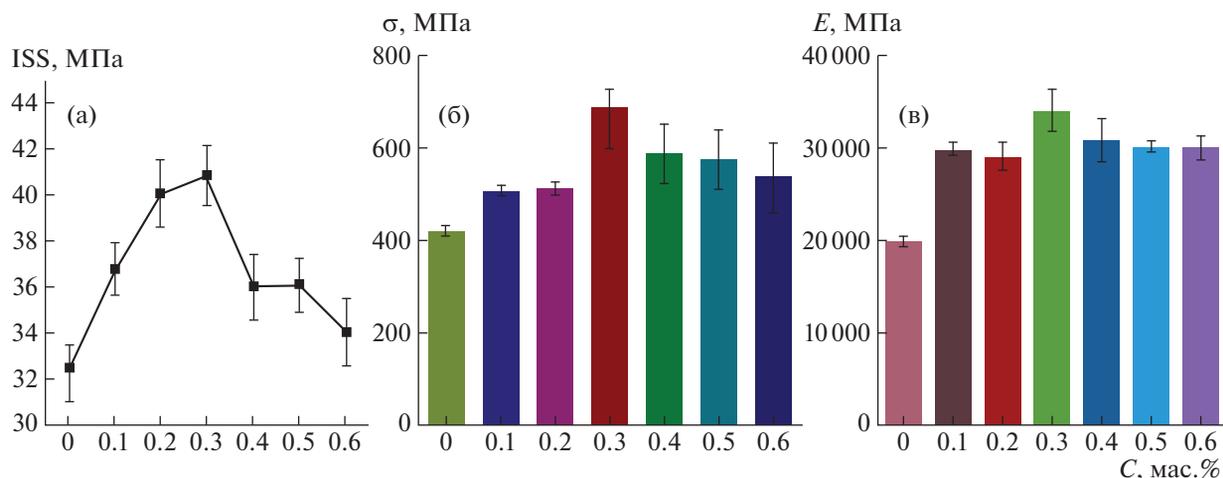


Рис. 1. Зависимости механических свойств углепластика от концентрации оксида графена: межфазная прочность на сдвиг (а), изгибные прочности (б) и модуль (в); C – концентрация оксидов графена в эпоксидном связующем. Данные [11].

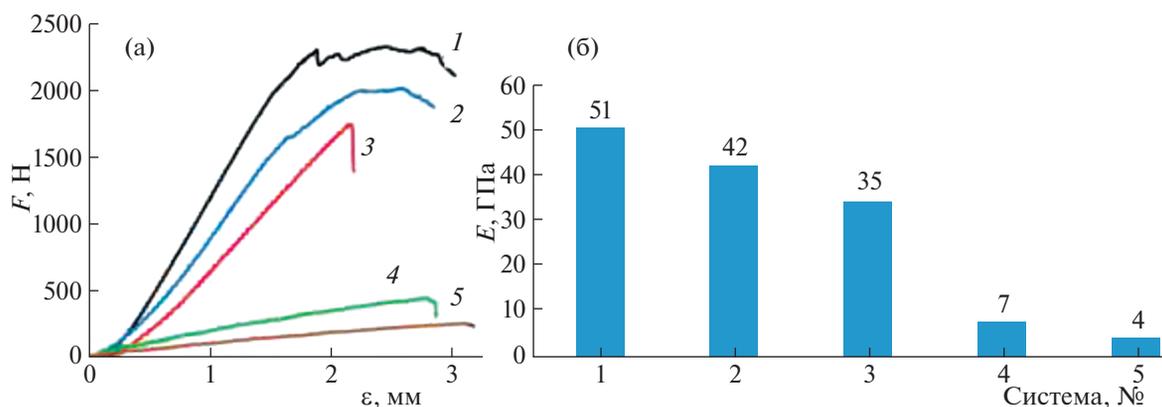


Рис. 2. Зависимости трансверсальных свойств углепластика (1–3) и матрицы (4, 5) от состава: кривые деформации (а), модуль (б). Углепластик с добавкой ориентированных УНТ (1), неориентированных УНТ (2), без добавки (3); матрица с добавкой УНТ (4), без добавки (5); F – нагрузка, ε – деформация. Данные [14].

прочности (ISS), изгибных прочности (σ) и модуля (E) – приходится на 0.3 мас. %. По мнению авторов, увеличение прочности может быть результатом усиления межфазного взаимодействия волокна с эпоксидной матрицей через оксид графена. Однако нужно учитывать его способность повышать трещиностойкость полимера [12]. Снижение эффективности с ростом концентрации НЧ обычно связывают с агрегацией последних.

Сравнение стеклопластиков при одинаковой приложенной циклической нагрузке 220 МПа показало [13], что усталостная долговечность образцов с добавкой 0.1 мас. % графена и однослойных УНТ увеличилась примерно в три и двенадцать раз, соответственно. Высокая эффективность последних очевидна.

В работе [14] в связующее углепластика добавляли 1.5 мас. % многослойных УНТ, которые были ориентированы в поперечном направлении с помощью магнитного поля. Этому процессу способствовало добавление магнитных НЧ, которые в процессе отверждения прилипали к УНТ за счет адсорбции. Такая процедура привела к значительному увеличению трансверсальной жесткости углепластика (рис. 2).

А.Э. Дворецкий и др. [15] предположили, что при изготовлении препрега с наномодифицированным связующим УНТ осаждаются, в основном, на поверхности жгутов углеродной ткани и образуют в межслоевом пространстве слой НК толщиной ~ 2 мкм с содержанием УНТ ~ 0.5 –1 мас. % вместо исходных 0.008%. Авторы считают, что формированием именно такой структуры композита из чередующихся однонаправленных

слоев микроволокон и матов-прокладок из НК можно объяснить увеличение прочности межслоевого сдвига благодаря улучшению упруго-прочностных характеристик слоя связующего в зазоре между слоями волокон.

Однако приведенные в обзоре [16] данные показывают, что в эпоксидных НК порог перколяции находится в интервале 10^{-3} – 10^{-1} мас. %. Таким образом, нет нужды в допущении концентрирования УНТ в межфазном слое и запрете проникновения НЧ в межволоконное пространство.

В работе [17] показано, что среднее увеличение прочности и модуля упругости при изгибе углеродных тканых композитов при добавке 1.5 мас. % карбоксилированных многослойных УНТ повысились на 28% и 19% соответственно. Кроме того, ударная вязкость выросла на 33%. С помощью моделирования методом конечных элементов продемонстрировано, что при изгибе по оси доминируют волокна, а при изгибе поперек оси доминирует матрица.

Диспергирование 0.5 мас. % фуллерена в матрице углепластика увеличило прочность на растяжение и сжатие всего лишь на 2–12%, зато вязкость межслойного разрушения выросла примерно на 60% [18]. Этот эффект обусловлен тем, что небольшое количество фуллерена (0.1–1 мас. %) увеличивает вязкость разрушения самой эпоксидной матрицы.

Такое же воздействие оказывает ММТ [19]: вязкость межслойного разрушения увеличивается на 85% при введении в эпоксидную смолу 4% НЧ, прочность на изгиб растет на 38% при добавке 2% ММТ.

В работе [20] обсуждается вопрос о синергизме на примере углеродных нановолокон (УНВ). На рис. 3 приведены кривые сопротивления росту трещин при квазистатической нагрузке для неармированных и армированных по всей толщине ламинатов, содержащих 0.82 об. % УНВ и/или 0.5 об. % z-штифтов.

Как видно, УНВ в меньшей степени, z-штифты эффективнее препятствуют расслоению углепластика. Однако совместное воздействие более результативно. Причем на первой стадии, по-видимому, определяющую роль играет каркас, сформированный z-штифтами (растущие участки кривых 3 и 4). Тормозящее действие УНВ проявляется (кривая 4) только на стадии заармирования кривой 3. Любопытно, что в этой области развития трещины УНВ сами по себе столь же неэффективны (кривая 2). Важно отметить, что при одновременном использовании УНВ и z-штифтов они обеспечивали гораздо большее повышение трещиностойкости. УНВ эффективны для повышения вязкости межслойного разрушения при квазистатическом нагружении за счет собственных (т.е. удвоения или разветвления трещин

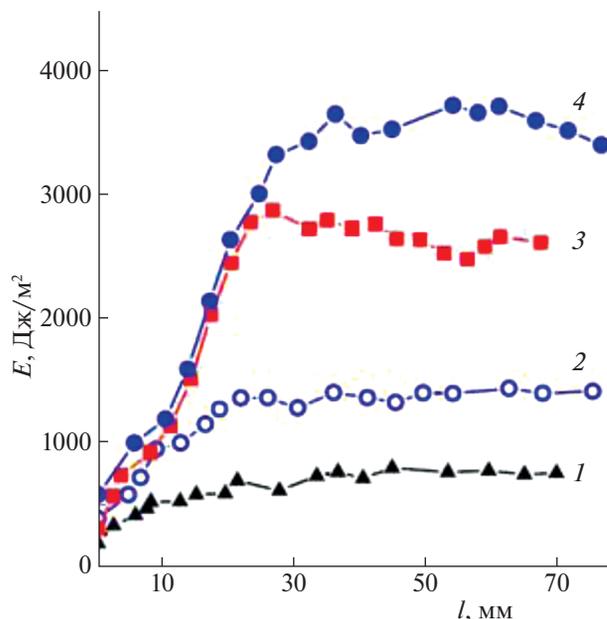


Рис. 3. Кривые сопротивления росту трещин при квазистатической нагрузке для неармированных (1) и армированных по всей толщине ламинатов, содержащих УНВ (2), z-штифты (3) и (4) УНВ + z-штифты; E — энергия межслоевого разрушения, l — длина расслоения. Данные [20].

и роста пустот в эпоксидной смоле) и внешних (т.е. перекрытия трещин и вытягивания УНВ) механизмов. Z-штифты вызывают значительное внешнее упрочнение, прежде всего, за счет перекрытия трещины.

Более эффективным использованием НЧ, чем модификация матрицы, является обработка волокон. Так, например, повышение прочности на межфазный сдвиг на 45.2% и 10.14% было достигнуто для композитов на основе волокон, модифицированных УНТ, и композитов на основе матрицы, армированной УНТ, соответственно [21]. Влияние армирования наноглиной, локализованной на границе раздела волокно/матрица и распределенной по матрице, на путь трещины, механизмы повреждения и усталостные характеристики исследовали в численных экспериментах [22]. Было обнаружено, что в первом случае композиты обеспечивают более высокий срок службы и устойчивость к повреждениям, чем композиты с НЧ, распределенными в матрице.

ОБРАБОТКА ВОЛОКОН

Методы обработки поверхности существенно влияют на шероховатость, поверхностную энергию и активные химические группы волокон. Разработаны следующие способы.

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) — это подход grafting out, который при вы-

соких покрытиях облегчает перпендикулярное выравнивание УНТ на поверхности углеродных волокон [23]. Существенным недостатком метода является то, что нанесение катализаторов и температурное воздействие на волокна обычно приводит к ухудшению их механических свойств.

Электрофоретический метод *grafting to* обеспечивает равномерное осаждение НЧ с высокой скоростью. Однако надо учитывать необходимость иметь в системе электропроводящие элементы, каковыми являются, например, углеродные волокна. Ориентация УНТ отличается от достигаемой при CVD: они преимущественно лежат на поверхности волокна [24].

В случае химической прививки *grafting to* требуется активация как волокон, так и НЧ. Например, прививка УНТ на углеродное волокно включает карбоксилирование первых, а второе нужно функционализировать аминными, карбоксильными или гидроксильными группами [25].

Особое место занимает метод модификации поверхностного слоя волокон путем включения НЧ, но без прививки.

Метод CVD

В работе [26] многослойные УНТ были синтезированы на углеродных волокнах методом CVD. Ориентацию и длину (16.6–108.6 мкм) УНТ определили силанизация поверхности волокна и время роста (30–120 мин). С увеличением последнего росла удельная поверхность с 22.7 до 60.2 м²/г. При этом растет смачиваемость волокна связующим. В то же время прочность на разрыв постоянно снижается. В частности, при росте в течение 120 мин последняя уменьшается примерно на 33.5% от исходной. Значительное увеличение межфазной прочности на сдвиг до 175% достигается для выровненных УНТ длиной 47.2 мкм (47.8 МПа) по сравнению с исходными волокнами (17.4 МПа). Но волокна с привитыми УНТ длиной 63.5 и 108.6 мкм показали небольшое снижение межфазной прочности, возможно, из-за асимметричности покрытия.

К. Kim и др. [27] нашли, что прочность на разрыв углеродных волокон увеличена более чем на 14% за счет каталитического (Ni) роста УНТ на их поверхности. Прочность на межфазный сдвиг при этом значительно (~470%) повышается. Использование биметаллического катализатора Ni-Fe было ключевым для синтеза УНТ при относительно низкой (500°C) температуре [28]. В этих условиях диффузия катализатора в углеродные волокна при CVD была ингибирована, что способствовало равномерному росту УНТ только на поверхности и минимизировало внутренние структурные изменения волокон.

Электрофоретические методы

Q. Song и др. [29] получили композит с углеродной матрицей, причем для нанесения УНТ на карбоновые волокна применяли электрофорез. Показано, что дисперсия УНТ на поверхности волокна однородна, проникновение их в жгут также хорошее. Привитые УНТ произвольно ориентированы и лежат в плоскости, параллельной оси волокна. После прививки УНТ в течение 4, 8, 15, 30 и 60 с предел прочности жгута на разрыв увеличился с 380 до 433, 455, 508, 567 и 652 МПа соответственно. Напротив, предел прочности композитов, усиленных УНТ, выращенными методом CVD, составлял всего 268 МПа.

При включении УНТ в углепластик тем же способом прочность на межфазный сдвиг увеличилась на 124% [30]. Методом фрактографического анализа было установлено, что в структуре гибридной поверхности заметно уменьшились длина вытягивания волокна и размер трещин между волокном и матрицей, что указывает на улучшение передачи напряжения и повышение прочности на межфазный сдвиг.

В процессе производства промышленные углеродные волокна после химической обработки поверхности, такой как электролитическое окисление, кислотная промывка и плазменная обработка, всегда покрываются тонкой пленкой проклеивающего агента, который обычно представляет собой раствор или эмульсию, состоящую из полимерных компонентов и вспомогательных веществ. Химическая обработка поверхности может увеличить количество активных функциональных групп на поверхности волокна, а процесс проклейки в основном направлен на защиту волокон от повреждений и повышение совместимости между волокном и матрицей. Проклеивающий агент изменяет свойства поверхности углеродного волокна, его смачиваемость и химическое взаимодействие с эпоксидными матрицами [31].

В работе [32] после электрофоретического осаждения проводили процесс проклейки. Слой УНТ был защищен пленкой полифталазинонэфиркетона. Введение УНТ в композит, армированный углеродным волокном, привело к увеличению прочности на межслойный сдвиг на 35.6%.

В работе [33] для стимулирования диспергирования НЧ оксида графена (ОГ) в матрице и улучшения межфазной адгезии между ОГ и эпоксидной матрицей НЧ были химически модифицированы циануровой кислотой и диэтилентриамином. Функционализированный ОГ равномерно распределился по поверхности волокон. В результате было получено значительное увеличение (104.2% и 100.2%) прочности на межфазный и на межслойный сдвиг, модуля и прочности на изгиб (рис. 4).

Как видно, оптимальной является концентрация 1.0 мас. % функционализированного ОГ в про-

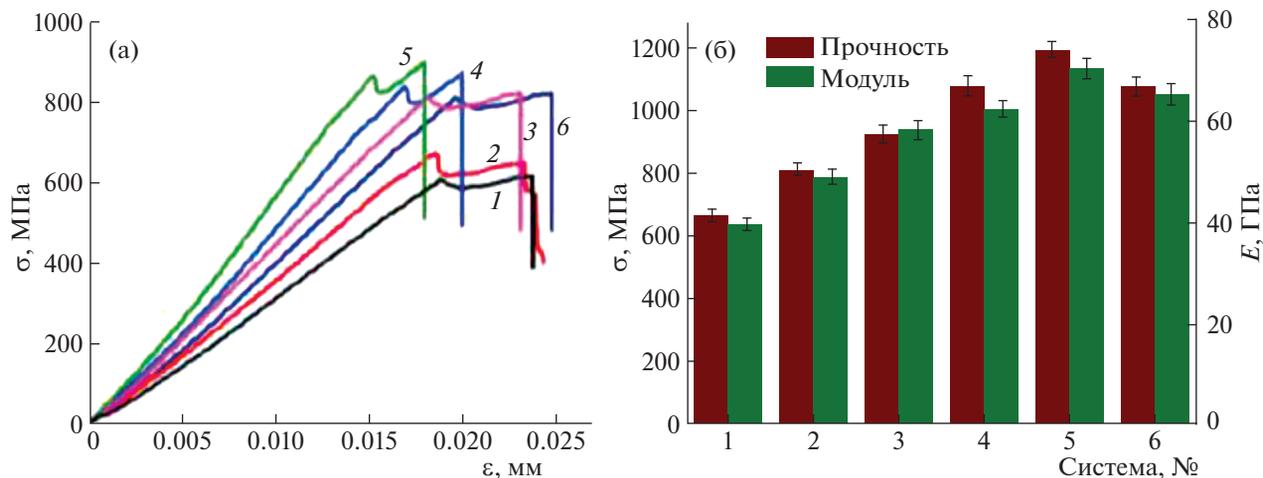


Рис. 4. Свойства композитов при изгибе: (а) кривые деформации, (б) прочность и модуль упругости. Композит без добавки (1), с добавкой нефункционализированных (2) и функционализированных ОГ (3–6); концентрация, мас. %: 0 (1), 0.5 (2, 4), 0.1 (3), 1.0 (5) и 1.5 (6); σ – напряжение, ϵ – деформация. Данные [33].

клеивающих слоях углепластика. При этом предельная деформация падает (рис. 4а, кривая 5).

J. Zhang и др. [34] изучали процессы осаждения УНТ на поверхность стекловолокна, которые включали электрофоретическое осаждение и традиционный метод нанесения покрытия погружением. Оказалось, что первый метод по сравнению со вторым обеспечивает более однородное и непрерывное распределение нанотрубок на поверхности стекловолокна. Когда волокна смешиваются с эпоксидной смолой, УНТ заметно не мигрируют от поверхности стекловолокна из-за перепутанности нанотрубок. В результате сопротивление межфазному сдвигу микропластика из одиночного волокна увеличилось более чем на 30%.

В работе [35] утверждается, что электрофоретическое осаждение – многообещающий метод нанесения однослойных УНТ на непроводящие стеклоткани и изготовления композитов при большой загрузке НЧ, расширяющий возможности применения композитов из стеклопластика. Принимая во внимание изоляционные свойства, стеклоткань закреплялась на стальной пластине и использовалась в качестве отрицательного электрода, чтобы положительно заряженные НЧ могли к нему мигрировать. Другая стальная пластина использовалась в качестве положительного электрода.

Методы химической прививки

Прививка НЧ на углеродные волокна ограничивается низкой реакционной способностью графитового углерода. Следовательно, существует потребность в создании новых методов прививки с универсальными функциональными группами.

Таковыми, например, являются карбоновые кислоты, которые могут взаимодействовать со многими органическими и неорганическими материалами.

F. Zhao и Y. Huang [36] с целью изменения поверхностной энергии, увеличения смачиваемости или шероховатости поверхности углеродных волокон для улучшения их связи с матрицей функционализировали НЧ силсесквиоксана. Для этого сначала проводили реакцию окисленных азотной кислотой волокон с этилендиамином, а затем аминогруппы реагировали с НЧ. В результате функционализации углеродных волокон межфазная прочность увеличивается с 46.8 МПа до 80.6 МПа. Влияние прививки НЧ на межфазные свойства композитов при динамической нагрузке демонстрирует рис. 5, на котором показано изменение действительного модуля (E') и $\text{tg } \delta$ в зависимости от температуры для композитов, армированных необработанными и модифицированными углеродными волокнами. Как видно, E' увеличился с 56 до 65 ГПа ниже T_g и с 2.9 до 4.1 ГПа выше T_g . Температура стеклования композитов с необработанными волокнами составляла $\sim 139^\circ\text{C}$, а T_g модифицированных композитов $\sim 152^\circ\text{C}$.

Высокая кристалличность арамидных волокон делает их поверхность химически инертной и микроскопически гладкой. В результате их адгезионная связь с большинством матриц плохая, и обычно требуется обработка поверхности для усиления взаимодействия [37]. Одним из подходов является прививка таких НЧ, как УНТ [38, 39], ОГ [40], TiO_2 [41], ZnO [42].

W. Chen и др. [38] предложили следующий подход. Для введения аминогрупп, с которыми реаги-

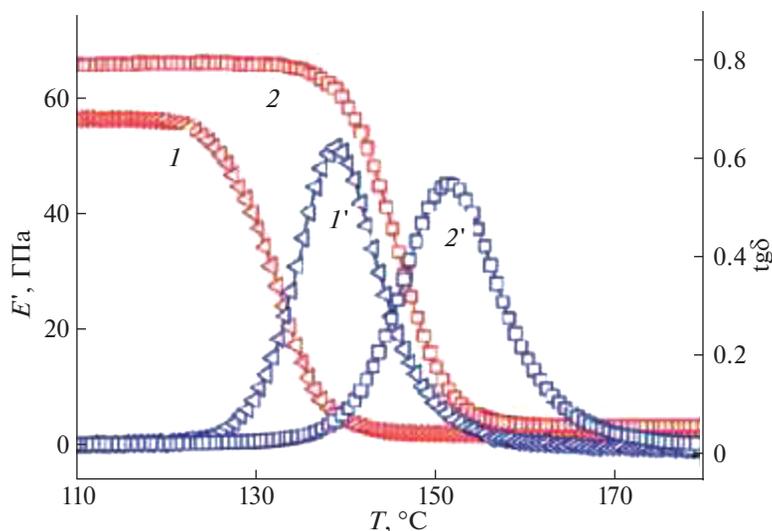


Рис. 5. Изменение действительного модуля E' (1, 2) и $\operatorname{tg} \delta$ (1', 2') в зависимости от температуры для композитов, армированных необработанными (1, 1') и модифицированными (2, 2') углеродными волокнами. Данные [36].

ровали многослойные УНТ, функционализированные СОС1, кевларовые волокна были обработаны раствором, состоящим из гексаметилендиизоцианата, 1,4-диазабикклооктана и толуола. После прививки УНТ межфазная прочность композита выросла с 37.5 до 49.1 МПа.

В работе [40] для создания на поверхности волокон Кевлара слоя, содержащего аминогруппы, провели сополимеризацию аллиламина и октадиена (молярное соотношение 3/1) с использованием плазмы. Затем функционализированные волокна обработали 10-процентным раствором ОГ с рН, равным 6 или 9. Лучший результат получен во втором случае: среднее значение прочности на разрыв модифицированных волокон выросло на ~8%, межфазная прочность на сдвиг увеличилась на 44.7%.

Модификация поверхностного слоя

В работе [43] раствор УНТ/полиакрилонитрил был распылен на поверхности тканых материалов из углеродных волокон, и УНТ были зафиксированы в поверхностном слое волокон термической обработкой при 300°C. Композиты с УНТ были изготовлены с использованием тканых материалов путем сборки из стекломатов при вакуумной упаковке (VARTM) [44]. Углепластик с УНТ показал повышение прочности на разрыв на 22% по сравнению с исходным композитом.

М. Rafiee с соавторами [45–47] разработали производственный подход изготовления углепластиков с применением НЧ при одновременном армировании матрицы и волокон, воспользовавшись методом VARTM. НЧ добавлялись в композиты в два приема: один для проклейки

ткани, другой — для усиления матрицы. Проклейку стекломатов раствором заданного состава проводили при помощи пистолета-распылителя внутри вытяжного шкафа с целью обеспечения полного испарения растворителя. Использование НЧ (УНТ, графен, ОГ и т.п.) привело к значительному улучшению механических [45], теплофизических [46] и усталостных [47] свойств углепластиков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данный обзор не претендует на исчерпывающее изложение и анализ всех опубликованных к настоящему времени результатов по применению НЧ для усиления волокнистых композитов. В частности, проигнорирован обзор А. Mirabedini и др. [48], в котором рассмотрены углепластики с использованием для этих целей графена. В задачу предлагаемой статьи входит демонстрация синергизма при совмещении нано- и волокнистых композитов. Подчеркнуто, что прививка НЧ на волокна более эффективна, чем модификация матрицы.

Работа выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН (регистрационный номер темы АААА-А19119032690060-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Турусов Р.А. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 8. С. 50.
2. Водовозов Г.А., Осипчик В.С., Мараховский К.М. и др. // Успехи химии хим. технологии. 2015. Т. 29. № 10. С. 20.
3. Park Y.-B., Lee B.-H., Kweon J.-H., Choi J.-H. and Choi I.-H. // Compos. Struct. 2012. V. 94. № 2. P. 625.

4. Yun J.-H., Choi J.-H. and Kweon J.-H. // *Compos. Struct.* 2014. V. 108. P. 409.
5. Saghafi H., Fotouhi M., Minak G. // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. № 12. P. 2406.
6. Wu Q., Zhao R., Ma Q. and Zhu J. // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 163. P. 34.
7. Hussein S.I. // *Nano Hybrids Compos.* 2018. V. 22. P. 23.
8. Gobi N., Vijayakumar D., Keles O., Erogbogbo F. // *ACS Omega.* 2017. V. 2. № 8. P. 4356.
9. Kusmono K., Wildan M.W., Mohd Ishak Z.A. // *Int. J. Polym. Sci.* 2013. V. 2013. ID 690675.
10. Wichmann M.H.G., Sumfleth J., Gojny F. H., Quaresimin M., Fiedler B., Schulte K. // *Eng. Fract. Mech.* 2006. V. 73. № 16. P. 2346.
11. Pathak A.K., Borah M., Gupta A. et al. // *Compos. Sci. Technol.* 2016. V. 135. P. 28.
12. Wan Y.-J., Tang L.-C., Gong L.-X. et al. // *Carbon.* 2014. V. 69. P. 467.
13. Bourchak M., Algarni A., Khan A., Khashaba U. // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 167. P. 164.
14. Aldajah S., Haik Y. // *Mater. Design.* 2012. V. 34. P. 379.
15. Дворецкий А.Э., Демичев В.И., Александров Н.Г. и др. // *Констр. композ. матер.* 2017. № 3. С. 34
16. Chen Y., Pan F., Guo Z. et al. // *J. Mech. Phys. Solid.* 2015. V. 84. P. 395.
17. Soliman E., Kandil U., Taha M. // *Materials.* 2014. V. 7. № 6. P. 4640.
18. Ogasawara T., Ishida Y., Kasai T. // *Compos. Sci. Technol.* 2009. V. 69. № 11–12. P. 2002.
19. Xu Y., Hoa S.V. // *Compos. Sci. Technol.* 2008. V. 68. № 3–4. P. 854.
20. Ladani R.B., Ravindran A.R., Wu S. et al. // *Compos. Sci. Technol.* 2016. V. 131. P. 98.
21. Zhao Z., Teng K., Li N. et al. // *Compos. Struct.* 2017. V. 159. P. 761.
22. Dai G., Mishnaevsky L. // *Compos. Sci. Technol.* 2014. V. 91. P. 71.
23. Kim K.J., Yu W.-R., Youk J.H., Lee J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. № 40. P. 14041.
24. Guo J., Lu C. // *Carbon.* 2012. V. 50. № 8. P. 3101.
25. Laachachi A., Vivet A., Nouet G. et al. // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. № 3. P. 394.
26. Lv P., Feng Y., Zhang P. et al. // *Carbon.* 2011. V. 49. № 14. P. 4665.
27. Kim K.J., Yu W.-R., Youk J.H., Lee J. // *Carbon.* 2013. V. 54. P. 258.
28. Lee G., Youk J.H., Lee J. et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2016. V. 68. P. 118.
29. Song Q., Li K., Li H., Fu Q. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2013. V. 29. № 8. P. 711.
30. Li Q., Church J.S., Naebe M., Fox B.L. // *Carbon.* 2016. V. 109. P. 74.
31. Ma Q., Gu Y., Li M., Wang S., Zhang Z. // *Appl. Surface Sci.* 2016. V. 379. P. 199.
32. Zhang S., Liu W.B., Hao L.F. et al. // *Compos. Sci. Technol.* 2013. V. 88. P. 120.
33. Ma L., Zhu Y., Feng P. et al. // *Compos. B.* 2019. V. 176. № 10. ID 107078.
34. Zhang J., Zhuang R., Liu J. et al. // *Carbon.* 2010. V. 48. № 8. P. 2273.
35. Li J., Wu Z., Huang C., Li L. // *Compos. Sci. Technol.* 2014. V. 104. P. 81.
36. Zhao F., Huang Y. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 11. P. 3695.
37. Fan W., Tian H., Wang H. et al. // *Polym. Test.* 2018. V. 72. P. 147.
38. Chen W., Qian X.-M., He X.-Q. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 123. № 4. P. 1983.
39. O'Connor I., Hayden H., Coleman J.N. // *Small.* 2009. 5. № 4. P. 466.
40. Hussain S., Yorucu C., Ahmed I. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 258. P. 458.
41. Wang B., Duan Y., Zhang J. // *Mater. Design.* 2016. V. 103. P. 330.
42. Patterson B.A., Sodano H.A. // *ACS Appl. Mater. Interfac.* 2016. V. 8. № 49. P. 33963.
43. Lee G., Ko K.D., Yu Y.C. et al. // *Compos. A.* 2015. V. 69. P. 132.
44. McCrary-Dennis M.C., Okoli O.I. // *J. Reinforc. Plast. Compos.* 2012. V. 31. № 24. P. 1687.
45. Rafiee M., Nitzsche F., Laliberte J. et al. // *Polym. Compos.* 2019. V. 40. № S2. P. E1732.
46. Rafiee M., Nitzsche F., Laliberte J. et al. // *Compos. B.* 2019. V. 164. P. 1.
47. Rafiee M., Hosseini Rad S., Nitzsche F. et al. // *Polymers.* 2020. V. 12. № 9. P. 2135.
48. Mirabedini A., Ang A., Nikzad M. et al. // *Adv. Sci.* 2020. V. 7. № 11. ID 1903501.

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12+536

АССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА И ПРОБЛЕМА РАСЧЕТА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПАРОЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМ

© 2021 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

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

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 08.10.2020 г.

После доработки 03.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Необходимость учета колебательных движений молекул в связанных состояниях системы пар–жидкость для расчета термодинамических функций (ТФ) системы ставит вопрос о возможности их выделения из общего коллективного кинетического вклада и о способах их описания. В работе использована молекулярно-кинетическая теория на базе кластерного подхода (КП) в модели решеточного газа (МРГ). Известное для разреженного пара представление о существовании физически связанных групп частиц флюида, формирующих ассоциаты, расширено на весь диапазон плотностей парожидкостной системы. Предложена ассоциативная модель флюида, отражающая области существования разреженного и плотного флюида, разные типы движений молекул, а также эффекты ангармонических колебаний атомов в связанных состояниях. Колебания частиц, начиная от изолированного димера до плотной фазы, рассчитаны в квазидимерной модели, отражающей средние локальные частоты колебаний. В плотных флюидах представления об ассоциатах характеризуют локальные флуктуации плотности. Парные потенциалы взаимодействия молекул под влиянием ангармонизма колебаний в связанных ассоциатах перенормируются в многочастичные потенциалы. Обсуждена проблема расчета ТФ с помощью метода корреляционных функций, активно используемого в теории жидкости и в КП для МРГ. Суть проблемы состоит в двух возможностях расчета свободной энергии: по молекулярным функциям распределений и по термодинамическим связям. Для строгого расчета ТФ сформулирован подход за счет использования модельных свободных энергий. Новый подход вводит в теорию жидкости статсумму и обеспечивает самосогласованность описания равновесия и кинетики.

Ключевые слова: связанные состояния молекул, межмолекулярные колебания, жидкость, инертный газ, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, интегральные уравнения, теория жидкости, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453721090302

Колебательные движения традиционно рассматриваются при обсуждении термодинамики разреженных газов [1, 2] и в твердых телах [3–5]. Методы решений уравнений для определения частот гармонических колебаний одинаковы как для изолированных молекул, так и для твердого тела, рассматриваемого как большая многоатомная молекула. Но уже для простейшего разупорядоченного бинарного сплава симметрия пропадает, и решение задачи сталкивается с большими вычислительными сложностями [6]. Промежуточные плотности отвечают наличию в системе неидеального газа и жидкости, а также дефектному твердому телу.

В паровой фазе молекулы по мере увеличения плотности формируют связанные между собой димеры, тримеры, и т.д. разные ассоциаты (или кластеры), вплоть до малых капель или аэрозолей. В жидкой фазе все частицы находятся в свя-

занном состоянии, и колебания — один из видов их теплового движения [7]. Состояние пара традиционно описывают вириальными уравнениями, которые никак не связаны с колебаниями молекул в силу формального способа построения членов вириального разложения как чисто математического приема построения статсумм [8–10]. То же самое относится к работам по теории жидкого состояния на базе интегральных уравнений (ИУ) [11–16]. В более ранних работах обсуждалась необходимость учета в неидеальных газах присутствия реальных физических групп молекул (ассоциатов) с их внутренними свойствами [17–20], различные аспекты этой проблемы обсуждаются и в настоящее время [21].

В модели решеточного газа (МРГ), которая активно используется для описания объемных разупорядоченных систем (адсорбционных, абсорбционных, твердых и жидких растворов и т.д.),

традиционно считается [20, 22–29], что внутренние колебательные движения отделяются от конфигурационных состояний частиц системы. При таком допущении все *межмолекулярные* колебания автоматически исключаются из рассмотрения. Мотивацией для такого разделения служит различие указанных частот, как правило, на порядок и больше. В работе [30] впервые поставлен вопрос о необходимости явного учета влияния межмолекулярных колебаний на конфигурационные состояния частиц смеси, что изменило вид уравнений в кластерном подходе (КП) на равновесное распределение компонентов смеси. Уравнения [30] формально учитывают статсуммы всех внутренних движений молекул однофазной системы. В данной работе предложена ассоциативная модель флюида, в которой конкретизируются модели внутренних движений с помощью представления о существовании физически связанных групп частиц флюида во всем диапазоне плотностей парожидкостной системы.

Новая модель отражает существование разреженной и плотной фаз, разные типы движений молекул, а также эффекты ангармонических колебаний частиц в связанных состояниях (отсутствующие в других теориях флюидов). Для систем с низкой плотностью новый подход позволяет учесть связанные состояния между реальными молекулами с образованием ассоциатов по аналогии с ассоциатами в растворах (но здесь растворителем служит вакуум), а для плотных жидкостей представления об ассоциатах характеризуют локальные флуктуации плотности. Модель позволяет рассчитать частоты их колебаний, которые отсутствуют в теории ИУ [11–16] (хотя в ряде книг [12, 15] указывается на неявный учет колебаний в этих теориях). Отметим, что эффекты ангармонизма колебаний могут играть важную роль в термодинамической устойчивости фаз.

Вопрос о роли вкладов межмолекулярных колебаний молекул в термодинамические функции парожидкостных смесей до настоящего времени не имеет удовлетворительного решения для большинства систем [31]. Во многом это связано с тем, что для расчета молекулярных распределений в ИУ используется метод корреляционных функций (КФ), который обходит этап построения статсумм для их расчета. Получающиеся молекулярные распределения не связаны напрямую с построением статсуммы и, следовательно, со свободной энергией F . Поэтому возникают вопросы о соответствиях между точностями расчета молекулярных распределений и термодинамических функций (ТФ), и о том, как они связаны с учетом эффектов корреляции в пространственном распределении молекул. Возможность различий в расчетах ТФ была отмечена в [12], но до настоящего времени нет обсуждения и решений этой проблемы вследствие сложности использования ИУ.

Дуализм МРГ позволяет использовать оба метода (статсумм и КФ). В данной работе использован метод КФ для МРГ в версии КП, что позволило рассмотреть указанную проблему в более широкой постановке вопроса, чем в работе [12]. Неоднозначность расчета свободной энергии продемонстрирована на примере квазихимического приближения (КХП), учитывающего только прямые корреляции. Для строгого расчета ТФ сформулирован подход с использованием модельных свободных энергий. Новый подход вводит в теорию жидкости статсумму и обеспечивает самосогласованность описания равновесия и кинетики.

АССОЦИАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДА

Основные положения

Притяжение молекул пара приводит к образованию связанных групп димеров, тримеров и т.д. вплоть до расслаивания фаз, в зависимости от температуры и давления. В связанных ансамблях молекул (это – ассоциаты и сама жидкая фаза) через колебания с разными амплитудами смещений реализуется их тепловое движение. Формально все эти перечисленные состояния отражаются традиционным гамильтонианом [8–14, 20]:

$$H = \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varepsilon_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1)$$

где \mathbf{p}_i и m_i – импульс и масса i -й частицы, $1 \leq i \leq N$, N – число частиц системы, ε_{ij} – энергия парного взаимодействия частиц с координатами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j .

Построение уравнений для неидеального газа проводится путем интегрирования по импульсам всех частиц и отделения конфигурационного интеграла $Q_N(\text{con})$, что в итоге, приводит к следующей записи статистической суммы системы Q_N :

$$Q_N = \langle \exp[-\beta H(\{p, r\})] \rangle = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{Q_N(\text{conf})}{N!}, \quad (2)$$

$$Q_N(\text{con}) = \int_V \cdots \int_V dr_1 \cdots dr_N \exp \left(-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \varepsilon_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right), \quad (3)$$

где h – постоянная Планка, $\beta = (kT)^{-1}$, k – постоянная Больцмана; множитель $(2\pi m k T / h^2)^{3/2}$ в степени числа частиц N представляет собой результат интегрирования по импульсам каждой поступательно движущейся частицы в объеме системы V , при заданной температуре T ; фигурные скобки $\{\dots\}$ означают полную совокупность величин. После отделения импульса конфигурационный интеграл $Q_N(\text{con})$ не может содержать колебания, так как они описываются тем же исход-

ным гамильтонианом (1) при разложении смещений в окрестности положений равновесия частиц. Аналогично для жидкости при построении цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) априори проводится усреднение по всем импульсам системы [11–16]. Поэтому для учета связанности частиц необходимо перегруппировать слагаемые гамильтониана, чтобы внутренние связи в ассоциатах были учтены явным образом. Данный факт имеет значение для учета числа степеней свободы частиц, находящихся в системе. Молекулы пара участвуют в трех типах движения (поступательном, вращательном и колебательном), и каждое из них вносит свой вклад в термодинамические функции. По времени релаксации эти типы движений также отличаются. Это легко заметно для газа: характерное время составляет 10^{-13} – 10^{-12} с для колебательного движения и 10^{-10} – 10^{-9} с – для поступательного движения. Для жидкости характерное время колебательного движения сохраняется, а для поступательного движения оно увеличивается на 3–5 порядков.

Будем рассматривать ассоциаты, находящиеся в газовой и жидкой фазах. Ассоциаты газовой фазы A_n , где n – число исходных мономеров A , характеризуются своими размерами и формой. Каждый ассоциат рассматривается как независимый сорт частиц общей смеси [32], имеющий свои степени свободы, зависящие от числа n . Малые ассоциаты имеют поступательную степень свободы центра масс, вращательную степень свободы ассоциата и остальные $3n - 6$ степеней свободы являются колебательными (для линейных ассоциатов число степеней свободы равно $3n - 5$, но кроме $n = 2$ и 3 они не будут устойчивыми). Ассоциаты в жидкой фазе рассматриваются с позиции инверсии фаз, и малые ассоциаты вакансий V_n формируют аналогичные типы конфигурации. Сами вакансии не имеют ни массы, ни момента инерции, ни колебаний. Они участвуют во внутренних локальных конфигурациях частиц A плотной фазы, которая может меняться в широких пределах, поэтому колебательные движения мономеров A реализуются в ассоциатах на разных пространственных шкалах. Для жидкости естественно не учитывать поступательное и вращательное движения фазы как целого.

Статсуммы, относящиеся к изолированным частицам, хорошо известны [13, 33–35]. Движения ассоциатов как целого описываются уравнениями свободного движения и вращения и задаются своими молекулярными параметрами: массой и моментом инерции. Увеличение размера ассоциата меняет массу и момент инерции. Колебательные движения внутри ассоциата зависят от энергии межчастичного взаимодействия, связанной с мгновенными распределениями соседей, и которые формируют локальные механические

модули через вторые производные от потенциальной функции. Теория колебательного движения также изложена в работах [1–4], поэтому ниже остановимся только на вопросах связи колебаний с локальными конфигурациями компонентов смеси ($A + V$).

Уточним отличие данной схемы от традиционной модели ассоциированных растворов [32], активно используемой в термодинамике для смесей с произвольным числом компонентов во всех фазах. В [32] рассматриваются системы с многоатомными молекулами, для которых важна взаимная ориентация, и которые имеют большую энергию связи, чем взаимодействия с другими молекулами смеси или их функциональными группами. Образование ассоциата меняет характер вращений и колебаний по сравнению с исходными мономерами. Ниже рассматриваются только сферически-симметричные молекулы (типа метана) или атомы инертного газа, в которых отсутствуют эффекты, связанные с разными ориентациями молекул. Тогда наиболее четко проявляются обсуждаемые свойства димеров, тримеров и n -меров, формирующихся из одинаковых мономеров (атомов или молекул). Эти межмолекулярные колебания мономеров – внутримолекулярные колебания ассоциата, как в паре, так и в объемной фазе. (В системах [32] частоты внутримолекулярных колебаний до одного-двух порядков больше частот межмолекулярных колебаний.)

Каждый ассоциат имеет статистическую сумму, состоящую из статсумм отдельных движений $Q = Q_{\text{tran}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{vib}}$ (поступательного, вращательного и колебательного), которая зависит от фазы, содержащей ассоциат. Для большей наглядности изложения упростим систему – будем смотреть взаимодействия ближайших соседей $R_{\text{lat}} = 1$, и ограничимся типами ассоциатов для некоторого мономера и его z ближайших соседей, где z – число соседних молекул первой координационной сферы (к.с.), т.е. до ассоциата размера $(1 + z)$. Соответственно полное число импульсов в (1) распределяется на импульсы движения центров масс разных ассоциатов, импульсы вращений относительно центров масс каждого ассоциата и на импульсы колебательного движения внутри каждого ассоциата.

Гамильтониан ассоциативной модели флюида

Исходный гамильтониан (1) для парожидкостной системы разбивается на группы ассоциатов разного размера:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} H_n + H_{\text{phase}}, \\
 H_n &= \sum_{1 \leq i \leq n} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{1 \leq i < j \leq n} \epsilon(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \\
 &= H_{\text{tran}}(n) + H_{\text{rot}}(n) + H_{\text{vib}}(n) + H_{\text{lat}}(n),
 \end{aligned} \quad (4)$$

здесь H_n – гамильтониан ассоциата размера (n – число частиц мономера), H_{phase} – гамильтониан жидкой фазы; n_{max} – максимальный размер ассоциата ($n_{\text{max}} = 1 + z$), учитываемых в дискретном виде. Слагаемые $H_{\text{tran}}(n)$, $H_{\text{rot}}(n)$, $H_{\text{vib}}(n)$ представляют собой соответственно вклады поступательного, вращательного и колебательного движений ассоциата n ; $H_{\text{lat}}(n) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} \epsilon_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ – решеточный вклад в полную энергию ассоциата K , состоящий из межчастичных потенциалов, нижний символ 0 означает, что рассматривается только основное состояние системы при $T = 0$ К. Отдельные вклады равны: $H_{\text{tran}}(n) = \mathbf{P}_n/2M_n$, \mathbf{P}_n и M_n – импульс и масса кластера n , $H_{\text{rot}}(n) = (1/2)\sum_{\delta} I_{\delta}\Omega_{\delta}^2$, I_{δ} – главный момент инерции, $\delta = x, y, z$; Ω_{δ} – компонента δ угловой скорости; $H_{\text{vib}}(n)$ – классический гамильтониан колебательного движения ассоциата K , состоящий из членов кинетической и потенциальной энергии частиц.

Обозначим через N – полное число частиц мономеров в системе, на него проводится нормировка всех ассоциатов и плотности частиц системы с учетом баланса

$$N = N_{\text{ass}} + N_{\text{phase}},$$

$$N_{\text{ass}} = \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} N_n, \tag{5}$$

где N_n – число ассоциатов размера n , N_{ass} – число дискретно рассматриваемых ассоциатов, N_{phase} – число частиц в жидкой фазе, которая объединяет любые иные ассоциаты с размером $n > n_{\text{max}}$. Общая доля ассоциатов в системе N_{ass} может меняться от нуля до единицы.

В газовой фазе изолированные частицы совершают поступательное и вращательные движения, зависящие от массы и формы ассоциата. Расчет статсумм таких движений проводится по известным стандартным формулам [13, 33–35]. Выполняя интегрирование по импульсам для всех частиц системы (1) получим

$$Q_N = \langle \exp[-\beta H(\{p, r\})] \rangle = \prod_{n=1}^{n_{\text{max}}} Q_{N_n} Q_{\text{phase}} =$$

$$= \prod_{n=1}^{n_{\text{max}}} \langle \exp[-\beta H_n(\{p, r\})] \rangle Q_{\text{phase}},$$

$$Q_{N_n} = \langle \exp[-\beta H_n(\{p, r\})] \rangle =$$

$$= \left(\frac{2\pi m_n k T}{h^2} \right)^{3N_n/2} \frac{Q_n(\text{con})}{n!},$$

$$Q_n(\text{con}) = \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_n \exp(-\beta H_{\text{int}}(n)),$$

где Q_{N_n} – статсумма ассоциата N_n , $Q_{\text{phase}} = \langle \exp(-\beta H_{\text{phase}}) \rangle$ – статсумма жидкой фазы.

Усреднение в (6) по импульсу проводится отдельно для разных степеней свободы изолированных ассоциатов и по колебательным движениям связанных частиц. Вместо одной величины $(2\pi m k T/h^2)^{3/2}$ в полной статсумме системы (2) при усреднении по импульсу любой частицы получается спектр различных вкладов поступательных движений ассоциатов, зависящих от их масс $(2\pi m_n k T/h^2)^{3/2}$, где m_n – масса ассоциата n , и вращательных степеней свободы $\pi^{1/2} \prod_{\delta} (8\pi^2 I_{n\delta} k T/h^2)^{1/2}$, зависящих от массы и момента инерции ассоциата. Для колебательных движений внутри ассоциата n импульсы порождают спектр частот $\{v\}$, а усреднение по ним приводит к формированию функции распределений частот в ассоциате $g(v, n)$. Для нахождения спектра частот $\omega = 2\pi\nu$ требуется решение уравнений движения Ньютона при разложении смещений в (1) в окрестности положений равновесия частиц [1–5]. В общем случае для системы из N_n частиц решение динамической задачи на определение частот гармонических колебаний дает $3N_n$ разных частот, $1 \leq j \leq 3N_n$, которые приводят к статистической сумме колебательных движений Q_{N_n}

$$Q_{N_n} = \exp(-\beta E_{\text{pot}}(n)) \times$$

$$\times \prod_{j=1}^{3N_n} \exp(-\beta h\nu_j(n)/2) / [1 - \exp(-\beta h\nu_j(n))], \tag{7}$$

где $E_{\text{pot}}(n)$ – потенциальная энергия ассоциата, отвечающая состоянию равновесия. Для плотной фазы все выражения, характеризующие колебательные движения, выписываются аналогично с заменой величины N_n на N_{phase} .

В работе [30] показано, что для дискретной модели усреднение по импульсам приводит к появлению статсумм движений молекул внутри ячеек f вместо импульсных слагаемых в выражении (4):

$$H_f^i(\alpha) = \prod_g v_f^i(r_f^i | \alpha) \gamma_g^j(r_g^j) \gamma_f^j(r_f^j),$$

$$v_f^i(r_f^i | \alpha) = -\beta^{-1} \ln[a_f^i(r_f^i | \alpha) P_i], \tag{8}$$

где $a_f^i(r_f^i | \alpha) = Q_f^i(r_i | \alpha) b / Q_i^0$ – локальная константа удерживания (это – константа Генри для задач адсорбции и абсорбции при дополнительном учете потенциала ад- или абсорбента) частицы i в ячейке f . Здесь учтено, что μ_i – химический потенциал молекулы i , связанный с $\mu_i = \mu_i^0 + \beta^{-1} \ln[\beta P_i / Q_i^0]$ парциальным давлением P_i недиссоциирующей молекулы i , μ_i^0 – точка отсче-

та для химического потенциала: $\mu_i^0 = 0$ для свободной частицы в газовой фазе или $\mu_i^0 = \varepsilon_i$ для адсорбированного состояния; Q_i^0 – статсумма частицы в газе. Выражения (8) отражают зависимость внутренних состояний частицы i от конкретного типа расположения всех соседей α . Изменение состояния занятости любого из соседних узлов α меняет потенциал, в котором движется центральная частица i , и соответственно меняются ее три типа эффективных движений [30]:

$$Q_f^i(r_i|\alpha) = Q_f^i(r_i|\alpha)_{\text{tran}} Q_f^i(r_i|\alpha)_{\text{rot}} Q_f^i(r_i|\alpha)_{\text{vib}}. \quad (9)$$

Выражение (8) позволяет применить КП [29], чтобы построить уравнения на ФР, через которые строится вся термодинамика. Прежде чем построить эти уравнения для ассоциативной модели, рассмотрим статсуммы молекул в исследуемой системе.

Статсуммы внутренних движений

Модель трансляций для ассоциатов. Свободные трансляционные движения молекул реализуются в газовой фазе, такой же тип движения в поле соседей переносится на движение молекул в жидкости. Поступательное движение характеризуется статсуммой $Q_r(k, \sigma)$, отражающей тепловое движение молекул флюида [36–38] (символ α заменяется (k, σ) , где k – число соседних мономеров, σ – номер неприводимой конфигурации для k соседей [13, 22]). Главное отличие новой модели заключается в учете возможности переноса ассоциата (или группы мономеров) как целого. В этом случае после интегрирования по импульсам ассоциатов размера $K = (1 + k)$ появляется коэффициент $(2\pi(1 + k)mkT/h^2)^{3N_K/2}$. Для газа это – очевидный результат, но формально та же схема трансляции может реализоваться и в жидкости в виде так называемой коллективной диффузии. Для такого переноса необходимо соответствующее разрежение среды, вероятность которого резко уменьшается с ростом плотности, и чтобы контролировать размер ассоциата, необходимо ввести вакансионное окаймление кластера, которое заключается во введении вакансий вокруг всего кластера, чтобы гарантировать его полную изолированность от других частиц системы. Возможности такого пути были продемонстрированы в работе [39], в которой рассчитывались вероятности образования вакансионного окаймления вокруг кластеров малого размера. Аналогичные схемы могут быть использованы и для схемы коллективной диффузии без вакансионного окаймления, но с учетом минимального объема разрежения, необходимого для прохождения ассоциата.

Второй вопрос в расчете $Q_{\text{tr}}(k, \sigma)$ – знание доступного (или, наоборот, исключенного) объема, в котором может двигаться центр масс ассоциата. Этот объем вводится как доля объема ячейки, не блокируемая соседними частицами в зависимости от конфигурации соседей (k, σ) . Данный вопрос подробно изложен в работах [36, 40]. Соседи блокируют часть объема ячейки, поэтому вместо полного объема ячейки $v_0 = V/M$, где V – объем системы, M – число ячеек, для движения центра масс остается меньшая часть $v(\theta) (< v_0)$, зависящая от плотности θ системы. Было принято допущение о возможности использования геометрической модели на базе схемы пирамид, окружающей связи, для оценки зависимости $v(\theta)$ как функции локальных конфигураций (k, σ) и их объемов $v(k, \sigma)$. В геометрической модели принимается, что соседи находятся в центрах своих ячеек. В зависимости от способа расположений соседей средняя величина $v(\theta)$ выражается как $v(\theta) = \sum_{k, \sigma} b(k, \sigma)v(k, \sigma)\Lambda_A(k, \sigma)$, где $b(k, \sigma)$ и $\Lambda_A(k, \sigma)$ – весовой фактор и вероятность появления конфигурации (k, σ) . В геометрической модели величина $v(k, \sigma)$ зависит от многочастичной конфигурации соседей, т.е. статсумма трансляционного движения ассоциата $Q_{\text{tran}}(v(k, \sigma))$ является многочастичным параметром модели МРГ [36, 40].

Обсуждаемая модель оперирует только локальными распределениями соседних молекул, и для корректного отражения свойства фазы необходимо ввести дополнительный ее признак. Это достигается путем введения корректирующей функции, связывающей локальную плотность с величиной доступного/исключенного объема, или признака фазы. Данная корректирующая функция должна отражать свободное перемещение ассоциатов в газовой фазе (условно для $k < z/2$) и уменьшение вероятности трансляции в плотной жидкости (при $k \geq z/2$) с постепенным переходом в геометрическую модель [40]. Также корректирующая функция может быть сформулирована как переход от вакансионного окаймления к окаймлению из частиц мономера, формирующего фазу. Отметим, что введение признака фазы присутствует во всех двухфазных теориях [12].

Модель колебаний – квазидимерная модель. Чтобы обойти многочисленные сложности расчета частот в разупорядоченных системах была предложена оценка для расчета средней частоты колебаний в рамках так называемой квазидимерной модели, отражающая влияние температуры и локального расположения соседей [36, 41–43]. Эта модель обобщает модель Ми для жидкой фазы [33] (которая в свою очередь служит аналогом модели Эйнштейна для твердого тела [3–5]) на случай произвольных плотностей вплоть до пара.

Модель представляет собой эффективный димер, у которого первая частица представляет собой центральную частицу ассоциата, а вторая частица – всю первую координационную сферу (к.с.) со своими массами m_A , расположенными в неприводимой конфигурации (k, σ) . Из узлов к.с. выделена частица А, которая представляет собой димер, реализующийся при малых плотностях, когда $k = 1$ (для изолированного центра при $k = 0$ колебания отсутствуют). Остальные частицы к.с. по мере роста плотности $1 \leq k \leq z - 1$ играют роль фактора, изменяющего эффективную массу димера. Случай $k = z$ формально отвечает твердому бездефектному телу. Квазидимерная модель отражает локальное колебание центральной частицы в поле фиксированных соседей.

Пусть рассматривается кластер с одной центральной молекулой и его к.с. Полную совокупность конфигураций соседей будем характеризовать числами частиц соседей k и их конфигурации σ . Приведенная масса эффективного димера определяется [42] как

$$(\mu_f^A(k, \sigma))^{-1} = (m_f^A)^{-1} + [m_{g(1)}^A + \sum_{\alpha^*} m_g^A(k, \sigma)]^{-1}, \quad (10)$$

где нижние индексы указывают на положение соседей g в к.с. центрального узла f ; символ α^* означает, что указанный ближайший узел $g(1)$ исключен из полного перечня соседних конфигураций (k, σ) , он относится к димеру, соответствующему $k_A = 1$.

Соответственно с изменением эффективной массы димера меняется его механический модуль деформации для конфигурации $W_f^A(k, \sigma)$, составленный из вкладов от взаимодействий со всеми соседними частицами

$$W_f^A(k, \sigma) = W_{fg(1)}^{AA} + \sum_{\alpha^*} W_{fg}^{AA}(k, \sigma), \quad (11)$$

где каждое из слагаемых представляет собой вторую производную от соответствующей потенциальной энергии функции Ми $(n - m)$ [33] как

$$W_{fg}^{AA} = \frac{4\epsilon_{ij}}{r_{fg}^2} [D_{fg}^{AA(n)} - D_{fg}^{AA(m)}],$$

$$D_{fg}^{AA(n)} = \{n[(n + 2)\psi_{fg}^{\sigma 2} - 1]\}(\sigma_{AA}/\lambda_{fg}^{AA})^n. \quad (12)$$

$$\psi_{fg}^{\sigma 2} = [\psi_{fg}^{\sigma}]^2 = 1/3.$$

Аналогичные выражения отвечают параметру m вместо n .

Частота колебаний $v_f^i(k, \sigma)$ в квазидимерной модели равна

$$v_f^A(k, \sigma) = \frac{1}{2\pi} (W_f^A(k, \sigma)/(d(\theta)\mu_f^A(k, \sigma))^{1/2}, \quad (13)$$

где функция $d(\theta) = 1 + 2t_{AA}(\theta)$ представляет собой корректировочную функцию, описывающую пе-

реход от димера к объемной фазе в выражении для частоты колебаний, $t_{AA}(\theta)$ – условная вероятность нахождения частицы А рядом с другой частицей А. При использовании КХП она в первом приближении может быть заменена на $d(\theta) = 1 + 2k_A/z$.

Через частоту $v_f^i(k, \sigma)$, усредненную по осям, рассчитывается величина статсуммы колебательного движения

$$Q_A^{\text{vib}}(k, \sigma) = (2 \text{sh}[\beta h v_f^i(k, \sigma)/2])^{-\phi_f^i}, \quad (14)$$

где функция ϕ_f^i характеризует число колебательных степеней свободы молекулы i в узле f [44]. В простейшем случае оно зависит от числа соседних молекул как $\phi_f^A = 1 + 2(n_f^A - 1)/(z - 1)$. По построению $Q_{\text{vib}}(k, \sigma)$ зависит от многочастичной конфигурации z соседей для каждой центральной частицы в группе связанных мономеров.

Квазидимерная модель дает простейшую возможность иметь аналитическое выражение для частоты в зависимости от плотности, длины параметра решетки и температуры системы.

Влияние колебаний на латеральные взаимодействия

Колебательные движения постоянно меняют относительные расстояния между двумя частицами А–А, и это в среднем приводит к изменению латерального взаимодействия. Явная зависимость частоты колебаний от длины параметра решетки позволяет учесть эффекты ангармонизма [45–47]. В этом случае используются эффективные механические модули, которые относятся к текущему расстоянию между атомами при данной температуре, но которые формально сохраняют квадратичную зависимость от относительного смещения частиц. При понижении температуры данная процедура приводит к переходу к обычным гармоническим колебаниям. Переходя к одномерному относительному смещению пары частиц в узлах f и g и вводя веса относительных смещений (функция $S(\xi_f^A)$) для каждого кластера (k, σ) , будем иметь [48]

$$\tilde{\epsilon}_{fg}^{AA}(k, \sigma) = \int_{\lambda_{fkg}^{AA}-b}^{\lambda_{fkg}^{AA}+b^+} \epsilon_{fkg}^{AA}(\xi_{fkg}^{AA}) \varphi(\xi_{fkg}^{AA} | k, \sigma) r_{fkg}^{AA}(\xi_{fkg}^{AA}) S(\xi_{fkg}^{AA}) \times$$

$$\times d\xi_{fkg}^{AA} / \int_{\lambda_{fkg}^{AA}-b}^{\lambda_{fkg}^{AA}+b^+} \varphi(\xi_{fkg}^{AA} | k, \sigma) r_{fkg}^{AA}(\xi_{fkg}^{AA}) S(\xi_{fkg}^{AA}) d\xi_{fkg}^{AA}, \quad (15)$$

где $\varphi(\xi_{fkg}^{AA} | k, \sigma) = \exp\left[-\frac{1}{4}\beta W_{fg}^A(k, \sigma)(\xi_{fkg}^{AA} - \lambda_{fkg}^{AA})\right]$ – смещения колеблющегося центра внутри ячейки

f_k (нижний символ указывает на число соседей), функция $t_{f_{kg}}^{AA}(\xi_{f_{kg}}^{AA})$ – условная парная корреляционная ФР нахождения двух частиц АА рядом на расстоянии $\xi_{f_{kg}}^{AA}$, выраженная в континуальном КХП [29]: $t_{f_{kg}}^{AA}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = 2\theta_g^A \varphi_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA})$, где $\varphi_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = [\delta_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) + b_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA})]^{-1}$, $\delta_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = 1 + x(\xi_{f_{kg}}^{AA})[1 - \theta_f^A - \theta_g^A]$, $x(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = \exp(-\beta\varepsilon(\xi_{f_{kg}}^{AA})) - 1$, $b_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = [\delta_{f_{kg}}(\xi_{f_{kg}}^{AA})^2 + 4x(\xi_{f_{kg}}^{AA})\theta_f^A\theta_g^A]$. Колебательные смещения идут относительно текущего положения локального центра масс молекулы $\lambda_{f_{kg}}^{AA}$.

Функция $W_{f_k}^A(k, \sigma)$ для каждого кластера (k_A, σ) представляет собой механический модуль в квазидимерной модели колебаний. Весовая функция колебательных смещений в объеме трехмерной ячейки имеет вид: $S(\xi_{f_{kg}}^{AA}) = 2\pi\xi_{f_{kg}}^{AA}(\xi_{f_{kg}}^{AA} - \lambda_{f_{kg}})$, где $\lambda_{f_{kg}} = \lambda_{f_{kg}}^{AA} - [(\lambda_{f_{kg}}^{AA})^2 + b^2 - (\xi_{f_{kg}}^{AA})^2]/(2\lambda_{f_{kg}}^{AA})$. Нормировка функции $S(\xi_{f_{kg}}^{AA})$ проводится на объем фигуры, образованной двумя полусферами с радиусами b_- и b_+ , нижнее значение $b_- \sim 0.2\lambda_{f_{kg}}$. Величина $b^+ \sim 0.5\lambda_{f_{kg}}$ для жидкости [48] (для твердого тела $b_- = b^+ = 0.1\lambda_{f_{kg}}$).

Уравнение (15) показывает, что для каждого кластера (k_A, σ) имеется своя частота колебаний $\nu_f^i(k_A, \sigma)$, и исходный потенциал Ми или Леннард-Джонса (Л-Д) по-разному перенормируется внутри своего кластера. По этой причине в данном разделе внизу символа центрального узла f_k находится индекс числа соседей k . Указанное влияние колебаний на энергию взаимодействия частиц АА меняет локальное среднее расстояние между частицами АА $\lambda_{f_{kg}}^{AA}$ и локальную длину постоянной мягкой решетки $\lambda_{f_{kg}}$ вследствие эффектов ангармонизма. Этот эффект одинаково важен как для малых плотностей, так и для больших, особенно по мере увеличения температуры. Перенормированная величина $\tilde{\varepsilon}_{f_g}^{AA}(k, \sigma)$ входит во все выражения на унарные и парные ФР, и во все термодинамические функции вместо исходной величины $\varepsilon_{f_g}^{AA}$, формируя единый итерационный процесс поиска как функций унарных и парных ФР, указанных выше, так и параметров $\lambda_{f_{kg}}$. Таким образом, ассоциативная модель флюида при учете влияния колебаний на энергетические взаимодействия приводит к тому, что энергии латерального взаимодействия имеют эффективный многочастичный характер. Истинная энергия парного взаимодействия значительно больше, и

она ослабляется за счет влияния ангармонических колебаний.

Уравнения МРГ для ассоциативной модели флюида

Ограничиваясь учетом парного взаимодействия между ближайшими соседями бинарной системы, и дословно повторяя текст [29, 30], получим следующие уравнения, связывающие между собой корреляторы первого типа, отличающиеся сортом центральной частицы $i = A$ и $i = B$, и имеющие одинаковое число узлов координационной сферы, занятых частицами А, обозначенных через $n = n_{AA}$, и конфигурации соседей, будем описывать символом σ (т.е. функции $\alpha \equiv n, \sigma$, функции определены в (8)):

$$\begin{aligned} \theta_{[n, \sigma]}^B &= M_{n, \sigma}^{AB} \theta_{[n, \sigma]}^A, \\ M_{n, \sigma}^{AB} &= \exp[\beta(v_A(n, \sigma) - v_B(n, \sigma) + E_B(n, \sigma) - E_A(n, \sigma))], \end{aligned} \quad (16)$$

где $E_i(n, \sigma)$ – энергия взаимодействия центральной частицы i со своими соседними частицами А в конфигурации $\alpha \equiv n, \sigma$. Здесь допускается использование любого типа потенциальной функции взаимодействия в соответствии с влиянием ангармонизма на перенормировку потенциальных взаимодействий (15): вместо исходного парного потенциала имеем многочастичный энергетический параметр. Если $E_i(n, \sigma) = \varepsilon_{iA}n + \varepsilon_{iV}(z - n)$, то это случай парного потенциала взаимодействия [29, 30]. При $E_i(n, \sigma) = n\varepsilon_{iA}(n, \sigma) + (z - n)\varepsilon_{iB}(n, \sigma)$ имеем случай многочастичного потенциала с энергетическими характеристиками, полученными квантово-химическими методами.

На основе уравнений (16) с использованием принципа включения–исключения корреляторов разной размерности можно получить уравнения на корреляторы второго типа (они характеризуют вероятности выделенных групп частиц без информации об оставшихся частицах, по узлам которых проведено усреднение по состояниям их занятости), через которые выражаются термодинамические средние системы:

$$\begin{aligned} \theta_{n, \sigma}^B &= \sum_{k=0}^{z-n} \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} M_{n+k, \sigma}^{AB} \theta_{[n+k, \sigma]}^A = \\ &= \sum_{k=0}^{z-n} \sum_{\sigma(n+k)} b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)} M_{n+k, \sigma}^{AB} \times \\ &\times \sum_{r=0}^{z-n-k} \sum_{\sigma(n+k+r)} b_{\sigma(n+k+r)}^{\sigma(n+k)} (-1)^r \theta_{n+k+r, \sigma}^A. \end{aligned} \quad (17)$$

Величины $b_{\sigma(n+k)}^{\sigma(n)}$ элементарно подсчитываются по виду “неприводимых” конфигураций [29, 30] и полностью аналогичны хорошо известным неприводимым диаграммам Майера для неидеаль-

ных газов [9, 13]. Задавая разные варианты расцеплений функций $\theta_{n+k+r,\sigma}^A$, находящихся в правых частях (17), получим замкнутые системы уравнений на локальные распределения частиц.

Важная особенность уравнений (17) – все локальные конфигурации выражаются через разность величин $v_A(n, \sigma) - v_B(n, \sigma)$, формирующих выражение для химического потенциала молекул μ_A в случае рассматриваемой парожидкостной системы, когда компонент В отвечает вакансиям ($i = V$) с нулевыми энергетическими параметрами взаимодействия и отсутствием внутренних движений, т.е. узел занят частицами А или V (свободен).

Приведем для конкретности выражения для системы уравнений (17) в простейшем случае учета прямых корреляций в КХП. В КХП символ σ не играет роли, и все числа соседей k равновероятны: $\sum_{\sigma(k)} b_{\sigma(k)}^{\sigma(0)} = C_z^k$, где $C_z^k = z!/(k!(z-k)!)$ – число сочетаний из z по k . Тогда уравнение на локальные заполнения узлов (или изотермы) запишутся как

$$\beta P_A / Q_A^0 = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} \sum_{k=0}^z \sum_{\sigma(k)} b_{\sigma(k)}^{\sigma(0)} \frac{\Lambda_A(k, \sigma) E_A(k, \sigma)}{Q_A(k, \sigma)}, \quad (18)$$

$$E_A(k, \sigma) = [E_{AA}(k, \sigma)]^{k_{AA}(\sigma)} [E_{AV}(k, \sigma)]^{z - k_{AA}(\sigma)},$$

где P_A – парциальное давление молекул А в термостате, Q_A^0 – статсумма частиц А в идеальном газе термостата. Сомножители $E_{Aj}(k, \sigma) = \exp(-\beta \epsilon_{Aj}(k, \sigma))$ отражают присутствие соседей j в конфигурационном интеграле, в поле которых реализуются внутренние движения центральной частицы А; $\epsilon_{Aj}(k, \sigma)$ – эффективный многочастичный потенциал взаимодействия центральной частицы А для кластера (k, σ) со своими соседями j , энергии взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю $\epsilon_{iV} = \epsilon_{VV} = 0$. Функция $\Lambda_A(k, \sigma)$ представляет собой условную кластерную функцию распределения порядка $(1+z)$: $\Lambda_A(k, \sigma) = \theta_A(k, \sigma) / \theta_A$, в КХП имеем $\theta_A(k, \sigma) = \theta_A [t_{AA}(k, \sigma)]^k [t_{AV}(k, \sigma)]^{z-k}$ [22], где $t_{ij}(k, \sigma) = \theta_{ij}(k, \sigma) / \theta_i$, $\theta_{ij}(k, \sigma)$ – вероятность нахождения на соседних узлах двух частиц i и j в конфигурации (k, σ) ; условия нормировки на унарные и парные ФР: $\sum_{j=A}^V \theta_{ij}(k, \sigma) = \theta_i$ и $\theta_A + \theta_V = 1$.

Уравнения на парные ФР имеют вид

$$(\beta P_A / Q_A^0) \theta_{VA} = \theta_A \sum_{k=0}^{z-1} \sum_{\sigma(1+k)} b_{\sigma(1+k)}^{\sigma(1)} \times \frac{[t_{AA}^{AA}(k+1, \sigma) \exp(-\beta \epsilon_{AA}^{AA}(k+1, \sigma))]^{k+1} [1 - t_{AA}^{AA}(k+1, \sigma)]^{z-1-k}}{\tilde{Q}_A(k+1, \sigma)}. \quad (19)$$

Для частиц А выделены все типы движений: $Q_A(k, \sigma) = Q_A^{tr}(k, \sigma) Q_A^{rot}(k, \sigma) Q_A^{vib}(k, \sigma)$, поэтому статистические суммы отдельных вкладов должны соответствовать средним значениям чисел степеней свободы $b_A^{type}(k, \sigma)$ для каждого из типов движения (индекс *type* указывает на тип движения) так, что $b_A^{tr}(k, \sigma) + b_A^{rot}(k, \sigma) + b_A^{vib}(k, \sigma) = 3$.

Формулы (18) и (19) явно отражают влияние внутренних степеней свободы всех типов движения ассоциата на уравнения равновесного распределения частиц А при любых плотностях. В них следует конкретизировать вид статсумм в разных фазах и явным образом выделить фазу, в которой находится данный ассоциат.

Мягкая решетка

Классическая постановка МРГ [13, 20, 22] оперирует с фиксированным размером решеточной структуры λ , что отвечает условию постоянства параметра парного потенциала взаимодействия

$\epsilon = \epsilon_{AA}(\lambda)$. Учет изменения λ необходим при расчете механических свойств твердых тел [27, 49–51]. В этом случае используется так называемая средневзвешенная решетка, когда величина λ представляется как средний параметр $\lambda = \sum_{ij} \lambda_{ij} \theta_{ij}$ (где θ_{ij} – парная ФР, и λ_{ij} – расстояние между компонентами i и j). Если $\lambda_{ij} = (\lambda_{ii} + \lambda_{jj})/2$, то $\lambda = \sum_{i=1}^s \lambda_{ii} \theta_i$. Аналогичные подходы использовались и для парожидкостных систем [52, 53] как с условием $\lambda = \lambda_{AA}$ и со средневзвешенной величиной λ , когда для однокомпонентной системы необходимо доопределение значения λ_{VV} для вакансий при малых плотностях $\theta \rightarrow 0$. Обычно считается $\lambda_{VV}(\theta_A = 0) = 2^{1/6} \sigma_{AA}$, где σ_{AA} – параметр твердой сферы частицы А. Этот подход позволяет рассматривать парожидкостные системы в разнообразных сложных пористых системах [44].

Для поиска локального значения параметра решетки λ твердого тела привлекается термоди-

намическое условие $P = -\partial F / \partial V_{T,N}$ [3–5]. Однако для парожидкостных систем в МРГ данного условия недостаточно. Разбиение объема системы V на элементарные ячейки $v = V/M$, делает все унарные и парные ФР зависящими от способа разбиения объема с шагом λ , т.е. построенная выше система уравнений (8)–(15) содержит в качестве параметров модели размер ячеек $v_0 = \gamma_s \lambda^3$, γ_s – фактор формы. Использование дискретных ячеек в МРГ приводит к необходимости определений условий на размер ячеек λ .

С этой целью следует минимизировать энергию Гельмгольца системы F так, чтобы удовлетворялось условие механического равновесия системы. Для этого необходимо привлечение другого независимого определения давления. В работе [54] показано, что в качестве такого дополнительного определения давления может быть механическое определение давления по теореме вириала P_{vir} или по уравнению Гиббса – Дюгема P_{G-D} .

Уравнение Гиббса–Дюгема есть независимая связь между давлением P_{G-D} и химическим потенциалом [55, 56]. Оно не зависит от конкретных молекулярных моделей и может быть использовано для нахождения параметра λ , если приравнять $P_{vir} = P_{G-D}$, точно так же, как $P_{ther} = P_{G-D}$. Выражение для давления по уравнению Гиббса–Дюгема P_{G-D} или давления “расширения”, которое играет в объемной фазе роль уравнения состояния [36, 57, 58], имеет вид: $Md(P_{G-D}v_0) = SdT + N_A d\mu_A(conf)$, где $\mu_A(conf)$ – конфигурационная часть химического потенциала мономерных частиц A , v_0 – объем ячейки, или в интегральной форме записи при $T = const$ ($P \equiv P_A$):

$$P_{G-D} = \int_0^\theta (\theta/v_0) d\mu_A(con), \quad (20)$$

где $\mu_A(conf)$ – конфигурационная часть химического потенциала мономерных частиц A в термостате.

Теорема вириала при аддитивной схеме учета влияния трансляций и колебаний, в соответствии с (9) и (19), формально запишется в виде

$$P_{virial} = \frac{\theta_f}{v_f^0} kT_f \sum_{k=0}^z \Lambda(k) \varphi_k(\theta) - \frac{\theta_A}{6v_f^0} \sum_{k=0}^z k \Lambda(k) r_{f_k h}^{AA} \frac{\partial \varepsilon_{f_h}^{AA}(r_{f_k h}^{AA} | k, \theta)}{\partial r_{f_k h}^{AA}}. \quad (21)$$

Первое слагаемое отражает поступательное движение всех ассоциатов, $\varphi_k(\theta) = v(\theta)/v_0 \leq 1$. Колебания внутри ассоциатов перенормируют латеральные взаимодействия по формуле (15). Теорема вириала [11, 13] обычно применяется с единой шкалой временных усреднений по смещениям

частиц во внешних полях и внутренних межчастичных взаимодействиях. Здесь учитывается разномасштабность шкал для описания распределения частиц в ходе трансляций и колебаний [59]. Возможные уточнения (21) требуют отдельного рассмотрения.

ПРОБЛЕМЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С УЧЕТОМ КОЛЕБАНИЙ

Исходная постановка МРГ связана с учетом парного потенциала взаимодействия и условием отделимости статсумм компонентов от конфигурационных состояний смеси [20, 22–27]. Ассоциативная модель флюида отражает поступательное, вращательное и колебательное движения частиц в плотной фазе, а также влияние колебаний на межчастичное взаимодействие. Эти факторы приводят к появлению многочастичных молекулярных параметров в МРГ. Уравнения модели получены на основе применения КП [22, 60], которое является методом КФ в МРГ. Молекулярные распределения из КП, как и все другие уравнения статфизики, полученные методом КФ, не связаны напрямую с расчетом свободной энергии F или со статсуммой системы Q ($F = -kT \ln Q$). Из изложенного возникают две проблемы расчета ТФ, связанные: 1) с необходимостью учета многочастичных эффектов, и 2) с расчетом свободной энергии F с помощью молекулярных распределений в КП.

Многочастичные эффекты

Для первой проблемы есть общее правило работы в статфизике с многочастичными корреляторами: если в системе появляются корреляторы более высокого порядка, чем использованные для замыкания цепочки уравнений БГКИ в континуальном описании или их аналоги в дискретном описании распределения частиц, то для них необходимо построение новых уравнений, описывающих их равновесное или кинетическое состояние. Соответственно при наличии многочастичных потенциалов, которые порождают корреляторы высокой размерности по сравнению с традиционными парными потенциалами, также требуется введение новых корреляторов более высокой размерности. Это положение приводит к следующему выводу: многочастичные параметры МРГ требуют применения методов, обеспечивающих учет корреляции порядка k , не меньшего, чем порядок n – многочастичных молекулярных параметров МРГ. В противном случае возможно расхождение при описании ТФ разными методами, и необходим контроль за использованием метода КФ с размерностями $k < n$, или нужно обосновать корректность их применения.

Таким образом, в ассоциативной модели должен использоваться принцип расширения размерностей независимых корреляторов, через которые должны выражаться вероятности конфигураций кластера в КП. Анализ последовательности приближений с улучшением учета эффектов корреляции при аппроксимации вероятностей конфигураций кластера нерасцепленными корреляторами размерности $k \geq 2$ позволит найти значение k^* для оптимального варианта расчета ТФ. На каждом этапе проверки способа замыкания уравнений для молекулярных распределений в КП естественно использовать термодинамическую связь между свободной энергией и химпотенциалом, через корреляторы, входящие в выражение для химического потенциала $\mu(\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots)$ из системы уравнений (17), где $\theta_i, \theta_{ij}, \theta_{ijk} \dots$ – список независимых корреляторов, описывающих молекулярные распределения для выбранного уровня точности аппроксимаций. Тогда $F = F(\{\theta_f^i, \theta_{fg}^{ij}, \dots, \lambda_{fg}^{ij}\})$, и этот путь является прямым для расчета ТФ при использовании КФ, так как химпотенциал – базовое понятие полного равновесия (состоящего из трех частных равновесий) системы [32, 37, 55, 56].

При учете ангармонизма межмолекулярных колебаний в связанных ассоциатах во всех фазах порядок n для $R_{\text{lat}} = 1$ достигает $(1 + z)$. Для объема $d = 3, z = 12$ это дает минимальную размерность коррелятора, равную 13. Для реализации таких расчетов можно привлекать вариационный кластерный метод (ВКМ) [61–66], а также комбинированный метод: фрагментный метод (ФМ) [36, 67] – прямой расчет статсумм малых кластеров, дополненный нерасцепленными корреляторами размерности $k \geq 2$ при его замыкании. (Простейший случай $k = 2$ для комбинированного метода ФМ + КХП рассмотрен в работах [67, 68].) Высокая размерность корреляторов создает проблемы с возможностью расчета ТФ в реальных системах многофазных системах, так как обсуждаемые размерности относятся к однородной объемной фазе.

Неоднозначность расчета F

Вторая проблема расчета ТФ связана с неоднозначностью расчета свободной энергии (энтропии) через молекулярные распределения в методе КФ, обходящем прямой расчет статсумм. Он связывает между собой вероятности реализации групп, состоящих из разного числа частиц K . Исключение этапа построения статсумм делает этот метод более гибким, что во многих случаях облегчает решение задачи, и он активно используется как в континуальном (для ИУ), так и в дискретном (для МРГ) описаниях пространственного распределения частиц. С его помощью развита вся современная теория жидкого состояния на базе ИУ [11–16]. Метод КФ по найденным моле-

кулярным распределениям позволяет рассчитать внутреннюю энергию U и давление по механическому определению на основе теоремы вириала P_{vir} . Для расчета энтропии S и свободной энергии $F (F = U - TS)$ по молекулярным распределениям необходимы дополнительные связи, которые могут быть либо термодинамическими, либо на основе молекулярных распределений [12].

Первый путь расчета энтропии S связан с расчетом внутренней энергии U или давления $P \equiv P_{\text{vir}}$ через парную функцию распределения (ФР) $g(r)$ при условии того, что известна зависимость этой ФР от температуры: $\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}kT + \frac{2\pi N}{v} \int_0^\infty \epsilon(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^2 dr$ или $\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{k}{v} - \frac{2\pi}{3v^2} \int_0^\infty \epsilon(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} r^3 dr$, (здесь $\epsilon(r)$ – потенциал типа Ми или Л-Д), из которых энтропия может быть подсчитана путем интегрирования одного из известных термодинамических соотношений: $T(\partial S/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$ или $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$.

Второй путь основан на том, что энтропия может быть получена через молекулярные распределения лишь только через самую старшую коррелятивную функцию θ_N , относящуюся ко всей системе из N частиц [12]: $S = S_0 - k \langle \ln \theta_N \rangle$, где S_0 – энтропия идеального газа, а угловые скобки – усреднение по распределению Гиббса. Данное выражение формально отражает все корреляции в системе. Но на практике всегда приходится иметь дело с конкретным приближением. В простейшем случае однородного объема имеем следующий вклад только от парных корреляций [12]:

$$S = S_0 - \frac{2\pi k}{v} N \int_0^\infty g(r) \ln g(r) r^2 dr.$$

Расчет F может быть также выполнен через внутреннюю энергию (как обратная операция к получению величины U из $F: U = -T^2(\partial(F/T)/\partial T)_{V,N}$), либо через S , так как $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$. Причем расчет S также возможен двумя путями: через термодинамические связи между U или P с энтропией S , либо напрямую через парную ФР. (При этом U также выражается через парную ФР.) В силу приближенности получаемых решений на молекулярные распределения конечные значения ТФ по двум способам могут быть разными. Это вопрос практически не обсуждался в литературе вследствие сложности решений ИУ на молекулярные распределения.

В МРГ молекулярные распределения находят много проще, и данная проблема проявляется более отчетливо. Для дискретных распределений также был введен метод КФ, который допускает использование при любых плотностях: малые

плотности (аналог разреженного газа) и средние и высокие плотности (аналог жидкости). Этот метод был введен в работах [69–72]. В МРГ было показано, что КФ и метод статсумм дают эквивалентные результаты в объемной фазе в приближении среднего поля (ПСП) и КХП. Одновременно было продемонстрировано, что метод КФ позволяет получить новые приближения, которые отсутствуют в методе статсумм. Связь метода КФ с прямым расчетом статсуммы для произвольно неоднородных решеток и с сильным латеральным взаимодействием частиц была показана в работе [73]. Позже с помощью КП были построены расширения МРГ с эффективными параметрами МРГ: для многочастичных потенциалов [22, 74], для учета исключенного объема [40], и для эффективных энергий латеральных взаимодействий при температурной зависимости параметра латерального взаимодействия [75].

Неоднозначность расчета свободной энергии/энтропии присуща не только для парной ФР, но и всем другим приближениям с более точными эффектами корреляции. Следует отметить, что термодинамические связи всегда подразумевают точные значения всех функций, тогда как в расчетах используются приближенные значения молекулярных ФР и соответственно ТФ, получаемых напрямую на первом этапе расчета ТФ. Вопрос, при каких условиях оба пути эквивалентны для расчета F , а когда отличаются и насколько, не разбирались ранее в теории ИУ. (Предполагается, что использование только $g_2(r)$ аналогично использованию уравнений термодинамики для суперпозиционного приближения в ИУ [12]. Для МРГ доказано, что КХП эквивалентно в методах статсумм и КФ для однородных [69–72] и неоднородных [73] систем.) Обсуждаемые модификации МРГ не исследовались ранее на однозначность расчета F .

Термодинамические связи позволяют рассчитать F через любые версии молекулярного описания системы в объемной фазе, но этого недостаточно для описания границ раздела фаз. Поверхностное натяжение (ПН) определяется через избыточную свободную энергию, но для нее термодинамика не дает своих связей, так как это уже неоднородная система. Все существующие теории ПН [76, 77] всегда оперируют только с молекулярными ФР, поэтому они необходимы и для расчета ТФ в многофазных системах. Точно также остается открытым вопрос о связи ТФ с неравновесными состояниями. Этот аспект необходим для обеспечения самосогласованности описания равновесия и скоростей элементарных стадий.

Модельная свободная энергия

Чтобы обойти указанные проблемы, воспользуемся априорным построением выражения для свободной энергии через корреляторы системы.

В этом случае исключаются сложные комбинаторные множители для статсуммы и допускаются деформационные смещения, что позволяет совместить разные микроскопические переменные состояний системы. Наиболее известный аналогичный подход – так называемый “неравновесный потенциал” Ландау [78–81]. Свободная энергия F_{mod} для разных модельных потенциалов строится в ПСП в полном пренебрежении эффектами корреляции ($\partial F_{\text{mod}}/\partial N_i = 0$). Этот подход стал основой феноменологической теории фазовых переходов в кристаллах второго рода и фазовых переходов первого рода, близких ко второму [82, 83]. В работах данного направления учитываются деформационные смещения, но нет явного учета колебаний. Другой известный пример такого подхода – вариационный принцип Боголюбова [11], который активно использовался в теории ангармонических кристаллов [47]. Однако в работах [11, 47, 78–83] этот принцип использовался только для ПСП, в котором отсутствуют какие-либо эффекты корреляции (т.е. предполагается использование унарных корреляторов). Кроме того, использование унарных корреляторов не обеспечивает самосогласованности описания равновесия и скоростей элементарных стадий кинетических процессов [22, 84, 85], поэтому предлагаемое введение модельной свободной энергии – не просто расширение использованного ранее подхода, оно налагает новые условия на построения выражения F_{mod} , что позволит решить сформулированные выше проблемы.

Принципы построения F_{mod} должны удовлетворять не только условиям равновесия, но и неравновесным состояниям системы. Это связано с тем, что выражения для потенциального вклада внутренней энергии $U_{\text{mod}}^{\text{pot}}$ и энтропии S_{mod} через корреляторы (или через КФ) не зависят от описания системы. Поэтому кинетический вклад $U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$ внутренней энергии должен удовлетворять принципу самосогласованности описания состояний системы, который можно учесть в методе КФ, но не методе статсумм. Тогда выражение для F_{mod} будет одинаковым не только для состояния равновесия, но и для неравновесных состояний, и его использование дает более общий подход к описанию свойств системы.

Выражение для F_{mod} формально запишется как $F_{\text{mod}} = U_{\text{mod}} - TS_{\text{mod}}$, где U_{mod} – модельная свободная энергия, S_{mod} – модельная энтропия, здесь $U_{\text{mod}} = U_{\text{mod}}^{\text{pot}} + U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$ состоит из потенциального и кинетического вклада. Слагаемое $U_{\text{mod}}^{\text{pot}}$ предполагает любой вид потенциальных функций, включая многочастичные вклады, а слагаемое $U_{\text{mod}}^{\text{kin}}$ строится на основе КП, обеспечивающего ука-

занное выше условие самосогласованности. Кроме того, КП ориентирован на микросистемы, и с ним удобней работать в локальных корреляторах, вводя веса для микрообластей.

Частные производные от F_{mod} , определяющие химпотенциал и давление, становятся применимыми в условиях, близких к равновесию, если они удовлетворяют кинетическим уравнениям, которые при выполнении принципа самосогласованности переходят в уравнения для равновесия. При этом естественно выполняются также и все равновесные соотношения для термодинамических функций. Поэтому в случае F_{mod} оба пути расчета должны автоматически совпадать, так как построение химпотенциала и давления осуществляются из единого выражения для свободной энергии, как в естественных термодинамических переменных. Такого совпадения нет при произвольных молекулярных параметрах в методе КФ, хотя в частных ситуациях они могут совпадать, как это имеет место, например, для обычного КХП. Указанные свойства построенных выражений для F_{mod} важны для описания трехагрегатных состояний в объемах и на их границах раздела фаз, так как, как правило, твердое тело находится в замороженном состоянии (или в состоянии частичной релаксации), и в его поле (неравновесного потенциала) находятся равновесные между собой пар и жидкость.

Для реализации предложенной концепции удобна дискретная основа МРГ, позволяющая ввести статсумму флюида (что фактически реализовано в ассоциативной модели) и аппроксимировать ее с помощью совместного использования методик ВКМ и КП, чтобы обеспечить повышение точности учета эффектов корреляции и самосогласованности описания равновесия и кинетики. Свойство самосогласованности связано с основой метода КП, оперирующего полным спектром локальных конфигураций частиц [22, 60], участвующих в кинетике элементарных стадий [22, 84, 85], поэтому равновесное состояние возникает как результат равенства скоростей стадий в прямом и обратном направлениях.

Этот путь отличается от традиционного способа введения независимых корреляторов разной размерности в ВКМ только тем, что в нем рассматриваются другие типы кластеров по размеру и по форме, по сравнению с КП (кластер в КП состоит из одного или двух центральных узлов и всех их соседей). Таким образом, при работе с нерасцепленными корреляторами порядка k ($2 \leq k \leq z$) в ВКМ достаточно ориентироваться на кластеры из КП. Это обеспечит учет одновременного влияния всех соседей на элементарный акт, протекающий на центральных узлах. Такое построение приводит к эквивалентности выражений для ТФ как в равновесии, так и при выходе в неравно-

весные состояния, точно так же, как и для уравнений в КХП при расчете равновесных и неравновесных состояний [37].

Комбинированное использование методик ВКМ и КП совмещает в себе методы статсумм и КФ, что позволяет перейти на расчет ТФ через химический потенциал (в ИУ расчет химпотенциала – сложная процедура, которая редко используется), и это напрямую связывает анализ фазовых переходов с потерей термодинамической устойчивости фаз для трех видов агрегатных переходов, так как реальные твердые тела вблизи областей фазовых переходов обладают разупорядоченностью и ангармонизмом.

Свободная энергия F для модели ассоциатов в КХП

В заключение обсудим изменение структуры выражения для свободной энергии при введении F_{mod} для КХП. В исходном КХП выражение для свободной энергии (нормированное на один узел системы) имеет вид [73]

$$F = \sum_{i=A}^V \left\{ \theta_i (v_i + kT \ln \theta_i) + \frac{kTz}{2} \sum_{j=A}^V [\theta_{ij} \ln \hat{\theta}_{ij} - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)] \right\}, \quad (22)$$

где величина $v_i = -kT \ln Q_i$ есть одночастичный вклад компонента i (включая вакансии V) в свободную энергию; Q_A – статсуммы частицы A на узле решеточной системы, для вакансии $Q_V = 1$, $\hat{\theta}_{ij} = \theta_{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij})$. Здесь $\sum_{i=A}^V N_i = M$, $\sum_{i,j=A}^V N_{ij} = zM/2$, M – число узлов системы (или $\theta_i = N_i/M$, $\theta_A + \theta_V = 1$, и $\theta_{ij} = zM/(1 + \Delta_{ij})$, где Δ_{ij} – символ Кронекера, θ_{ij} – вероятность нахождения на соседних узлах двух частиц i и j , $\sum_{j=1}^s \theta_{ij} = \theta_i$). Минимизация выражения (22) по числу частиц N_i и по числу пар N_{ij} : $\partial F / \partial N_i = 0$ и $\partial F / \partial N_{ij} = 0$ приводит к упрощению уравнений (18) и (19):

$$\beta P_A Q_A / Q_A^0 = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} S_A^z, \quad (23)$$

$$S_A = t_{AV} + t_{AA} \exp(-\beta \epsilon_{AA}),$$

$$\beta P_A Q_A \theta_{BA} / Q_A^0 = \theta_{AA} \exp(-\beta \epsilon_{AA}) S_A^{z-1}. \quad (24)$$

Формула (24) может быть также записана в виде: $\theta_{AA} \theta_{VV} = \theta_{AV} \theta_{VA} \exp(\beta \epsilon_{AA})$. В случае малого влияния многочастичных параметров МРГ выражения (23), (24) меняются, но формула (22) дает по-

лезные оценки величины F с новыми молекулярными распределениями.

В общем случае ассоциативной модели флюида многочастичные параметры могут быть немалыми, тогда требуются более точные выражения для F . КП не дает явного выражения для энтропии в ассоциативной модели флюида, и приходится использовать либо исходное выражение для S , либо модификации F и S , либо термодинамические связи, поэтому для нее существует множественность вариантов расчета F по ФР.

В качестве модельной свободной энергии в КХП естественно выбрать следующее выражение, которое представляет собой усредненные по кластерным ФР вклады из выражения (22):

$$F = \sum_{i=A}^V \left\{ \theta_i (v_i(ef) + kT \ln \theta_i) + \frac{kT}{2} \sum_{j=A}^V \times \right. \quad (25)$$

$$\left. \times \sum_k \langle [\theta_{ij}(k) \ln(\hat{\theta}_{ij}(k)) - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)] \rangle \right\},$$

где первое слагаемое описывает $v_i(ef) = \sum_k v_i(k) C_z^k \Lambda_i(k)$, $v_i(k) = -kT \ln(Q_i(k))$ — эффективный кинетический вклад частицы i в свободную энергию. Слагаемое $kT \ln \theta_i$ описывает одночастичный вклад S_1 в энтропию ($S = S_1 + S_2$). Здесь опущен признак фазы и учтено, что в КХП нет зависимости от типа конфигурации σ при фиксированном числе соседей k . Выражения для внутренних поступательных и колебательных движений построены выше, выражения для вращательного движения ассоциата выписываются аналогично как для поступательного движения с учетом специфики их описания для плотных фаз [36]. Во втором слагаемом символ среднего $\langle \dots \rangle$ относится к парным вкладам с усреднением по $\Lambda_i(k)$ для потенциальной энергии E_{lat} (так как $\hat{\theta}_{ij}(k) = \theta_{ij}(k) \exp(-\beta \epsilon_{ij}(k))$) и энтропии S_2 , $E_{\text{lat}} = \theta_f^A \sum_k k \epsilon_{AA}(k) \Lambda_f^i(k)$, и $S_2 = S_2^{\text{cor}} - S_2^{\text{cha}}$, где первый член S_2^{cor} относится к коррелированному распределению частиц в выражении для энтропии, а второй — к хаотическому S_2^{cha} , которые записываются как

$$S_2 = \frac{kT}{2} \sum_k \sum_{i=A}^V \theta_f^i \{ \Theta_f^i \Lambda_f^i(k) - \Theta_f^{i*} \Lambda_f^{i*}(k) \}, \quad (26)$$

со следующими множителями для коррелированного распределения частиц:

$$\Theta_f^i = k_{iA} \ln(\theta_{iA}(k)) + k_{iV} \ln(\theta_{iV}(k)), \quad (27a)$$

$$\Lambda_f^i(k) = C_z^k [t_{fg}^{iA}(k)]^k [t_{fg}^{iV}(k)]^{z-k},$$

и их хаотического распределения

$$\Theta_f^{i*} = k_{iA} \ln(\theta_{iA}) + k_{iV} \ln(\theta_{iAV}), \quad (27b)$$

$$\Lambda_f^{i*}(k) = C_z^k [\theta_g^A(k)]^k [\theta_g^V(k)]^{z-k},$$

В данном случае минимизация (25) по унарным и парным ФР: $\partial F_{\text{mod}}/\partial N_i = 0$ и $\partial F_{\text{mod}}/\partial N_{ij} = 0$ приводит к уравнениям на унарные и парные ФР, отличным от уравнений (18) и (19). Отличие связано с дополнительной зависимостью слагаемых в правых частях уравнений (18) и (19) от функций $B_{1,k} = \partial \Lambda_i(k)/\partial \theta_A$ и $B_{2,k} = \partial \Lambda_i(k)/\partial \theta_{AA}$, соответственно, для унарных и парных корреляторов, а также для термодинамического давления $P = -\partial F_{\text{mod}}/\partial V_{T,N}$. Этот вариант теории приводит к взаимосвязи между кластерами разного типа по сравнению с их изолированными вкладами в формулах (18), (19).

Термодинамические связи

Так как выражение для энтропии в (22) через локальные унарные и парные ФР для каждого из кластеров, выделенных локальными частотами колебаний центральных частиц, не соответствует в КХП по точности учета эффектов корреляции многочастичной природе параметров модели (хотя уравнения [30] обеспечивают их учет), то необходимо искать способ расчета F через молекулярные ФР за счет повышения точности учета эффектов корреляции, либо использовать термодинамические связи свободной энергии с химическим потенциалом $F = F(\mu)$ или с внутренней энергией $F = F(U)$. В частности, для $F = F(\mu)$ имеем (как обратную процедуру от дифференциальной связи $\mu = \partial F/\partial N_{|T,V}$) выражение в виде

$$F(\theta, v) = F(\theta_0, v_0) + \int_{F(\theta_0, v_0)}^{F(\theta, v)} dF =$$

$$= F(\theta_0, v_0) + \int_C \left(\frac{\partial F}{\partial \theta_{|v}} d\theta + \frac{\partial F}{\partial v_{|\theta}} dv \right) = \quad (28)$$

$$= F(\theta_0, v_0) + \int_C \mu(\theta, v) d\theta - P(\theta, v) dv,$$

где первый член необходим в силу произвольности точки отсчета ТФ, символ C означает незамкнутый контур $C(\theta, v)$ от начальной (θ_0, v_0) до конечной (θ, v) точки криволинейного интеграла; символом P обозначено P_{G-D} — давление из уравнения Гиббса—Дюгема $dP_{G-D} = \theta_A d\mu/v$ (20). Это дает возможность расчета ТФ через химпотенциал (основное понятие полного равновесия системы), а сам химпотенциал находится из уравнений КП на молекулярные ФР (18) и (19). При использовании F_{mod} базовой становится производная $\mu_{\text{mod}} = \partial F_{\text{mod}}/\partial N_{|T,V}$, которая меняет уравнения

на химический потенциал в зависимости от вида F_{mod} , например, по формулам (25)–(27).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построенная ассоциативная модель расширяет возможности молекулярного моделирования парожидкостных систем по трем направлениям.

1. Введение моделей внутренних движений вносит делокализацию в МРГ и обеспечивает выход из чисто дискретного описания в континуальное за счет размывания положения центра масс молекул в центрах ячеек. Дискретная основа МРГ при этом сохраняется за счет появления многочастичных параметров модели (Q_{tr} , Q_{vib} и $\tilde{\epsilon}_{\text{AA}}(k, \sigma)$), что обеспечивает для жидкого состояния использование статсумм. Этим новый подход качественно отличается от ИУ, в которых отражается только поступательное движение частиц системы, причем исключена возможность использования метода статсумм. Новый подход учитывает: 1) связанные состояния групп молекул в системе пар–жидкость с их колебаниями и ангармонизмом, 2) баланс степеней свободы, участвующих в разных движениях, и 3) взаимное влияние разных движений друг на друга. Появилась возможность повысить точность описания жидкости в термодинамическом плане, а не только в плане чисто молекулярных распределений, а также возможность оценивать колебательные частоты чистых веществ и спектры растворителей, отсутствовавшие раньше в принципе (была возможность описания частот только для компонентов смесей с сильными ассоциативными связями [32]). Эффекты ангармонизма важны для анализа устойчивости всех фаз. Этот фактор никогда не обсуждался в моделях для критической области системы пар–жидкость.

2. КФ были одновременно введены для равновесия и неравновесия в работе Боголюбова [11], что автоматически ставит вопрос о самосогласовании уравнений, описывающих неравновесные состояния в ходе процесса перехода к равновесию. Проблема самосогласованного описания для плотных фаз не анализировалась вследствие сложности расчетов в ИУ – это было реализовано только в МРГ [22, 36, 37]. Модели внутренних движений необходимо тестировать на самосогласованность описания скоростей элементарных стадий и равновесия. В МРГ есть результат об одинаковой функциональной зависимости для F , U , S и т.д. через унарные и парные ФР в КХП в равновесном и неравновесных состояниях, который должен сохраняться и при выходе из КХП в более точные аппроксимации: в этом отношении введение концепции модельной свободной энергии и сформулированные принципы ее построения позволяют обобщить требование на одинако-

вые функциональные зависимости для ТФ в равновесном и неравновесных состояниях на более точные коррелированные распределения молекул.

3. Уточнение расчетов ТФ требует добавления новых уравнений на новые нерасцепленные корреляторы в обоих методах (статсумм и КФ) по сравнению с парными ФР в КХП. Согласование между собой ВКМ (метод статсумм) и КП (метод КФ) в виде модельной свободной энергии необходимо для того, чтобы иметь корректные способы расчета F или S . Многочастичные параметры ассоциативной модели флюида (Q_{tr} , Q_{vib} , $\tilde{\epsilon}_{\text{AA}}(k, \sigma)$) требуют применения методов, обеспечивающих учет корреляции порядка k не меньше, чем порядок n этих параметров МРГ. Поэтому необходим поиск оптимальных версий подходов для расчета S и F . В качестве возможных методов численного исследования целесообразно использовать ВКМ и фрагментный метод (ФМ) [36] (в случае вне фазовых превращений), либо комбинированный ФМ + КХП [67, 68] в случае расчета кривых расщепления. Аналогичная проблема расчета ТФ разными методами существует и для ИУ, но она не обсуждалась из-за сложности решения ИУ (хотя о двух путях расчета ТФ указано в теории жидкого состояния [12]). Рассмотренное различие расчета ТФ между ИУ и МРГ ставит аналогичный вопрос и для стохастических методов МК и МД. Они оперируют только молекулярными распределениями, и вопрос о точности расчета F , S , μ и ПН по разным путям использования термодинамических связей никогда не обсуждался.

Таким образом, развитая теория отражает основные физические факторы реального флюида (от слабо неидеального пара до жидкости), в отличие от традиционной чисто “потенциальной” версии теорий неидеального газа и жидкости, учитывающих только трансляционные смещения молекул в полях потенциалов соседей. Проблема расчета ТФ флюида решается совместным использованием в виде модельной свободной энергии с повышением точности учета эффектов корреляции при сохранении условия самосогласованности описания равновесия и скоростей элементарных стадий, что позволяет выйти на реальные системы так же, как и при использовании КХП. Напомним, что уже учет вторых соседей в объемной фазе делает этот путь проблемным при существующей вычислительной технике (для $R_{\text{lat}} > 1$ это еще более сложная задача для корреляторов размерности $(1 + \sum_{r=1}^{R_{\text{lat}}} z_r)$). Поэтому здесь возникает проблема оценки минимального размера, достаточного для расчета свободной энергии с требуемой точностью, и должны быть разработаны дополнительные критерии по точности для корректного расчета ТФ.

Изложенный подход отражает основные идеи, которые требуют своего уточнения для введенных корректирующих функций или функции фазы. Это область пара (от разреженного для плотного) соответствует традиционной области изучения неидеальных газов и аэрозолей с их функциями распределения кластеров по размерам. В данной работе эта область упрощена, чтобы выделить фактор связанности молекул и их колебаний, эта область также упрощена и в квазидимерной модели колебаний. В перспективе она может быть уточнена с помощью существующих методов колебательной динамики, т.е. при снятии ограничения на фиксацию положений соседей. Аналогичное уточнение возможно и для плотной фазы, хотя это ведет к потере наглядности. (То же самое относится и к учету степеней свободы в статсумах поступательного и вращательного движений.) В перспективе можно обсуждать и взаимное влияние внутренних и межмолекулярных колебаний в ассоциированных растворах.

Важное достоинство новой модели — возможность учета влияния межмолекулярного взаимодействия на частоты межчастичных колебаний, так как изменение постоянной решетки меняет как глубину потенциальной ямы, так и ее кривизну в окрестности минимума. Эта информация необходима для расчета концентрационных зависимостей скоростей элементарных реакций в жидких фазах.

В заключение следует отметить, что сформулированный подход может быть обобщен на смесь разных по размеру компонентов. Статистика становится более громоздкой [36], но изложенные принципы построения моделей остаются без изменения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 648 с.
2. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
3. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л.: ГИФМЛ, 1963. 313 с. (*G. Leibfried Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle / Handbuch der Physik. Band. VII. T. 2. Springer-Verlag, Berlin. 1955.*)
4. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических структур. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. Жирифалько Л. Статистическая теория твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с. (*L.A. Girifalco Statistical Physics of Materials/ Jonh Wiley and Sons, New York – London – Sidney – Toronto. 1973.*)
6. Дин П. // Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 209
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей, М.; Л.: Наука, 1945.
8. Ursell H.D. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.
9. Майер Дж., Генперт-Майер М. Статистическая механика. М.: Мир, 1980. (Mayer J.E., Mayer M.G., Statistical Mechanics, New York, 1940.)
10. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с.
11. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
12. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
13. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. 3. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1954.
14. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (*Croxton C.A. Liquid State Physics – A Statistical Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.*)
15. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем: Статистическая физика: Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. М.: Едиториал УРСС, 2002. 432 с.
16. Мартынов Г.А. Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
17. Frenkel J. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 200.
18. Band W. // Ibid. 1939. V. 7. P. 324, 927.
19. Hill T.L. // Ibid. 1955. V. 23. P. 617.
20. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp.Inc., 1956.)
21. Лушников А.А., Загайнов В.А., Любовцева Ю.С. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 501.
22. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of Physical Chemistry Processes at a Gas–SOLID Surface Processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.)
23. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: Изд. иностр. лит., 1949. (Fowler R.H., Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics, London, 1939.)
24. Guggenheim E.A. Mixtures: The Theory of The Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys. Oxford: Clarendon Press, 1952. 271 p.
25. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с. (Prigogine I.P. The Molecular Theory of Solutions. Interscience Publishers Inc., Amsterdam, New York, 1957.)

26. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982, 334 с.
27. *Кривоглаз А.Н., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
28. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
29. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 775.
30. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
31. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1266.
32. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с. (Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Logmans Green and Co. London, New York, Toronto 1954.)
33. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с. (*Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. Pergamon Press. London-New York-Paris. 1961.)
34. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. (Kubo R., Statistical Mechanics. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1965.)
35. *Шиллинг Г.* Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976. 432 с.
36. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K. Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017.)
37. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (Tovbin Yu.K., Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018.)
38. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1446.
39. *Товбин Ю.К., Комаров В.Н., Васюткин Н.Ф.* // Там же. 1999. Т. 73. № 3. С. 500.
40. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // Там же. 1999. Т.73. № 2. С. 304.
41. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1995. Т. 69. № 1. С. 118.
42. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2013. Т. 87. № 7. С. 1097.
43. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
44. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2015. Т. 89. № 10. С. 1666.
45. *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 231 с.
46. *Плакида Н.М.* // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
47. *Базаров И.П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во МГУ, 1972. 118 с.
48. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 2. С. 351.
49. *Аптекарь И.Л., Финкельштейн Б.Н.* // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. № 8. С. 900.
50. *Орлов А.Н.* // Там же. 1951. Т. 21. №. 10. С. 1081.
51. *Иверонова В.И., Кацнельсон А.А.* Ближний порядок в твердых растворах. М.: Наука, 1977. 256 с.
52. *Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 37. № 3. P. 631.
53. *Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3020.
54. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
55. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
56. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ. Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
57. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 105.
58. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
59. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2017. Т. 91. № 3. С. 381.
60. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
61. *Kikuchi R.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
62. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Eds. J. L. Moran-Lopez and J. M. Sanchez/ New York and London: Plenum Press, 1996. 420 p.
63. *Hijmans J., de Bour J.* // Physica. 1955. V. 21. P. 471.
64. *Хониг Дж.* // Межфазная граница газ–твердо тело. М.: Мир, 1970. С. 316. (The Gas–Solid Interface /Ed. E. A. Flood. // MARCEL DEKKER, INC., NEW YORK 1967. V. 1.)
65. *Mohri T., Morita T., Kiyokane N, Ishii N.* // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2009. V. 30. № 5. P. 553.
66. *Yamada Y., Mohri T.* // Materials Transactions. 2016. V. 57. № 4. P. 481.
67. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. В печати.
68. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Там же. 2021. Т. 95. № 6. В печати.
69. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 23. С. 193, 999.
70. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Там же. 1968. Т. 26. № 4. С. 589.
71. *Федянин В.К.* Метод корреляционных функций в модели Изинга. Тарту: Тарт. универ. 1971. 71 стр.
72. *Федянин В.К.* // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
73. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1395.
74. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1987. Т. 61. С. 2711.
75. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.
76. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
77. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
78. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 97.
79. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 123.
80. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 128.
81. *Ландау Л.Д.* // Собрание научных трудов. Том 1. М.: Наука, 1969. С. 234.
82. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука. 1982. 304 с.
83. *Толедано Ж.-К., Толедано П.* Теория Ландау фазовых переходов. М.: Мир, 1994. 462 с.
84. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
85. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. P. 1–236.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.344.016:515.12

ВЫБОР ЭКСТРАКТИВНЫХ АГЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ
СОСТАВ – ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА

© 2021 г. В. М. Раева^{а,*}, И. Е. Стоякина^а

^а МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: raevalentina1@gmail.com

Поступила в редакцию 17.08.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

На основании результатов анализа массивов данных “состав – избыточная молярная энергия Гиббса” проведен выбор селективных агентов для экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран. Базовая четырехкомпонентная система содержит 8 азеотропов различного типа. Данные парожидкостных равновесий и избыточная молярная энергия Гиббса для k -компонентных составляющих ($k = 2–5$) производных систем ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран–тестируемый агент рассчитаны при 101.32 кПа. Показана возможность выбора селективных агентов для экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран по результатам анализа концентрационных зависимостей избыточной молярной энергии Гиббса бинарных систем, образованных разделяемыми компонентами и тестируемыми агентами.

Ключевые слова: избыточная энергия Гиббса, отклонения от идеального поведения, парожидкостное равновесие, селективный агент, экстрактивная ректификация

DOI: 10.31857/S004445372109020X

Выбор наиболее селективных агентов для разделения многокомпонентных азеотропных смесей в технологиях органических веществ обеспечивает снижение энергопотребления схем экстрактивной ректификации. Поэтому процедуры скрининга и итогового выбора агентов обязательны при разработке и оптимизации вариантов экстрактивной ректификации [1–4]. Различные методики скрининга (отбора) и сравнения селективных свойств тестируемых веществ активно применяются в случае бинарных азеотропных смесей [5, 6].

Селективное действие агентов для экстрактивной ректификации тройных смесей обычно оценивают по анализу их влияния на парожидкостное равновесие [7–9]. Обычно расчеты схем экстрактивной ректификации проводят для одного или двух веществ, произвольно выбранных из ряда промышленных высоко кипящих растворителей [10–12].

Выбор экстрактивных агентов для n -компонентных смесей ($n \geq 3$) со сложным фазовым поведением (наличие нескольких азеотропов, разделяющих многообразий областей ректификации, относительная летучесть азеотропных составляющих многокомпонентных систем,

близкая к 1) является значительно более сложной задачей. Необходим анализ относительных летучестей разделяемых веществ в присутствии тестируемых агентов, а в ряде случаев требуется локализация единичных изоповерхностей относительных летучестей [13, 14]. Трудоемкость этих процедур практически исключает возможность скрининга агентов.

Примеры выбора экстрактивных агентов для разделения трехкомпонентных смесей с использованием газожидкостной хроматографии также ограничены [15, 16], а для четырехкомпонентных смесей отсутствуют. Поэтому необходим экспресс-метод выбора селективных агентов для экстрактивной ректификации четырехкомпонентных смесей со сложным фазовым поведением, когда невозможно предварительное фракционирование смеси.

Предлагается процедура выбора селективных агентов для экстрактивной ректификации n -компонентных смесей, позволяющая формировать множество селективных агентов с использованием массивов данных состав – избыточная молярная энергия Гиббса.

Избыточная молярная энергия Гиббса (Δg^E , далее – избыточная энергия Гиббса) обсуждается при изучении межмолекулярных взаимодействий и строения жидких растворов [17–21]. Эта термодинамическая функция характеризует качественные (знак) и количественные (величина) отклонения систем от идеального поведения и может быть рассчитана по данным парожидкостного равновесия:

$$\Delta g^E = RT \sum_1^n x_i \ln \gamma_i, \quad (1)$$

где $i = 1 - n$ – компоненты, x_i – состав жидкой фазы, мол. доли, γ_i – коэффициенты активности компонентов, T – температура, K , R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К).

Избыточная энергия Гиббса может использоваться для выбора селективных агентов при ректификационном разделении. Для бинарных азеотропных систем i – j рекомендовано подбирать агент (А), наибольшим образом влияющий на характер межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе, а именно: смеси i –А, j –А должны проявлять противоположные отклонения от идеального поведения [22–24]. По данным парожидкостного равновесия для бинарных составляющих ($k = i, j$)

$$\Delta g_{k-A}^E = RT(x_k \ln \gamma_i + x_A \ln \gamma_A), \quad (2)$$

предложено учитывать количественное влияние тестируемого агента на межмолекулярные взаимодействия следующим образом:

$$\Delta(\Delta g^E) = \left| \Delta g_{i-A}^E - \Delta g_{j-A}^E \right|, \quad (3)$$

где Δg_{i-A}^E , Δg_{j-A}^E – значения избыточной энергии Гиббса в точках экстремумов зависимостей $\Delta g^E(x)$ для изобарических условий (рабочее давление экстрактивной ректификации). Чем больше $\Delta(\Delta g^E)$, тем больше влияние агента на межмолекулярные взаимодействия разделяемых веществ. Совместный анализ концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса и относительной летучести веществ, в присутствии тестируемых агентов показал, что при выполнении условия

$$\Delta(\Delta g^E) \geq 1000 \text{ Дж/моль} \quad (4)$$

обеспечивается достаточный экстрактивный эффект для разделения бинарной смеси любого состава [25, 26].

Температурные диапазоны при оценке термодинамического критерия в изобарических условиях (2) ограничены температурами кипения компонента и тестируемого агента.

Оценка такого термодинамического критерия (4) является альтернативной методикой выбора

экстрактивного агента для бинарных смесей [6]. Процедура расчетов $\Delta g^E(x)$ по данным парожидкостного равновесия бинарных систем с использованием математических моделей в современных программных комплексах дает возможность тестировать значительное число потенциальных агентов для условий ректификационного разделения и дискриминировать неселективные вещества.

Анализ концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса также позволяет проводить скрининг экстрактивных агентов для трехкомпонентных систем с несколькими азеотропами, а также прогнозировать результаты экстрактивной ректификации по массивам данных для бинарных составляющих i –А. Оценка термодинамического критерия (4) и дискриминация тестируемых агентов проводится для всех бинарных азеотропных составляющих [27, 28]. Особенность заключается в том, что для разделения систем, содержащих три бинарных азеотропа разного типа (min T, min T, max T или max T, max T, min T), т.е. характеризующихся разноименными отклонениями от идеального поведения, требуется использовать разные агенты [28].

В настоящей работе изучена возможность выбора экстрактивных агентов для разделения четырехкомпонентной смеси ацетон (Ац) – метанол (М) – хлороформ (ХФ) – тетрагидрофуран (ТГФ) с использованием массивов данных состав – избыточная энергия Гиббса.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Расчеты фазовых равновесий и избыточной энергии Гиббса проведены с использованием уравнения NRTL (Non-Random Two-Liquid) [29, 30] на платформе Aspen Plus v.10.0. Модель NRTL выбрана, поскольку позволяет рассчитывать данный состав – Δg^E бинарных и тройных растворов разных типов [31, 32]. Параметры бинарного взаимодействия модели взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus v.10.0.

Тестируемые агенты произвольно выбраны из ряда промышленных высоко кипящих растворителей: диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилпирролидон (N-МП), сульфолан (СФ), хлорбензол (ХБ), трибутиламин (ТБА), гептанон-4 (ГН-4), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА). Они имеют максимальные в системе температуры кипения и энтальпии парообразования, не образуют азеотропы с разделяемыми веществами, введение агентов не приводит к возникновению новых жидких фаз. Свойства веществ приведены в табл. 1 (база данных National Institute of Standards and Technology (NIST), USA).

Таблица 1. Свойства веществ, учитываемые при выборе экстрактивных агентов

Вещество	T_b , К	H_v , кДж/моль	$T_{кр}$, К	$T_{пл}$, К
Ац	329.44	29.62	508.2	178.5
М	337.85	35.26	512.5	175.5
ХФ	334.33	29.36	536.4	209.6
ТГФ	339.12	29.85	540.15	164.6
ДМСО	464	44.55	729	291.7
N-МП	477.42	44.65	721.6	249.2
ХБ	404.87	35.57	632.35	228
ТБА	487.15	46.56	644	203
ДМФА	425.15	39.54	649.6	212.7
ДМАА	439.25	41.13	658	253.2
ГН-4	417.15	37.26	602	240.6
СФ	560.45	53.13	853	300.5

Обозначения: H_v – молярная энтальпия парообразования, T_b – нормальная температура кипения, $T_{кр}$ – критическая температура, $T_{пл}$ – температура плавления.

Базовая система Ац–М–ХФ–ТГФ содержит шесть бинарных и два тройных азеотропа. В табл. 2 приведены расчетные данные (параметры модели NRTL взяты из базы данных Aspen Plus v.10.0). Относительные ошибки описания температур и составов азеотропов не превышают 5 отн. %.

Поиск экстрактивного агента для систем, содержащих бинарные азеотропы разного типа (min T, max T), является сложной задачей, так как трудно подобрать вещество, меняющее характер межмолекулярных взаимодействий в растворах с противоположными отклонениями от идеального поведения, а также селективное в отношении всех бинарных азеотропов [28].

Концентрационное пространство диаграммы состав – Δg^E базовой системы Ац–М–ХФ–ТГФ состоит из внутренней области, являющейся гео-

метрическим образом четырехкомпонентных смесей, и граничного контура (развертка тетраэдра): компонентам соответствуют вершины ($\Delta g^E = 0$), бинарным системам – ребра без вершин, тройным смесям – грани без границ. Развертка граничного контура диаграммы состав – избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) приведена на рис. 1а.

В неидеальных системах условие $\Delta g^E = 0$ относится к составам, отвечающим компенсированным растворам. Например, условие $\Delta g^E = 0$ для бинарной системы $i-j$ реализуется, когда:

$$\text{sign}(x_i \ln \gamma_i) \neq \text{sign}(x_j \ln \gamma_j), \quad |x_i \ln \gamma_i| = |x_j \ln \gamma_j|,$$

т.е. отклонения системы от идеального поведения являются смешанными: $\Delta g^E(x) < 0$; $= 0$; > 0 [31].

Трехкомпонентные составляющие базовой системы проявляют одноименные (Ац–М–ТГФ) или разноименные отклонения от идеального поведения. Изолинии $\Delta g^E = 0$ (прерывистые линии на рис. 1а) формируют в четырехкомпонентной системе изоповерхность $\Delta g^E = 0$, которая делит концентрационное пространство на области положительных и отрицательных отклонений от идеального поведения (рис. 1б).

Характер отклонения четырехкомпонентных составляющих производных пятикомпонентных систем, содержащих тестируемые агенты, различен (рис. 2).

При противоположных или смешанных отклонениях бинарных составляющих от идеального поведения четырехкомпонентные системы характеризуются разноименными отклонениями. Соответствующие зависимости состав – избыточная энергия Гиббса для бинарных составляющих приведены на рис. 3–5 (расчет по модели NRTL при 101.32 кПа).

Таблица 2. Азеотропные данные системы ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран при 101.32 кПа

Азеотроп	$x_{\text{Ац}}$	$x_{\text{М}}$	$x_{\text{ХФ}}$	$x_{\text{ТГФ}}$	T , К	Тип
Ац–М	0.7767	0.2233	–	–	328.39	min T
Ац–ХФ	0.3445	–	0.6555	–	337.32	max T
Ац–ТГФ	0.9775	–	–	0.0225	329.28	min T
М–ХФ	–	0.3425	0.6575	–	326.81	min T
М–ТГФ	–	0.4910	–	0.5090	332.90	min T
ХФ–ТГФ	–	–	0.4511	0.5489	346.68	max T
Ац–М–ХФ	0.3413	0.4288	0.2299	–	330.26	middle T
М–ХФ–ТГФ	–	0.5726	0.0873	0.3401	333.33	middle T

Примечание: составы приведены в мольных долях.

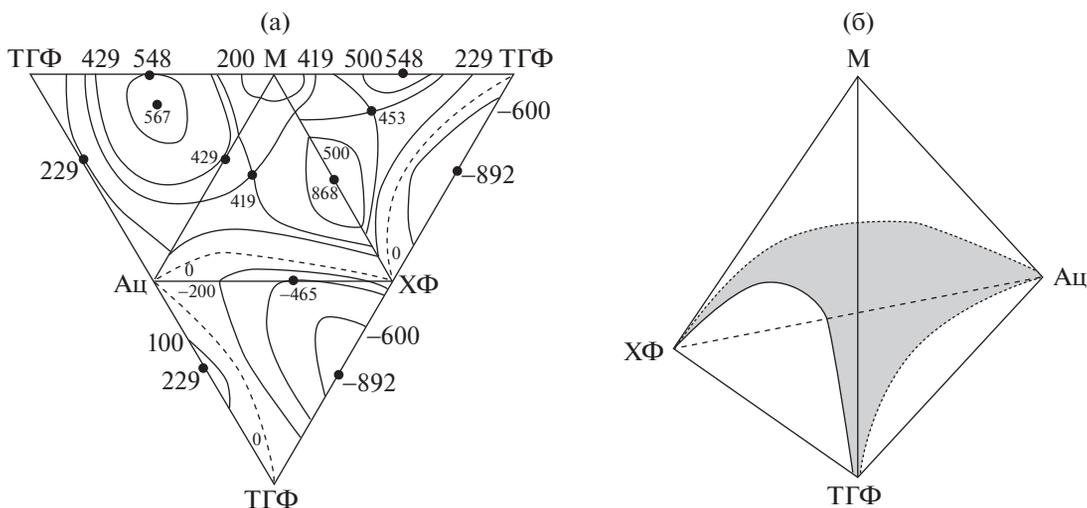


Рис. 1. Диаграммы избыточной энергии Гиббса (Дж/моль) системы ацетон (Ац) – метанол (М) – хлороформ (ХФ) – тетрагидрофуран (ТГФ) при 101.32 кПа: а – развертка граничного контура; б – качественный вид изоповерхности $\Delta g^E = 0$.

Равновесные температуры, для которых рассчитаны величины избыточной энергии Гиббса $\Delta g^E(x)$ бинарных систем при 101.32 кПа, лежат в диапазонах, ограниченных температурами кипения компонентов и агентов T_b (табл. 1).

Соответственно, в концентрационных тетраэдрах есть изоповерхности $\Delta g^E = 0$. Некоторые примеры даны на рис. 2. Исключением является производная система с хлорбензолом, который образует с разделяемыми веществами смеси с одноименными отклонениями (рис. 5в).

Все производные системы Ац–М–ХФ–ТГФ – А проявляют разноименные отклонения от идеального поведения. Рассчитаны значения избы-

точной энергии Гиббса (1) производных систем Ац–М–ХФ–ТГФ – тестируемый агент (А) и их четырехкомпонентных составляющих для условий ректификационного разделения при 101.32 кПа. Для базовой смеси Ац–М–ХФ–ТГФ эквимольного состава $\Delta g^E = 165$ Дж/моль (332.29 К). Для смесей Ац–М–ХФ–ТГФ – А данные приведены в табл. 3.

Диапазоны, в которых меняется равновесная температура в пятикомпонентных смесях (табл. 3), ограничены T_b агентов (табл. 1) и температурой кипения базовой смеси 332.29 К. При невысоком содержании агентов в пятикомпонентных смесях равновесные температуры близки: $x_A = 0.1$ мол. доли – 334–336 К, $x_A = 0.2$ мол. доли –

Таблица 3. Избыточная энергия Гиббса (Дж/моль) производных систем Ац–М–ХФ–ТГФ–тестируемый агент (А) при 101.32 кПа

x_A	ДМСО	N-МП	СФ	ХБ	ТБА	ГН-4	ДМФА	ДМАА
0	165	165	165	165	165	165	165	165
0.1	55.9	-99.7	182.4	313.0	196.6	0.7	100.4	79.8
0.2	-11.2	-259.3	191.6	422.2	209.0	-111.0	59.5	16.9
0.3	-47.9	-339.5	193.1	494.0	207.4	-173.0	37.7	-26.5
0.4	-63.0	-360.1	187.2	528.8	195.9	-190.0	30.7	-53.1
0.5	-63.3	-337.1	174.3	527.4	177.2	-168.2	34.6	-65.5
0.6	-54.0	-283.6	154.4	490.0	153.2	-116.9	45.2	-66.0
0.7	-39.2	-211.1	127.6	416.7	125.0	-49.4	57.4	-57.2
0.8	-22.5	-130.4	93.8	307.4	92.7	14.7	64.3	-41.4
0.9	-7.5	-53.3	52.3	163.9	54.4	46.1	54.0	-21.3
1	0	0	0	0	0	0	0	0

Примечания: составы приведены в мольных долях; эквимольный состав базовой смеси

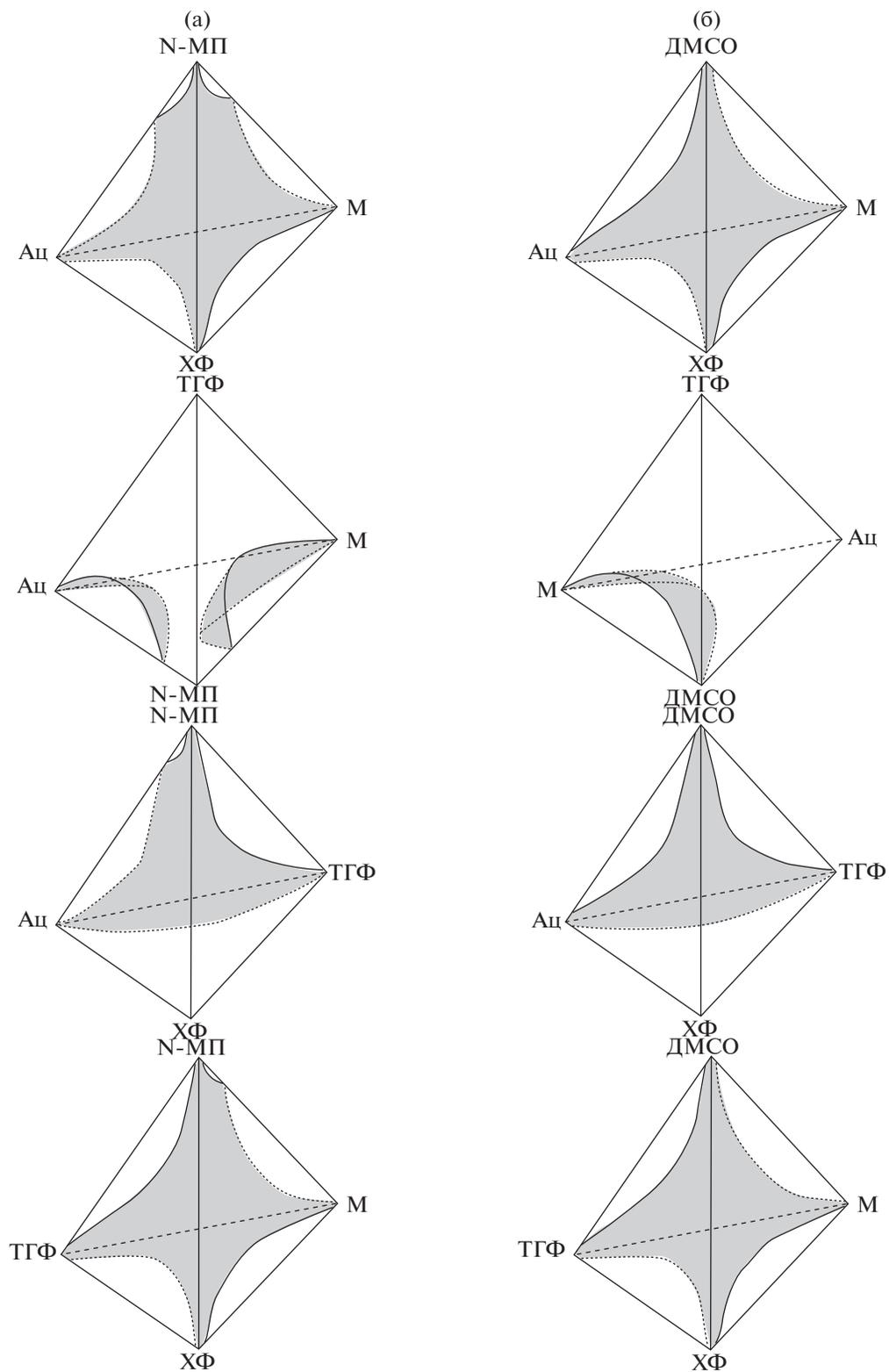


Рис. 2. Качественный вид изоповерхностей избыточной энергии Гиббса $\Delta g^E = 0$ в четырехкомпонентных составляющих производных систем ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран–агент при 101.32 кПа: а – N-метилпирролидон, б – диметилсульфоксид.

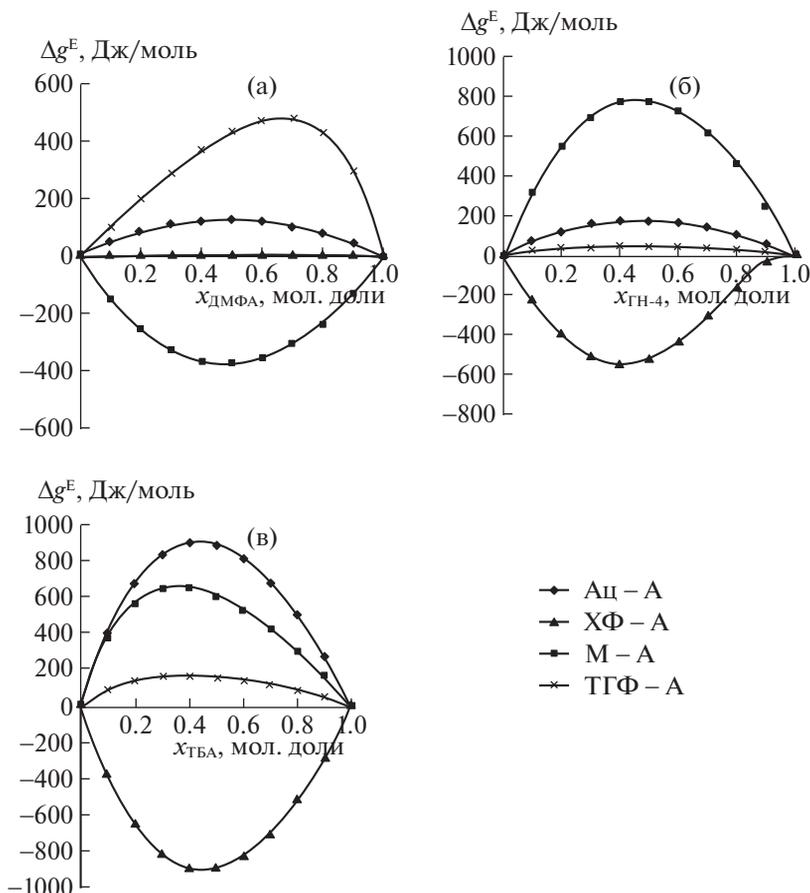


Рис. 3. Избыточная энергия Гиббса при 101.32 кПа бинарных систем, содержащих: а – диметилформамид; б – гептан-4; в – трибутиламин.

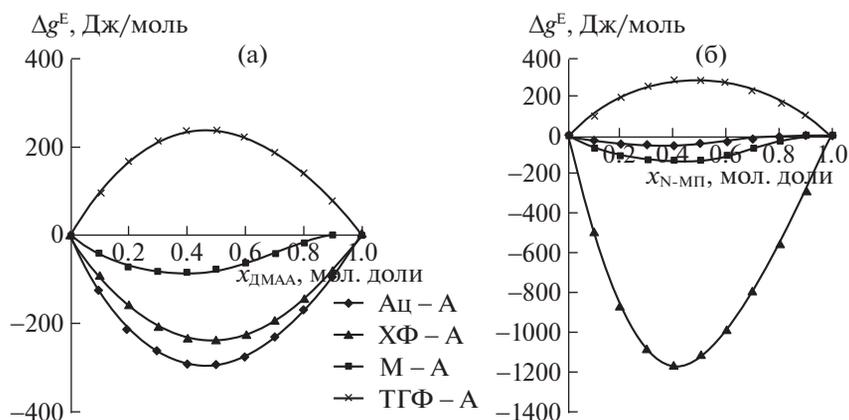


Рис. 4. Избыточная энергия Гиббса при 101.32 кПа бинарных систем, содержащих агенты (А): а – диметилацетамид; б – N-метилпирролидон.

336–340 К, $x_A = 0.3$ мол. доли – 338–345 К. При увеличении содержания агентов диапазон увеличивается: $x_A = 0.4$ мол. доли – 340–351 К, $x_A = 0.5$ мол. доли – 342–358 К, $x_A = 0.6$ мол. доли – 345–367 К,

$x_A = 0.7$ мол. доли – 350–379 К. При высоком содержании агентов $x_A = 0.8–0.9$ мол. доли наименьшие T имеют место в случае хлорбензола – 357–371 К, наибольшие – в случае N-МП – 394–420 К.

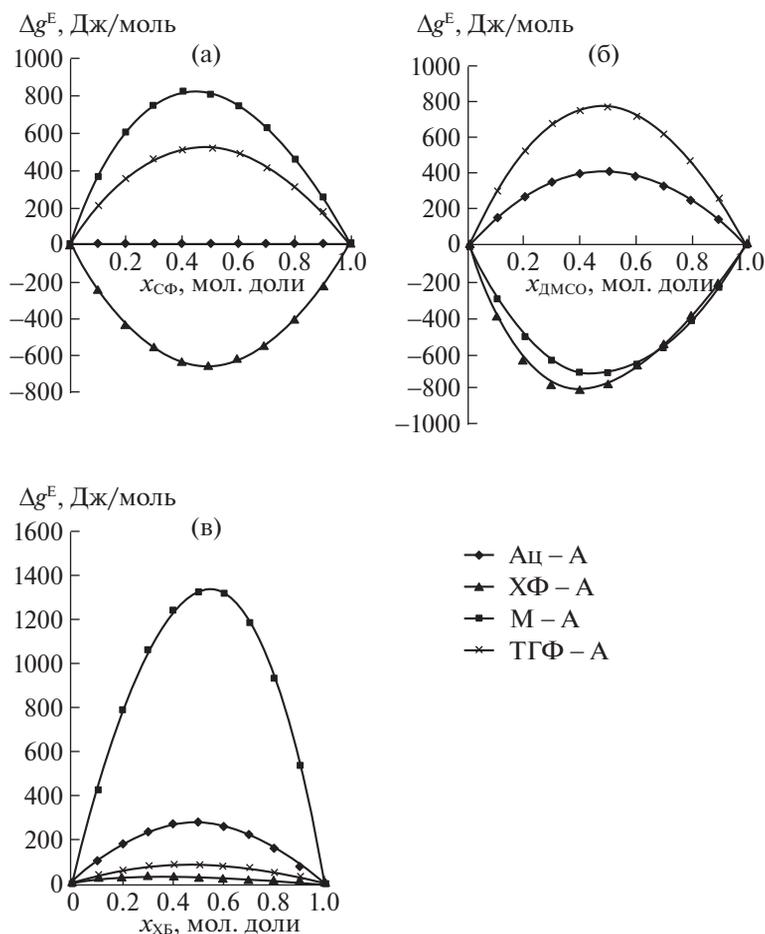


Рис. 5. Избыточная энергия Гиббса при 101.32 кПа бинарных систем, содержащих агенты (А): а – сульфолан; б – диметилсульфоксид; в – хлорбензол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При добавлении сульфолана, хлорбензола, трибутиламина или диметилформамида тип отклонения от идеального поведения в пятикомпонентных смесях сохраняется, а при введении диметилсульфоксида, N-метилпирролидона, гептана-4 или диметилацетамида – меняется на противоположный (табл. 3).

Для оценки селективного действия тестируемых агентов проведено сравнение избыточной энергии Гиббса (1) базовой четырехкомпонентной смеси ($\Delta g_{n=4}^E$) эквимольного состава и производных систем Ац–М–ХФ–ТГФ–А ($\Delta g_{n=5}^E$). Добавляется разное количество агента, его содержание (x_A) в пятикомпонентных смесях приведено в табл. 3.

Проведено сравнение величин Δg^E базовой и производной систем

$$\Delta = \left| \Delta g_{n=4}^E - \Delta g_{n=5}^E \right|. \quad (5)$$

Разность Δ меняется в ряду агентов: N-МП (526) > ХБ (364) > ГН-4 (356) > ДМАА (232) > ДМСО (230) > ДМФА (135) > СФ (113) > ТБА (111). Очевидная связь между изменением характера отклонения от идеального поведения (табл. 3) и количественными изменениями $\Delta g^E(5)$ не наблюдается. Поэтому составляющие производной системы для выбора селективных агентов необходимо анализировать по составляющим производной системы меньшей компонентности.

Ранее показано, что выбор агентов для базовых тройных смесей, содержащих три бинарных и тройной азеотропы, может проводиться по термодинамическому критерию, причем условие (4) в таких случаях проверяется для всех азеотропных пар. В дистиллатном потоке прогнозируется выделение компонента, образующего смеси i –А с наибольшими положительными отклонениями, а в кубовом потоке – с наибольшими отрицательными [27, 28].

Для базовой тройной смеси М–ХФ–ТГФ с разноименными отклонениями от идеального

Таблица 4. Термодинамический критерий $\Delta(\Delta g^E)$ (Дж/моль) для бинарных составляющих при 101.32 кПа

Система	Ац–М	Ац–ХФ	Ац–ТГФ	М–ХФ	М–ТГФ	ХФ–ТГФ
Агент						
ДМСО	1135	1225	361	90	1496	1585
N-МП	79	1125	241	1046	415	1461
ХБ	1062	247	191	1309	1252	56
ТБА	245	1796	733	1551	488	1063
СФ	824	659	516	1483	308	1175
ГН-4	609	725	128	1334	737	597
ДМФА	496	112	352	384	848	464
ДМАА	210	57	533	153	323	476

поведения процедура выбора наиболее селективного агента описана в [28]. Аналогично можно подобрать селективный агент для любой трехкомпонентной составляющей базовой системы Ац–М–ХФ–ТГФ. Например, в присутствии ДМСО возможен следующий результат разделения смеси Ац–М–Х: ацетон в дистиллате, метанол, хлороформ, ДМСО – в кубовом потоке.

Компонент, образующий смеси $i-A$ с $\Delta g_{i-A}^E(x) > 0$, концентрируется в дистиллатном потоке, а смеси $j-A$ с $\Delta g_{j-A}^E(x) < 0$ – в кубе (рис. 5б). ДМСО селективен в отношении обеих азеотропных пар, содержащих ацетон (табл. 4). Поскольку экстрактивные агенты всегда находятся в кубе колонны, то в дальнейшем обсуждении не упоминаются.

Бинарные системы М–N–МП и ХФ–N–МП характеризуются $\Delta g_{i-A}^E(x) < 0$, а система Ац–N–МП проявляет смешанные отклонения от идеальности (рис. 4б). Поскольку наибольшие отрицательные значения $\Delta g_{i-A}^E(x)$ имеют место в смесях с хлороформом, то этот компонент будет концентрироваться в кубовом, а ацетон и метанол – в дистиллатном потоке. Агент селективен в отношении азеотропных пар, содержащих хлороформ (табл. 4).

В присутствии селективных агентов возможны только два варианта распределения разделяемых веществ по продуктовым потокам колонны экстрактивной ректификации тройной смеси: один (два) – дистиллат, два (один) – куб.

В случае четырехкомпонентных базовых смесей вариантов распределения разделяемых веществ уже три: один (три) – дистиллат, три (один) куб, а также – по два компонента в каждом потоке. Качественный прогноз результатов экстрактивной ректификации только по знакам избыточной энергии Гиббса бинарных составляющих $i-A$ ($i = 1-4$) в ряде случаев становится неоднозначным.

Процедуры выбора селективных агентов следует начинать с дискриминации веществ, для которых не выполняется термодинамический критерий (4). Среди рассматриваемых промышленных растворителей (табл. 2) это диметилацетамид и диметилформамид, для которых условие (4) не выполняется для всех азеотропных пар (табл. 4). Результаты разделения базовой смеси с другими агентами будут различаться, так как термодинамический критерий выполняется для разных наборов бинарных составляющих.

Введение гептанона-4, по-видимому, наибольшим образом влияет на взаимодействия молекул в производной системе, так как знак избыточной энергии Гиббса меняется дважды (табл. 3). Но условие (4) выполняется только для пары М–ХФ (табл. 4). Поскольку $\Delta g_{ХФ-A}^E(x) < 0$, хлороформ будет концентрироваться в кубовом потоке. Соотношение положительных величин избыточной энергии Гиббса для бинарных составляющих с гептаномом-4: $\Delta g_{M-A}^E(x) \gg \Delta g_{Ac-A}^E(x) > \Delta g_{TGf-A}^E(x)$ (рис. 3б). Метанол будет содержаться в дистиллате, прогноз для ацетона и тетрагидрофурана неоднозначен: условие (4) не выполняется для бинарных азеотропных пар, содержащих другие компоненты. Поэтому прогноз качественных результатов экстрактивной ректификации, а именно: распределение ацетона и тетрагидрофурана по продуктовым потокам (дистиллатный, кубовый) колонны экстрактивной ректификации, является неоднозначным.

Сульфолан селективен в отношении двух азеотропных составляющих, содержащих хлороформ: М–ХФ и ХФ–ТГФ (табл. 4). Прогноз результатов экстрактивной ректификации по знакам избыточной энергии Гиббса для всех компонентов неоднозначен. В кубовом потоке будет концентрироваться хлороформ, так как $\Delta g_{ХФ-A}^E(x) \ll 0$, а в дистиллате – метанол и ТГФ, так как $\Delta g_{M-A}^E(x) \gg 0$, $\Delta g_{TGf-A}^E(x) > 0$ (рис. 5а). Для ацетона

$\Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) \approx 0$, т.е. результат экстрактивной ректификации предсказать невозможно.

При использовании термодинамического критерия прогноз однозначен. В присутствии сульфолана критерий (3) не выполняется для Ац–М, Ац–ТГФ, М–ТГФ, т.е. агент не селективен в отношении этих азеотропных систем, Ац, М и ТГФ будут концентрироваться в одном потоке – дистиллате колонны экстрактивной ректификации.

В следующую группу входят агенты, для которых термодинамический критерий (4) выполняется для трех бинарных азеотропных составляющих: хлорбензол, трибутиламин, N-метилпирролидон.

Все компоненты с хлорбензолом образуют смеси с положительными отклонениями от идеального поведения (рис. 5в), причем $\Delta g_{\text{М-А}}^E(x) \gg \Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) > \Delta g_{\text{ТГФ-А}}^E(x) > \Delta g_{\text{ХФ-А}}^E(x)$. Агент селективен в отношении пар, содержащих метанол (табл. 4). Поэтому однозначно прогнозируется концентрирование в дистиллатном потоке метанола, смеси которого с хлорбензолом проявляют наибольшие положительные отклонения. В кубовом потоке будут концентрироваться компоненты, образующие смеси *i*–ХБ с меньшими положительными значениями избыточной энергии Гиббса, причем агент не селективен в отношении пар Ац–ТГФ, Ац–ХФ и ХФ–ТГФ.

Избирательное влияние трибутиламина и N-метилпирролидона на парожидкостное равновесие аналогично: термодинамический критерий выполняется для азеотропных пар, содержащих хлороформ (табл. 4). Смеси $\Delta g_{\text{ХФ-А}}^E(x) < 0$. При экстрактивной ректификации с трибутиламином в дистиллатном потоке будут концентрироваться Ац, М и ТГФ, для которых $\Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) > 0$ (рис. 3в). В случае N-метилпирролидона в кубовом потоке колонны экстрактивной ректификации прогнозируется концентрирование хлороформа, который образует бинарные смеси с наибольшими отрицательными отклонениями от идеального поведения (рис. 4б). В дистиллатном потоке также ожидается выделение ацетона, метанола и тетрагидрофурана, несмотря на различный характер отклонений этих систем от идеального поведения. Условие (4) не выполняется для азеотропных пар Ац–М, Ац–ТГФ и М–ТГФ (табл. 4), т.е. эти компоненты не могут быть разделены по разным потокам колонны экстрактивной ректификации.

Для диметилсульфоксида прогноз результатов разделения по термодинамическому критерию также однозначен. Условие (4) выполняется для четырех азеотропных составляющих Ац–М, Ац–ХФ, М–ТГФ, Х–ТГФ, т.е. эти пары веществ могут быть разделены в ходе экстрактивной ректификации (табл. 4). Ожидается выделение в ди-

стиллатном потоке колонны ацетона и тетрагидрофурана ($\Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) > 0$), а в кубовом потоке – метанола и хлороформа ($\Delta g_{\text{Ац-А}}^E(x) < 0$) (рис. 5б). Отметим, что диметилсульфоксид не селективен в отношении пар Ац–ТГФ (концентрирование в дистиллате) и М–ХФ (концентрирование в кубе).

Для подтверждения сделанных прогнозов проведены расчеты колонн экстрактивной ректификации на платформе Aspen Plus v.10.0. Рассмотрено разделение $F = 100$ кмоль/ч базовой смеси Ац–М–ХФ–ТГФ эквимолярного состава при 101.32 кПа. В вычислительном эксперименте зафиксирована общая эффективность колонны 45 теоретических тарелок. Статические параметры колонн и результаты расчетов экстрактивной ректификации представлены в табл. 5, 6. Приведены наименьшие количества агентов (кмоль/ч), обеспечивающие разделение компонентов по потокам колонны.

Качественно составы потоков колонны экстрактивной ректификации полностью соответствуют предварительным прогнозам, сделанным на основании термодинамического критерия и анализа отклонений от идеального поведения бинарных составляющих производной системы, содержащих тестируемый агент. Селективность агентов в отношении азеотропных пар определяется по термодинамическому критерию. Прогноз результатов экстрактивной ректификации проводится с учетом знаков избыточной энергии Гиббса бинарных составляющих производной системы “компонент–тестируемый агент”.

Компоненты азеотропных пар, для которых термодинамический критерий не выполняется, концентрируются в одном потоке колонны экстрактивной ректификации: дистиллат Ац–ТГФ, куб М–ХФ (ДМСО); дистиллат Ац–М–ТГФ, куб – ХФ (ТБА, N-МП, СФ); дистиллат – М, куб Ац–ХФ–ТГФ (ХБ).

Для диметилформамида и диметилацетамида, которые были дискриминированы, представлены результаты расчетов экстрактивной ректификации для разных режимов: отбор дистиллатного потока 75 и 25 кмоль/ч (табл. 6). Во всех режимах не удалось достичь распределения компонентов базовой смеси между дистиллатом и кубом колонны.

Прогноз результатов экстрактивной ректификации распространяется и на другие составы смеси Ац–М–ХФ–ТГФ, так как базируется не на относительных летучестях компонентов, зависящих от конкретных состава и количества агента, а на оценке значений избыточной энергии Гиббса (3), учитывающей различия межмолекулярных взаимодействий тестируемого агента и разделяемых веществ (3). Количественные показатели: поток агента, примеси в потоках, флегмовые чис-

Таблица 5. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран с селективными агентами

Агент	Поток A , кмоль/ч	R	Состав потока, мол. доли			T_d , К	T_k , К
			Дистиллат		Куб		
ДМСО	200	1	x_{Ac}	0.5001	0	331.3	405.8
			x_M	0	0.1		
			$x_{XФ}$	0	0.1		
			$x_{ТГФ}$	0.4999	0		
			x_A	0	0.8		
ТБА	100	1	x_{Ac}	0.3333	0	330.4	459.4
			x_M	0.3334	0		
			$x_{XФ}$	0.0153	0.0734		
			$x_{ТГФ}$	0.3180	0.0035		
			x_A	0	0.9231		
ХБ	300	1	x_{Ac}	0	0.0667	338.2	372.1
			x_M	0.9506	0.0033		
			$x_{XФ}$	0	0.0667		
			$x_{ТГФ}$	0	0.0667		
			x_A	0.0494	0.7996		
СФ	400	0.2	x_{Ac}	0.3333	0	329.85	499.8
			x_M	0.3334	0		
			$x_{XФ}$	0.0002	0.0588		
			$x_{ТГФ}$	0.3331	0		
			x_A	0	0.9412		
N-МП	400	0.3	x_{Ac}	0.3332	0	329.9	458.6
			x_M	0.3334	0		
			$x_{XФ}$	0.0001	0.0588		
			$x_{ТГФ}$	0.3333	0		
			x_A	0	0.9412		
ГН-4	300	1	x_{Ac}	0.4909	0.0013	329.4	398.9
			x_M	0.5	0		
			$x_{XФ}$	0	0.0714		
			$x_{ТГФ}$	0.006	0.0706		
			x_A	0.0031	0.8567		

Примечания: давление 101.32 кПа; уровни ввода потоков A/F для ДМСО, ТБА, ХБ, ГН-4 – 4/22, СФ – 5/20, N-МП – 4/15; R – флегмовое число; д – дистиллат; к – куб.

ла и соответственно энергозатраты колонн экстрактивной ректификации, изменятся.

Следует подчеркнуть роль физико-химической составляющей при принятии технологического решения: селективное действие агента определяет результат разделения базовой смеси и, соответственно, структуру всей схемы разделения. Итоговый выбор агента из сформированного множества селективных веществ, проводится с учетом других факторов: термической стабильности агентов (диметилсульфоксид начинает разлагаться при 423 К), их летучести (присутствие агента (хлорбензол) в дистиллате нежелательно), технологических параметров колонн и т.д. Обязательно учитываются энергозатраты на разделение. Например, дальнейшая экстрактивная рек-

тификация смеси $Ac-XФ-ТГФ$ (хлорбензол для базовой смеси) будет энергоемкой (два азеотропа $max T$), а экстрактивная ректификация бинарных смесей $Ac-M$ и $Ac-XФ$ хорошо изучена, т.е. не требуется дополнительный поиск агентов. Наиболее селективный из группы агентов с одинаковым избирательным влиянием на парожидкостное равновесие (например, сульфолан, трибутил-амин, N-метилпирролидон) выбирается, как правило, после оценки энергозатрат на разделение.

Таким образом, предлагаемый подход можно использовать как экспресс-метод выбора экстрактивных агентов, значительно сокращающий время и трудоемкость оценки селективного дей-

Таблица 6. Результаты расчета колонны экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран для неселективных агентов

Агент	Поток A , кмоль/ч	D , кмоль/ч	R	Состав потока, мол. доли			T_d , К	T_k , К
				Дистиллат		Куб		
ДМАА	400	75	1	x_{Ac}	0.2807	0.0093	331.0	422.8
				x_M	0.3333	0		
				x_{ChF}	0.0834	0.0144		
				x_{THF}	0.3026	0.0054		
				x_A	0	0.9412		
ДМФА	400	25	1	x_{Ac}	0.0828	0.0483	332.3	396.2
				x_M	0.6009	0.0210		
				x_{ChF}	0.0299	0.0511		
				x_{THF}	0.2864	0.0376		
				x_A	0	0.8420		
ДМФА	400	75	1	x_{Ac}	0.3329	0.0001	332.7	408.2
				x_M	0.1511	0.0322		
				x_{ChF}	0.1966	0.0241		
				x_{THF}	0.3188	0.026		
				x_A	0.0006	0.9410		
ДМФА	400	25	1	x_{Ac}	0.4728	0.0277	331.5	387.8
				x_M	0.0037	0.0524		
				x_{ChF}	0.0014	0.0526		
				x_{THF}	0.5217	0.0252		
				x_A	0.0004	0.8412		

Примечания: давление 101.32 кПа; уровни ввода потоков для обоих агентов $A/F = 5/20$, R – флегмовое число; д – дистиллат; к – куб.

ствия веществ и расчетов ректификационного разделения многокомпонентных смесей.

Выбор селективных экстрактивных агентов для разделения смеси ацетон–метанол–хлороформ–тетрагидрофуран проведен по результатам анализа массивов данных избыточной энергии Гиббса бинарных смесей, образованных разделяемыми компонентами и тестируемыми веществами, для условий ректификационного разделения.

Прогноз результатов экстрактивной ректификации: распределение компонентов по продуктовым потокам колонны экстрактивной ректификации, базируется на анализе выполнения термодинамического критерия и знаков $\Delta g_{i-A}^E(x)$ бинарных составляющих производных пятикомпонентных систем. Прогноз однозначен, когда агент селективен в отношении двух и более бинарных азеотропных составляющих.

Планируются дальнейшие исследования предлагаемого подхода (экспресс-метода) на примерах четырехкомпонентных систем с другими соотношениями числа и типов бинарных и трехкомпонентных азеотропов для детализации прогнозов экстрактивной ректификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00620).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kossack S., Kraemer K., Gani R., Marquardt W.* // Chem. Eng. Res. Des. 2008. V. 86. № 7. P. 781. <https://doi.org/10.1016/j.chemd.2008.01.008>
2. *Kraemer K., Kossack S., Marquardt W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 14. P. 6749. <https://doi.org/10.1021/ie900143e>
3. *Zhao Y., Ma K., Bai W. et al.* // Energy. 2018. V. 148. P. 296. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.161>
4. *Hilal N., Yousef G., Langston P.* // Chem. Eng. Process. 2002. V. 41. № 8. P. 673. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(01\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00187-8)
5. *Lei Z., Li C., Chen B.* // Separation and Purification Reviews. 2003. V. 32. № 2. P. 121. <https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
6. *Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L. et al.* // Chem. Eng. Res. Des. V. 2019. № 141. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.chemd.2018.09.020>

7. Zhao L., Lyu X., Wang W. et al. // *Comput. Chem. Eng.* 2017. V. 100. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.007>
8. Zhao T., Li M., Yang J. et al. // *Chem. Eng. Trans.* 2017. V. 61. P. 661.
<https://doi.org/10.3303/cet1761108>
9. Zhao Y., Jia H., Geng X. et al. // *Chem. Eng. Trans.* 2017. V. 61. P. 751.
<https://doi.org/10.3303/cet1761123>
10. Li M., Xu X., Li X. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 94.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-09088-2>
11. Zhao Y., Ma K., Bai W. et al. // *Energy.* 2018. V. 148. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.161>
12. Ma S., Shang X., Li L. et al. // *China Petrol. Process. Petrochem. Technol.* 2019. V. 21. № 1. P. 123.
13. Benyounes H., Frolkova A.K. // *Chem. Eng. Comm.* 2010. V. 197. № 7. P. 901.
<https://doi.org/10.1080/00986440903088561>
14. Мягкова Т.О., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 6. С. 971.
<https://doi.org/10.1134/S0036024407060027>
15. Vega A., Díez F., Esteban R., Coca J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. P. 803.
16. Vega A., Díez F., Esteban R., Coca J. // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. V. 46. № 1. P. 98.
<https://doi.org/10.1021/je0000571>
17. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 332 с.
18. Дуров В.А., Терешин О.Г. // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 2. С. 270.
19. Дуров В.А., Терешин О.Г. // Там же. 2003. Т. 77. № 7. С. 1210.
20. Григорян З.Л., Казоян Е.А., Маркарян Ш.А. // Там же. 2015. Т. 89. № 10. С. 1588.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415100131>
21. Сунцов Ю.К., Горюнов В.А., Чуйков А.М., Мещеряков А.В. // Там же. 2016. Т. 90. № 8. С. 1209.
<https://doi.org/10.1134/S0036024416080288>
22. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C., de la Torre J. // *Fluid Phase Equil.* 2005. V. 232. № 1–2. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.03.014>
23. Lladosa E., Montón J.B., Burguet M.C. // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. № 8. P. 1897.
<https://doi.org/10.1021/je800298n>
24. Matsuda H., Takahara H., Fujino S. et al. // *Fluid Phase Equil.* 2011. V. 310. № 1–2. P. 166.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.08.007>
25. Сазонова А.Ю., Раева В.М., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. // *Теор. основы хим. технологии.* 2014. Т. 48. № 2. С. 163.
<https://doi.org/10.1134/S0040579514020122>
26. Sazonova A.Yu., Raeva V.M. // *Int. J. Chem., Nucl., Metallurg. & Mat. Eng.* 2015. V. 9. № 2. P. 195.
<https://www.researchgate.net/publication/274147421>.
27. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. // *Chem. Eng. Res. Design.* 2015. V. 99. P. 125–131.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
28. Раева В.М., Сухов Д.И. // *Тонкие хим. технологии.* 2018. Т. 13. № 3. С. 30.
<https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-30-40>
29. Renon H., Prausnitz J.M. // *AIChE J.* 1968. V. 14. № 1. P. 135.
30. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии / Пер. с англ. под ред. В.С. Бескова. В 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с. Stanley M. Walas. *Phase Equilibria in Chemical Engineering.* Butterworth-Heinemann. 1984. 688 p. <https://www.elsevier.com/books/phase-equilibria-in-chemical-engineering/walas/978-0-409-95162-2>.
31. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // *Теорет. основы хим. технологии.* 2002. Т. 36. № 4. С. 388.
<https://doi.org/10.1023/A:1019899600086>
32. Раева В.М. // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89. № 8. С. 1190.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415080282>

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.127:547.979.733

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ОСНОВНОСТИ
ВЫСОКОЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ МАРГАНЦА И ИХ СВЯЗЬ
СО СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

© 2021 г. Е. Н. Овченкова^{а,*}, Т. Н. Ломова^а

^а Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

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

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

После доработки 18.12.2020 г.

Принята к публикации 21.12.2020 г.

Методом спектрофотометрического титрования определены термодинамические константы равновесий протонирования (ацетато)(октакис(4-*трет*-бутилфенил)- и (ацетато)(октакис(3-трифторметилфенил)тетраазапорфинато)марганца(III) в среде трифторуксусная кислота – дихлорметан с использованием функций кислотности Гаммета H_0 для данного смешанного растворителя. Установлен и объяснен с привлечением ранее опубликованных данных для тетраазапорфириновых аналогов эффект усиления основности монопротонированных форм по сравнению с нейтральными. Определена роль функционального замещения и электронного строения координационного центра в формировании кислотно-основного поведения комплексов порфиразинов. Полученные данные актуальны для развития теории реакционной способности макрогетероциклических соединений и практики формирования надмолекулярных 2D- и 3D-структур на основе порфиразинов.

Ключевые слова: органорастворимый марганец(III) тетраазапорфирин, трифторуксусная кислота, дихлорметан, основность, эффект химической структуры

DOI: 10.31857/S0044453721090193

Тетраазапорфирины (порфиразины, H_2TAP) и их металлические производные (MTAP) привлекают внимание исследователей как соединения, свойствами которых можно управлять, варьируя катион металла и систему функционального замещения на периферии макроцикла [1–4]. Имеются в виду электронно-оптические и электрохимические свойства порфиразинов, обеспечивающие полезность этих макроциклических соединений как высокоэффективных и селективных катализаторов [1, 5, 6], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [7, 8], химических сенсоров [9, 10] и магнитных материалов [11]. Для расширения практики использования порфиразинов в свободном и координационно-связанном состоянии необходимы данные о количественных параметрах свойств новых замещенных структур с высокими растворимостью, реакционной активностью по аксиальной оси, диапазоном оптического поглощения, спиновой мультиплетностью.

К порфиразиновым комплексам марганца проявляется повышенный интерес, уже начиная с момента синтеза первого представителя этого класса [12]. Устойчивые комплексы порфиразинов с марганцем могут быть получены, по мень-

шей мере, для Mn в двух степенях окисления и нескольких спиновых состояний [13]. Благодаря множественным окислительно-восстановительным переходам и большой координационной емкости марганца, эти производные способны образовывать термодинамически стабильные смешанно-лигандные соединения, содержащие по аксиальной оси анионы и нейтральные молекулы [14–17]. Порфиразины, имея в своей структуре центры основности, образуют протонированные формы в среде кислот [2, 18]. Сведения о кислотно-основных свойствах порфиразинов способствуют развитию их практического применения и прогрессу в изучении теории реакционной способности макрогетероциклических соединений.

С целью получения достоверных термодинамических констант основности новых порфиразинов и понимания их зависимости от природы функционального замещения в макрогетероцикле мы синтезировали ацетаты октакис(4-*трет*-бутилфенил)- и октакис(3-трифторметилфенил)тетраазапорфина марганца(III), $(AcO)MnTAP(4\text{-}tBuPh)_8$ и $(AcO)MnTAP(3\text{-}CF_3Ph)_8$ соответственно (рис. 1), установили их химическое строение и исследовали поведение в смесях трифторуксусная кислота – дихлорметан пере-

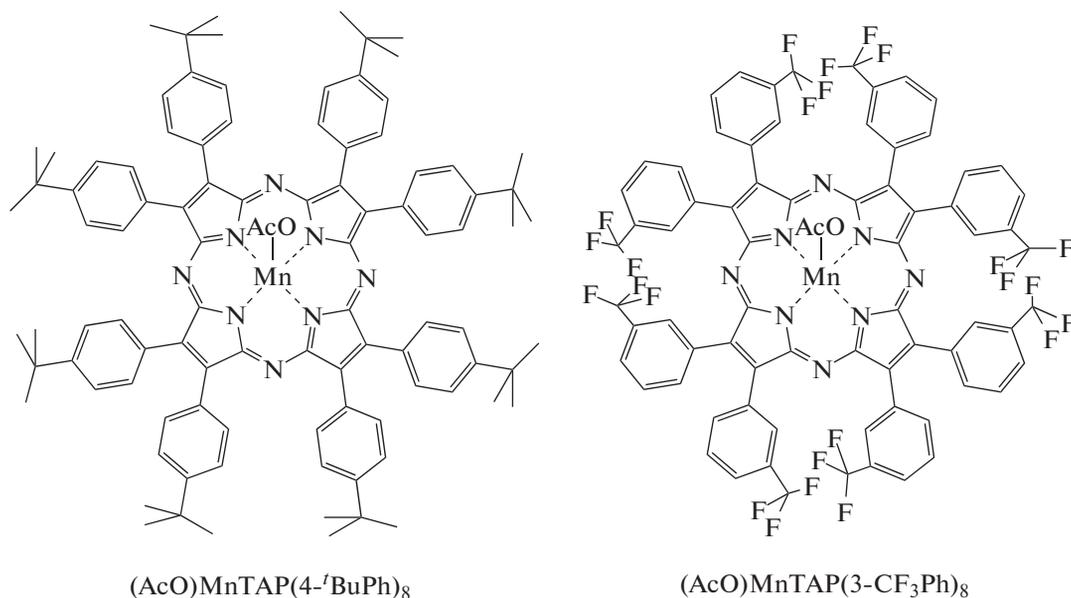


Рис. 1. Химическая структура исследуемых комплексов.

менного состава. Для нейтральных и протонированных форм определили параметры оптических свойств.

N 6.95. Вычислено для C₇₄H₃₅N₈F₂₄O₂Mn, %: C 56.29, H 2.23, N 7.10. Масс-спектр (MALDI-TOF) (*m/e*): 1519.95 [M-AcO]⁺ (вычислено для C₇₂H₃₂N₈F₂₄Mn 1519.0).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

(AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈ синтезирован по реакции бис(4-*трет*-бутилфенил)фумаронитрила с ацетатом марганца(II) в среде 2-диметиламиноэтанола при 150°C, (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ – по реакции H₂TAP(3-CF₃Ph)₈ с Mn(AcO)₂ · 4H₂O в кипящем ДМФА при комнатной температуре. Полученные соединения выделены и очищены хроматографически [19].

(AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈. ЭСП в CH₂Cl₂ (λ_{max}, нм (lg ε)): 13 (4.42), 493 (4.38), 674 (4.58); ИК-спектр в KBr (ν, см⁻¹, интенсивность с – сильная, ср – средняя и сл – слабая полоса): 2962 с, 2905 ср, 2868 ср, 1717 сл, 1609 ср, 1477 ср, 1463 ср, 1384 ср, 1364 ср, 1299 сл, 1269 ср, 1197 сл, 1147 сл, 1109 ср, 997 с, 891 с, 850 сл, 839 ср, 811 с, 751 с, 635 сл, 599 сл, 585 сл, 563 ср. Найдено, %: C 78.82, H 7.47, N 7.31. Вычислено для C₉₈H₁₀₇N₈O₂Mn, %: C 79.32, H 7.27, N 7.55. Масс-спектр (MALDI-TOF) (*m/e*): 1423.78 [M-AcO]⁺ (вычислено для C₉₆H₁₀₄N₈Mn 1423.0).

(AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈. ЭСП в CH₂Cl₂ (λ_{max}, нм (lg ε)): 406 (4.57), 461 (4.32), 654 (4.71); ИК-спектр в KBr (ν, см⁻¹): 1719 сл, 1620 сл, 1481 сл, 1420 сл, 1384 сл, 1330 сл, 1312 с, 1279 сл, 1169 с, 1128 с, 1098 ср, 1076 с, 1016 ср, 920 ср, 810 ср, 762 ср, 722 ср, 699 с. Найдено, %: C 54.33, H 2.40,

Оборудование

Использованы спектрофотометр Agilent 8454, спектрометр VERTEX 80v, спектрометр Bruker Autoflex (MALDI-TOF) для получения ЭСП, ИК- и масс-спектров соответственно и элементный анализатор Euro EA 3000.

Термодинамика

Кислотно-основные свойства (AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈ и (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ изучены при 298 К методом время-зависимого спектрофотометрического титрования [20] трифторуксусной кислотой растворов с постоянной концентрацией соединений (2 × 10⁻⁵ моль/л) в CH₂Cl₂. Используются трифторуксусная кислота (УФ, фирма Panreac) и дихлорметан, очищенный перегонкой над карбонатом калия (т. кип. 313 К).

Численные значения констант протонирования и число присоединяемых протонов определены оптимизацией линейных зависимостей в координатах уравнения Гаммета для времени установления равновесий 0 и τ:

$$pK = nH_0 + \lg((A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)). \quad (1)$$

Здесь A₀, A_p и A_∞ – значения оптической плотности растворов на рабочих длинах волн (см. далее) в отсутствие кислоты, в ходе спектрофотометри-

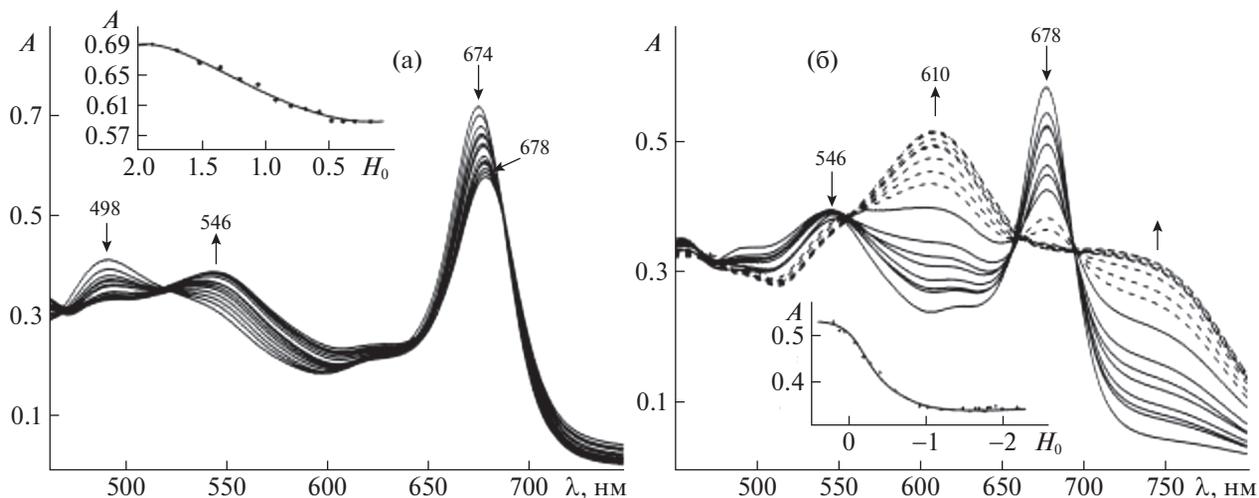


Рис. 2. Изменение ЭСП $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ в смешанном растворителе $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$; $C_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0.006-0.072$ (а), $0.072-6.4$ (б) моль/л и соответствующие кривые спектрофотометрического титрования на длине волны 674 (а) и 678 нм (б).

ческого титрования и по его окончании соответственно. Значения H_0 для смесей $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ определены ранее [21] индикаторным методом.

Для оптимизации констант использован метод наименьших квадратов (МНК) в программе Microsoft Excel. Относительная ошибка в определении K не превышала 20%. Неизменностью полученных термодинамических констант равновесий в зависимости от времени доказано мгновенное установление равновесий и отсутствие дальнейших превращений протонированных форм без проведения дополнительных экспериментов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение химического строения синтезированных порфиразинов

Твердые образцы комплексов представляют собой кристаллические порошки зеленого цвета, растворимые в органических растворителях (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , толуол). Химическое строение $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$, представленное формулами на рис. 1, соответствует данным спектральных исследований (Экспериментальная часть). Масс-спектры обоих соединений содержат только сигнал молекулярного иона с ионизированным аксиальным ацетат-ионом. Явление отщепления аксиальных фрагментов в условиях MALDI-TOF-эксперимента хорошо описано в химии тетрапиррольных макрогетероциклов [22]. Наличие ацетат-иона в структуре синтезированных соединений доказывается методом ИК-спектроскопии. Характерные колебания ацетатной группы, $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ и

$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$, наблюдаются в области $1609-1620$ и 1384 см^{-1} соответственно. ЭСП $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ в малополярных растворителях содержат в видимой и УФ-областях интенсивные полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов хромофора макроциклического лиганда, типичные для порфиразинов марганца(III) [17, 23, 24]. Положение длинноволновой полосы поглощения значительно изменяется при введении заместителей на периферию макроцикла. Максимум этой полосы наблюдается при 674 и 654 нм для *трет*-бутильных и трифторметильных производных соответственно. В среде кислотных растворителей, индивидуальных и смешанных, синтезированные комплексы проявляют свойства оснований, переходя в протонированные формы, отличающиеся положением и интенсивностью максимумов полос поглощения в ЭСП (рис. 2, 3).

Результаты спектрофотометрического титрования

Теоретически порфиразины могут протонироваться по мере увеличения кислотности среды по двум внутрициклическим и четырем внешнециклическим атомам N в молекуле [25]. Когда в центре молекулы порфиразина присутствует катион металла, φ_{N} -орбитали внутрициклических атомов азота образуют с ним прочные донорно-акцепторные связи и поэтому не участвуют в процессе кислотно-основного взаимодействия. Исследование кислотно-основных взаимодействий $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ в системе $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ показало, что протонирование сопровождается последовательным образованием двух семейств спектральных кривых, каждому из кото-

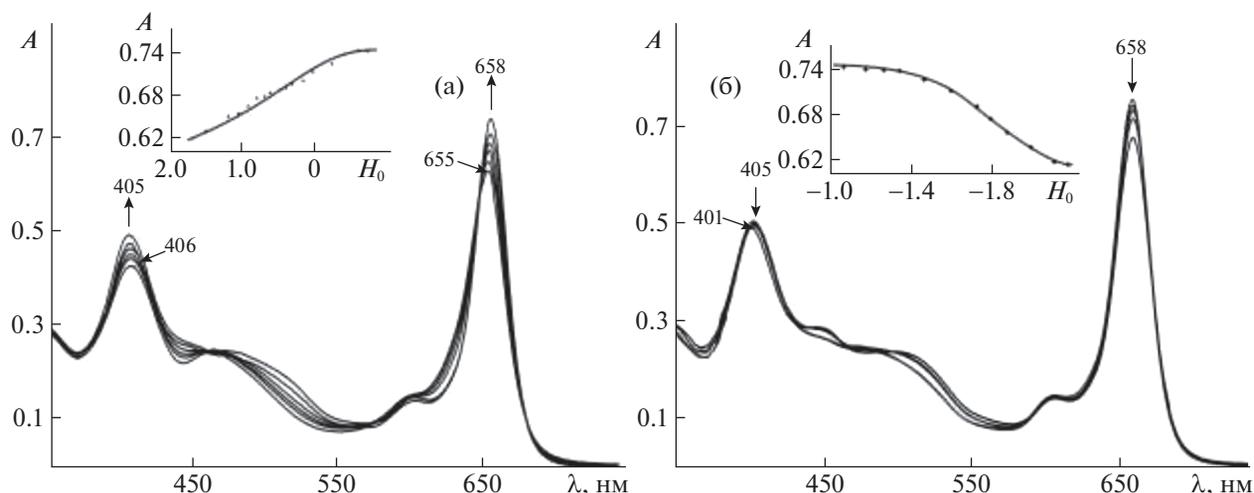


Рис. 3. Изменение ЭСП (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ в смешанном растворителе CF₃COOH–CH₂Cl₂; C_{CF₃COOH} = 0.006–0.23 (а), 0.23–6.4 (б) моль/л и соответствующие кривые спектрофотометрического титрования на длине волны 658 нм.

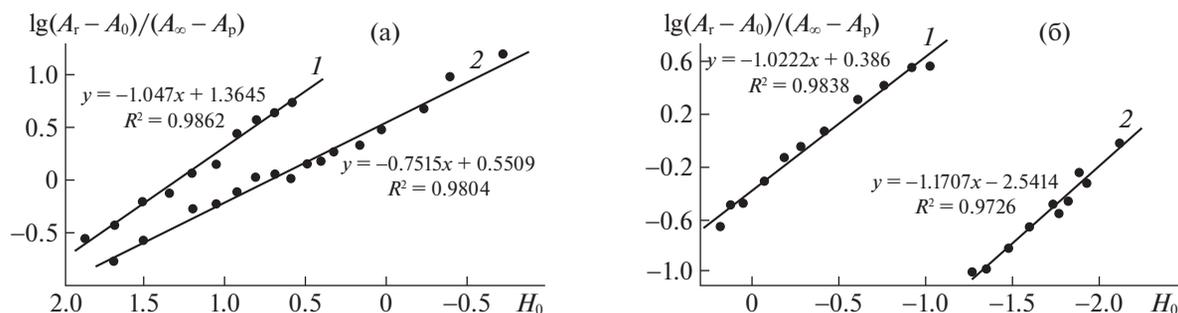


Рис. 4. Зависимости логарифмов индикаторных отношений для растворов (AcO)MnTAP(4-*t*BuPh)₈ (1) и (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ (2) от функции кислотности H_0 смешанного растворителя для первой (а) и второй (б) ступеней протонирования.

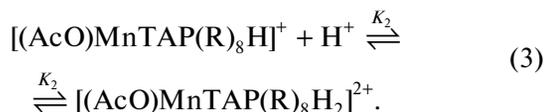
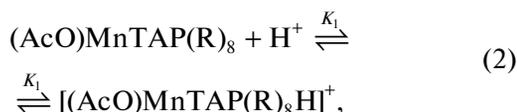
рых соответствует свой набор изобестических точек (рис. 2). При титровании в области концентраций трифторуксусной кислоты 0.006–0.072 моль/л ($H_0 = 1.88–0.40$) происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения при 674 нм и ее смещение до 678 нм (рис. 2а). При увеличении концентрации CF₃COOH до 6.42 моль/л ($H_0 = -2.19$) полоса поглощения при 678 нм постепенно исчезает, растет поглощение в области 750 нм, и появляется новый максимум при 610 нм (рис. 2б). Такой спектр остается неизменным как при концентрациях CF₃COOH, превышающих 6.4 моль/л (вплоть до 12.93 моль/л, $H_0 = -3.21$), так и во времени.

Таким образом, протонирование (AcO)MnTAP(4-*t*BuPh)₈ проходит в две стадии, что согласуется с видом кривых спектрофотометрического титрования – кривая с изломом в нелогарифмических координатах (рис. 2). На каждой стадии присоединяется один протон (рис. 4). Аналогич-

ные спектральные изменения наблюдаются при протонировании незамещенного по фенильным остаткам (Cl)MnTAP(Ph)₈ [24], образование монопротонированной формы которого с $\lambda_{\max} = 560$ и 706 нм в ЭСП наблюдается в диапазоне C_{CF₃COOH} 0.05–0.5 моль/л (H_0 от 0.77 до -1.23). Указанные характеристики для дважды протонированной формы: $\lambda_{\max} = 590$ нм, C_{CF₃COOH} = 0.5–5.8 моль/л (H_0 от -1.23 до -2.13).

Стехиометрия протонирования (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ в среде CF₃COOH–CH₂Cl₂ аналогична (рис. 3б), однако образование монопротонированной формы происходит в диапазоне C_{CF₃COOH} от 0.006 до 0.23 моль/л (H_0 от 1.88 до -0.73) и сопровождается батохромным смещением на 3 нм длинноволновой полосы и ростом ее интенсивности относительно поглощения в чистом растворителе (рис. 3а). При увеличении концентрации CF₃COOH до 6.4 моль/л ($H_0 = -2.19$) наблюдаются уменьшение интенсивности поло-

сы поглощения при 658 нм и гипсохромный сдвиг коротковолновой полосы до 401 нм (рис. 36). Исходя из рассмотренных данных, ступенчатый процесс протонирования изученных органических оснований можно записать в виде уравнений:



Соответствующие численные значения K_1 и K_2 представлены в табл. 1.

Таким образом, в смешанных растворителях $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ переменного состава наблюдается образование двух протонированных форм соединений $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ — с одним и двумя дополнительными протонами. Как видно из табл. 1, константы устойчивости K_2 превосходят K_1 на два и три порядка в случае $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ соответственно. Повышение основности марганец(III) тетраазапорфиринов при переходе от первой стадии (1) ко второй (2) (табл. 1) можно объяснить возрастанием роли эффекта стабилизации протонированной молекулы. Авторы работы [26] методом поляризованной люминесценции установили более высокую ароматичность двукратно протонированных аналогов тетраазапорфиринов — порфиринов (H_2P) — по сравнению с однократно протонированной формой, связав это с ростом симметрии π -системы макроцикла и возможностью делокализации заряда на его атомах. Несмотря на различие центров протонирования (H_2P протонируются по центральному атому N), поведение порфиринов в кислотах можно сравнить с таковым для изученных комплексов $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ благодаря структурному сходству их ароматических макроциклов.

Электронное влияние восьми электронодонорных групп (4- $^t\text{BuPh}$, 3- CF_3Ph) на состояние ароматической системы в целом и на $N_{\text{мезо}}$ в частности также находят отражение в кислотно-основных превращениях изучаемых комплексов. Из табл. 1 видно, что константы протонирования по обеим ступеням выше у $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$. Аналогично при наличии заместителей 3- CF_3Ph , 3- CF_3PhO и 3,5-di- $^t\text{BuPhO}$ в макроцикле фталоцианинов марганца(III) наиболее основными комплексами оказались $(\text{AcO})\text{MnPc}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnPc}(3\text{-CF}_3\text{PhO})_8$ [27]. Однако и основность обсуждаемого здесь $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ оказывается ниже в сравнении с незамещенным по фенилам $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$ [24] (рис. 5). 3- CF_3Ph , как и при электрофильном замещении в ряду бензола, относят к *мета*-ориентантам [28]. Различное положение указанных групп в бензольном кольце, соответственно *мета*- и *пара*-положение, не приводит к противоположному влиянию на основность молекул по сравнению с $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$. В отличие от 4- $^t\text{BuPh}$ -производного, в структуре молекулы $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ присутствие группы CF_3 обуславливает появление отрицательного заряда в *мета*-положении, т.е. на атоме C фенила, связанном с тетраазапорфириновым макроциклом. Значит, учет только электронных эффектов не объясняет направление, в котором изменяется основность изучаемых комплексов по сравнению с аналогом без указанных заместителей второго рода [28] (Этот вывод сделан без учета влияния аксиального лиганда). Преобладает, по-видимому, структурный эффект усиления взаимного отталкивания фенильных групп (см. рис. 1) при введении в них заместителей 4- $^t\text{BuPh}$ и 3- CF_3Ph , приводящий к понижению ароматичности макроцикла, а значит, π -электронных зарядов на его атомах. Как следствие, наблюдается дополнительная делокализация *n*-электронной пары, отвечающей за основность молекулы, что приводит к понижению основности.

Таблица 1. Значения констант образования (устойчивости) протонированных форм марганец(III) тетраазапорфириновых комплексов в $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Соединение	K_1 , л/моль	K_2 , л/моль
$(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$	$(4.94 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	2.41 ± 0.32
$(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$	0.29 ± 0.04	94.75 ± 20.44
$(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$ [24]	0.51	4.17

CF_3Ph оказывается ниже в сравнении с незамещенным по фенилам $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$ [24] (рис. 5). 3- CF_3Ph , как и при электрофильном замещении в ряду бензола, относят к *мета*-ориентантам [28]. Различное положение указанных групп в бензольном кольце, соответственно *мета*- и *пара*-положение, не приводит к противоположному влиянию на основность молекул по сравнению с $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$. В отличие от 4- $^t\text{BuPh}$ -производного, в структуре молекулы $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ присутствие группы CF_3 обуславливает появление отрицательного заряда в *мета*-положении, т.е. на атоме C фенила, связанном с тетраазапорфириновым макроциклом. Значит, учет только электронных эффектов не объясняет направление, в котором изменяется основность изучаемых комплексов по сравнению с аналогом без указанных заместителей второго рода [28] (Этот вывод сделан без учета влияния аксиального лиганда). Преобладает, по-видимому, структурный эффект усиления взаимного отталкивания фенильных групп (см. рис. 1) при введении в них заместителей 4- $^t\text{BuPh}$ и 3- CF_3Ph , приводящий к понижению ароматичности макроцикла, а значит, π -электронных зарядов на его атомах. Как следствие, наблюдается дополнительная делокализация *n*-электронной пары, отвечающей за основность молекулы, что приводит к понижению основности.

Влияние аксиального лиганда на основность металлопорфиринов изучалось в работе [29] на примере галогенидных комплексов октафенилтетраазапорфина с Al, In и Ga. Сравнение констант протонирования по первой ступени (pK_1) показало, что изменение основных свойств порфиринов коррелирует с изменением ионной составляющей связи металл—аксиальный лиганд (F, Cl, Br).

Диаграмма устойчивости первых протонированных форм (рис. 5), построенная по нашим и данным работ [24, 29–31], показывает, что основность комплекса $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$ выше, чем в случае октафенилтетраазапорфириновых комплексов с In, Al, Ir, Ga и Rh. Такое соотношение отражает вклад прямой дативной π -связи азот \rightarrow металл ($a_{2u} \rightarrow d_{\pi}$) и σ -связи ($N_{\sigma} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) в случае комплекса марганца(III). Таким образом, форми-

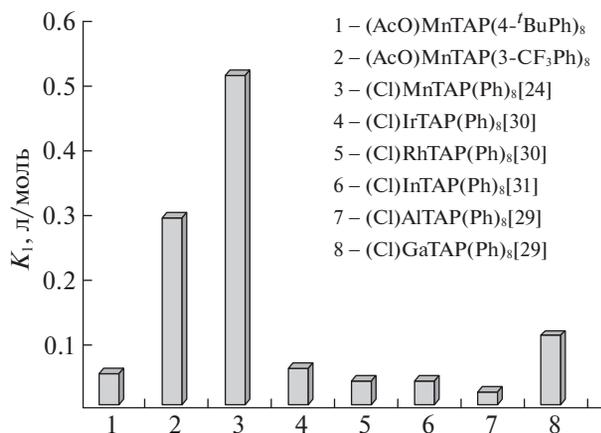


Рис. 5. Диаграмма устойчивости монопротонированных форм тетраазпорфириновых комплексов с *p*- и *d*-металлами.

рование кислотно-основного поведения комплексов тетраазпорфирина оказывается чувствительным как к функциональному замещению, так и к природе связей в координационном узле, что можно использовать в направленном изменении основности подобных молекул.

В заключение подчеркнем, что марганец(III)тетраазпорфирины (AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈ и (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ имеют свойства оснований и независимо от природы заместителя последовательно протонируются с образованием однократно и дважды протонированных форм. Повышение основности дважды протонированных форм по сравнению с монопротонированными объясняется эффектом стабилизации протонированной формы за счет делокализации положительного заряда. Полученные результаты вносят вклад в дальнейшее развитие теории реакционной способности макрогетероциклических соединений и могут быть использованы для объяснения и прогнозирования процессов с участием тетраазпорфириновых комплексов. Прикладные свойства изученных комплексов, а именно магнитокалорическая активность и способность к самосборке в системах с пиридилзамещенными фуллеропирролидинами, обладающими свойством фотоиндуцированного переноса электрона (PET, photoinduced electron transfer), уже обнаружены в работах [11, 15, 32].

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” в рамках Программы государственных академий наук (Тема № 0092-2014-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokin A.B. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 389. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.016.1>
2. Lebedeva (Yablokova) I.A. Ivanova S.S., Novakova V. et al. // *J. Fluorine Chem.* 2018. V. 214. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.08.006>
3. Rodríguez-Morgade M.S., Stuzhin P.A. // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2004. V. 8. P. 1129. <https://doi.org/10.1142/s1088424604000490>
4. Koczorowski T., Szczołko W., Burda K. et al. // *Dyes Pigments.* 2015. V. 112. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.06.033>
5. Koczorowski T., Ber J., Sokolnicki T. et al. // *Dyes and Pigments.* 2020. V. 178. P. 108370. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108370>
6. Rebiś T., Lijewski S., Nowicka J. et al. // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 168. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.191>
7. Piskorz J., Skupin P., Lijewski S. et al. // *J. Fluorine Chem.* 2012. V. 135. P. 265.
8. Mlynarczyk D.T., Lijewski S., Falkowski M. et al. // *ChemPlusChem.* 2016. V. 81. P. 460. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600051>
9. Koczorowski T., Rebiś T., Szczołko W. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 848. P. 113322. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113322>
10. Koca A., Gonca E., Gül A. // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 612. P. 231. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.09.028>
11. Королев В.В., Арефьев И.М., Ломова Т.Н. и др. // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86. № 7. С. 1285. <https://doi.org/10.1134/S0036024412070102>
12. Camenzind M.J., Hill C.L. // *Inorg. Chim. Acta.* 1985. V. 99. P. 63. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86049-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86049-1)
13. Walker F.A. In: *The Porphyrin Handbook* (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.) San Diego: Academic Press, CA, 2000. V. 5. Ch. 36. P. 81.
14. Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н. // *Журн. орган. химии.* 2011. Т.47. № 10. С. 1551. <https://doi.org/10.1134/S107042801110023X>
15. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al. // *Dyes Pigments.* 2018. V. 153. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.023>
16. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N. // *Tetrahedron.* 2015. V. 71. P. 6659. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.07.054>
17. Stuzhin P.A., Hamdush M., Homborg H. // *Mendeleev Commun.* 1997. V. 7. P. 196. <https://doi.org/10.1070/MC1997v007n05ABEH000819>
18. Petrik P., Zimcik P., Kopecky K. et al. // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2007. V. 11. P. 487. <https://doi.org/10.1142/S1088424607000564>
19. Ovchenkova E.N., Lomova T.N., Hanack M. // *Macrocyclic heterocycles.* 2010. V. 3. № 1. P. 63. <https://doi.org/10.6060/mhc2010.1.63>
20. Ломова Т.Н. // В кн. *Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов)* / Ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Проспект, 2011. 688 с. С. 309.

21. Сулова Е.Е., Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1693.
22. Silverstein R., Bassler G., Morrill T. Mass Spectrometry. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1991; 3–89.
23. Ключева М.Е., Репина Н.В., Чижова Н.В. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 1. С. 22.
<https://doi.org/10.1007/s11173-005-0005-6>
24. Ключева М.Е., Стужин П.А., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 3. С. 201.
<https://doi.org/10.1023/A:1022831714285>
25. Стужин П.А. Синтез, строение и физико-химические свойства азапорфиринов и порфиразинов: Дис...докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2004. 362 с.
26. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 517 с.
27. Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 207.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415020193>
28. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Кн. 1. М.: Химия, 1969. 624 с.
29. Иванова С.С., Стужин П.А. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 11. С. 813.
<https://doi.org/10.1023/B:RU-CO.0000047462.95197.26>
30. Стужин П.А., Кабешева Е.В., Хелевина О.Г. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 5. С. 377.
<https://doi.org/10.1023/A:1023632019623>
31. Стужин П.А., Мигалова И.С., Хомбург Х. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 1. С. 9.
32. Lomova T.N., Korolev V.V., Ramazanova A.G., Ovchenkova E.N. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. P. 1262.
<https://doi.org/10.1142/S1088424615501114>

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА HZSM-5 В РЕАКЦИЯХ
ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© 2021 г. Л. М. Кустов^{a,b,*}, А. Л. Тарасов^a, А. Л. Кустов^{a,b}

^a Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991 Москва, Россия

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

*e-mail: lmkustov@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2020 г.

После доработки 30.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Методом ЭПР-спектроскопии изучена реакция окисления бензола, фторбензола, хлорбензола и фенола в присутствии O_2 и N_2O на цеолите типа HZSM-5 с отношением $Si/Al = 24$. Показано, что при термическом разложении закиси азота на цеолите образуется молекулярный и хемосорбированный атомарный кислород. Установлено, что каталитические реакции окисления бензола, фторбензола, хлорбензола и фенола под действием O_2 и N_2O протекают на льюисовских кислотных центрах и приводят к образованию феноксильных катион-радикалов с характерными g -факторами и параметрами сверхтонкой структуры ЭПР-спектра.

Ключевые слова: окисление бензола, активность кислорода, цеолит типа HZSM-5

DOI: 10.31857/S0044453721090119

Применение метода ЭПР-спектроскопии при изучении адсорбции углеводородов на активных центрах катализаторов позволяет сделать некоторые выводы о механизме превращений углеводородов. Известно, что образование катион-радикалов при адсорбции ароматических углеводородов на H-формах цеолитов связано с присутствием в них сильных льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) [1–3]. Ранее было показано, что в цеолитах существуют два типа апротонных центров, участвующих в образовании катион-радикалов [1]. Центрами первого типа могут быть примесные ионы Fe^{3+} , способные окислять бензол до катион-радикалов $C_6H_6^+$ в присутствии окислителей. Центры второго типа – льюисовские кислотные центры, адсорбция бензола на которых приводит к образованию катион-радикалов при комнатной температуре в присутствии молекулярного кислорода. Обнаруженная корреляция между концентрациями ЛКЦ и радикальных частиц, образующихся в реакции окисления бензола на цеолите в присутствии кислорода, подтверждает этот вывод. Адсорбция бензола на ЛКЦ не приводит к формированию катион-радикалов в отсутствие кислорода вследствие высокого потенциала ионизации бензола и слабых окислительных свойств ЛКЦ. В то же время высокая прочность этой формы адсорбции позволяет предположить, что при адсорбции C_6H_6 на ЛКЦ образуется комплекс с переносом заряда либо σ -

комплекс с участием решеточного иона, обладающего свойствами ЛКЦ. Эти комплексы характеризуются значительным батохромным сдвигом в УФ-спектрах [1, 4, 5]. Последующая адсорбция O_2 приводит к окислению комплекса с образованием продуктов, которые характеризуются более низким потенциалом ионизации.

Настоящая работа продолжает исследования, связанные с изучением окислительно-восстановительных свойств цеолитов [1–3, 6, 7]. Методом ЭПР-спектроскопии исследовали окисление бензола и его производных в присутствии O_2 и N_2O . Известно [5–8], что закись азота может быть использована как достаточно сильный окислитель, позволяющий проводить реакцию окисления ароматических углеводородов в мягких условиях. Реакцию термического разложения N_2O используют также в качестве модельной для изучения окислительных свойств цеолитов и оксидов [6]. В работе [6] методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния, а также на основе неэмпирических квантово-химических расчетов комплексов N_2O с ЛКЦ было показано, что при температуре ниже $150^\circ C$ ЛКЦ ответственны за прочную адсорбцию N_2O . При 200 – $350^\circ C$ эти комплексы разлагаются с образованием хемосорбированного атомарного кислорода с концентрацией $\sim 10^{19} \text{ г}^{-1}$, что соответствует $\sim 20\%$ от числа ЛКЦ. Реакция прямого окисления бензола в фе-

нол в присутствии N_2O исследовалась ранее в работах [7, 8]. Наибольшей эффективностью в данной реакции обладают цеолиты типа HZSM-5, на которых окисление бензола протекает с селективностью, близкой к 100%. Окисление бензола в фенол в присутствии молекулярного кислорода на Cu-цеолитном катализаторе исследовали также в работе [9]. Реакцию проводили в жидкой фазе при комнатной температуре, используя Cu-содержащий цеолитный катализатор в присутствии аскорбиновой кислоты, выполняющей роль восстанавливающего агента по отношению к катионам меди.

В настоящей работе мы использовали цеолит типа HZSM-5, который проявляет высокую активность в окислении бензола в присутствии N_2O [7]. Была предпринята попытка изучить методом ЭПР-спектроскопии механизм протекания каталитической реакции окисления бензола и его производных на цеолите с участием O_2 и N_2O и установить роль ЛКЦ в этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали цеолит H-ЦВМ (отечественный аналог цеолита HZSM-5, $SiO_2/Al_2O_3 = 48$), полученный обработкой Na-формы цеолиты 1 N водным раствором HCl в течение 1 ч. Предварительная активация образцов заключалась в термовакуумной обработке при $850^\circ C$ в течение 4 ч с последующей прокалкой в присутствии O_2 при $850^\circ C$ в течение 4 ч. Бензол, фторбензол, хлорбензол, фенол очищали многократным перемораживанием в вакууме. Адсорбцию этих соединений проводили при комнатной температуре в вакуумной установке. Избыток физически сорбированных соединений удаляли вакуумированием при $20^\circ C$ в течение 1 ч; O_2 и N_2O адсорбировали при давлении 5–20 Торр. Все обработки и спектральные измерения проводили в кварцевых ампулах, предназначенных для измерения ЭПР-спектров. ЭПР-спектры регистрировали на спектрометре ERS-220 ($\lambda = 3.2$ см) при 77 и 295 К.

Для определения абсолютной концентрации радикалов использовали точечный эталонный образец $CuSO_4$ с известной концентрацией спинов. Были проведены две серии экспериментов. В первой серии органические соединения адсорбировали на дегидроксилированный цеолит, затем в образец вводили кислород либо N_2O при давлении 5–20 Торр, и образец далее нагревали при различных температурах. Во второй серии экспериментов проводили адсорбцию органических соединений на дегидроксилированном образце, который предварительно обрабатывали при различных температурах кислородом или азотом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены ЭПР-спектры дегидроксилированного цеолита до и после введения небольших количеств кислорода (0.1–0.5 Торр) при комнатной температуре. В спектре, измеренном после адсорбции O_2 , наблюдаются линии с $g = 2.1096, 2.0964, 2.0830$ и 2.0656 . При длительном вакуумировании при 300 К в течение 2 ч, а также после нагревания и одновременного вакуумирования ($500^\circ C$, 30 мин) сигналы полностью исчезают. Таким образом, спектр, представленный на рис. 1б, можно отнести к адсорбированному молекулярному кислороду. Аналогичный спектр был получен в работе [10], где исследовалась адсорбция O_2 на цеолите Na-ZSM-5. Измеренные в [10] значения $g = 2.119, 2.107, 2.090, 1.976, 1.888$ отличаются от значений g -факторов, полученных в настоящей работе. Видимо, это связано с тем, что резонансные переходы молекулярного кислорода расщепляются за счет квадратичного эффекта Зеемана, и компоненты спектра оказываются разнесенными по полю [11]. После адсорбции бензола при давлении насыщенных паров на образец, содержащий адсорбированный O_2 , интенсивность сигналов с $g = 2.1096, 2.0964, 2.0830, 2.0656$ медленно уменьшалась, и появлялся дополнительный широкий сигнал с $g = 2.003$, связанный с образованием катион-радикалов [1]. Нагревание образца с адсорбированным кислородом и бензолом до $400^\circ C$ в течение 1–2 мин с одновременным вакуумированием приводит к тому, что в спектре, измеренном при 77 К, наблюдается малоинтенсивный анизотропный сигнал с $g = 2.0006$ (рис. 2а–2е). На рис. 2а–2е показан рост интенсивности сигнала радикалов, образующихся при нагревании цеолита с адсорбированным молекулярным кислородом. Из рисунка видно, что с увеличением температуры обработки дегидроксилированного цеолита, на который был предварительно адсорбирован молекулярный кислород, концентрация радикальных форм кислорода увеличивается, что подтверждает способность цеолита активировать кислород.

Выдерживание образца при комнатной температуре в течение 10 мин приводит к медленному уменьшению интенсивности сигнала. В отсутствие кислорода и бензола при нагревании образца до $500^\circ C$ сигнал с $g = 2.0006$ не проявляется, что может свидетельствовать о том, что этот сигнал не связан с парамагнитными примесями в самом цеолите.

Мы провели аналогичные эксперименты с азотом. N_2O вводился в ампулу с предварительно дегидроксилированным цеолитом при давлении 5–10 Торр в течение 10 мин. Затем образец нагревали до $150^\circ C$ и вакуумировали при этой температуре в течение 15 мин. В спектре ЭПР, измеренном при 77 К, проявляется анизотропный

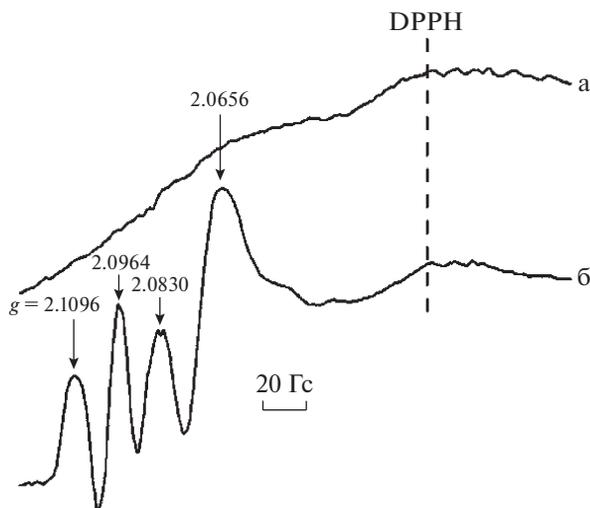
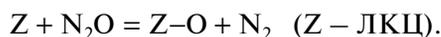


Рис. 1. ЭПР-спектры дегидроксилированного цеолита Н-ЦВМ до (а) и после (б) адсорбции O_2 при 295 К.

сигнал с $g_{\parallel} = 2.0075$ и $g_{\perp} = 2.0006$ (рис. 2ж). Аналогичный спектр был получен в работе [10] при разложении N_2O на $SiO_2-Al_2O_3$ при 573 К в течение 3 ч: наблюдались сигналы с $g = 2.005$ и $g = 2.038$.

Механизм образования хемосорбированного атомарного кислорода на ЛКЦ при термическом разложении N_2O был предложен нами ранее [2, 3]:



При дальнейшем нагревании образца до 200°C с одновременным вакуумированием наблюдается рост интенсивности сигнала от $Z-O$. Максимальная интенсивность сигнала отмечена при температурах обработки образца с адсорбированной закисью азота 200–250°C. Было обнаружено, что нагревание образца с адсорбированным N_2O без вакуумирования приводит к заметному падению интенсивности сигнала с $g_{\perp} = 2.0006$ и появлению линий адсорбированного молекулярного кислорода с $g = 2.1096, 2.0964, 2.0830, 2.0656$. Образование молекулярного кислорода связано с реакцией рекомбинации $Z-O$ или взаимодействием $Z-O$ с N_2O .

Концентрацию хемосорбированного кислорода, образующегося при термическом разложении N_2O , оценивали из сравнения с эталонным образцом, концентрация центров $Z-O$ составила $2 \times 10^{15} \text{ г}^{-1}$. В работе [10] также наблюдали активацию O_2 и образование O^- на $SiO_2-Al_2O_3$, причем была найдена прямая корреляция между концентрациями O_2 и O^- . При введении небольших количеств углеводородов (бензола и др.) сигнал от $Z-O$ полностью исчезал, что связано с высокой реакционной способностью хемосорбированного кислорода.

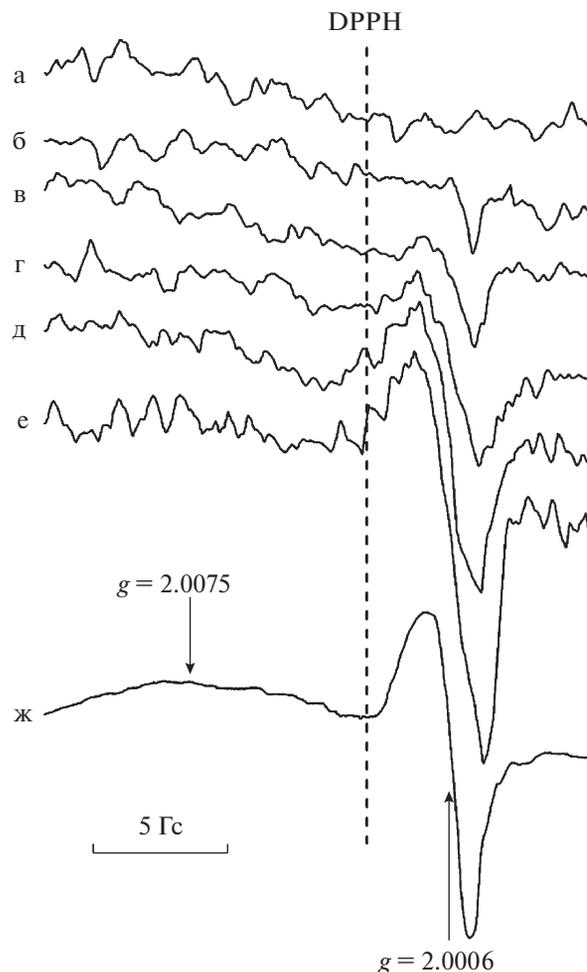


Рис. 2. ЭПР-спектры дегидроксилированного цеолита Н-ЦВМ после адсорбции: O_2 при 275 (а), 373 (б), 463 (в), 493 (г), 623 (д) и 773 К (е); после адсорбции N_2O при 473 К (ж).

При нагревании образца, обработанного кислородом, мы также наблюдали аналогичный сигнал с $g = 2.0006$, связанный с активацией адсорбированного O_2 и образованием радикальных форм атомарного кислорода. Концентрация этих частиц составляла $4 \times 10^{13} \text{ г}^{-1}$, что значительно меньше концентрации центров $Z-O$, образующихся при термическом разложении N_2O .

В работах [12, 13] активность цеолитов в образовании активных форм кислорода объясняется действием сильных брэнстедовских кислотных центров. Авторы работы [8] предположили, что окислительные свойства цеолитов связаны с наличием так называемых α -центров, состоящих из ионов железа (примесных или специально введенных в состав цеолита) и ведущих разложение N_2O с образованием специфических форм адсорбированного кислорода.

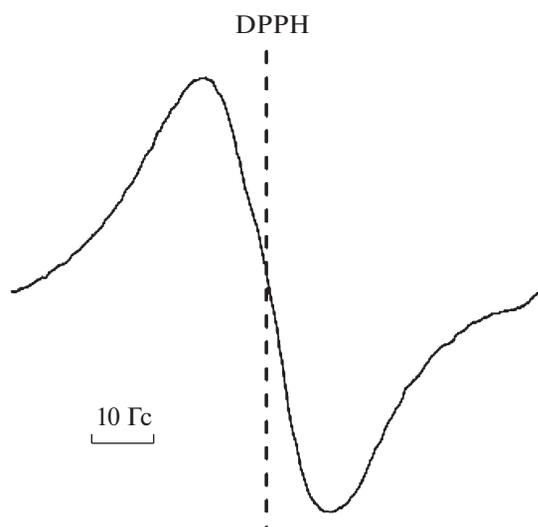


Рис. 3. ЭПР-спектр дегидроксилированного цеолита Н-ЦВМ после адсорбции C_6H_6 и O_2 при 295 К.

После адсорбции бензола, фторбензола, хлорбензола или фенола на дегидроксилированном цеолите Н-ЦВМ никаких ЭПР-сигналов не наблюдается. Был обнаружен лишь малоинтенсивный сигнал с $g = 4.31$, который можно отнести к примесным ионам Fe^{3+} в координации, близкой к тетраэдрической [14]. Реакция окисления бензола в присутствии O_2 при комнатной температуре сопровождается появлением синглетного сигнала с $g = 2.0035$ и $\Delta H = 18$ Гс (рис. 3). Интенсивность сигнала медленно увеличивается в течение 10–15 ч, достигая концентрации 8×10^{18} спин/г и далее остается неизменной. Полученный спектр полностью совпадает с зарегистрированным ранее спектром катион-радикала бензола, образующегося на цеолите Н-ЦВМ [1]. Сигнал от катион-радикалов $C_6H_6^+$ не наблюдается в спектре, что связано, по-видимому, с низкой концентрацией примесных ионов Fe^{3+} , на которых эти ион-радикалы образуются в отсутствие кислорода.

При замене O_2 на N_2O наблюдается аналогичный синглетный широкий сигнал с $g = 2.0035$ и $\Delta H = 18$ Гс с концентрацией 4×10^{17} спин/г, которая значительно ниже, чем в случае окисления бензола молекулярным кислородом (рис. 3). Отметим, что сигнал возникает сразу и практически не меняется в течение 2–3 ч. Нагревание образца до $80^\circ C$ значительно уменьшает интенсивность этого сигнала. Можно предположить, что такой характер изменения интенсивности сигнала обусловлен как взаимодействием радикальных продуктов с N_2O с образованием диамагнитных продуктов, так и образованием стабильных нерадикальных продуктов окисления бензола. Вероятно, полученные катион-радикалы близки

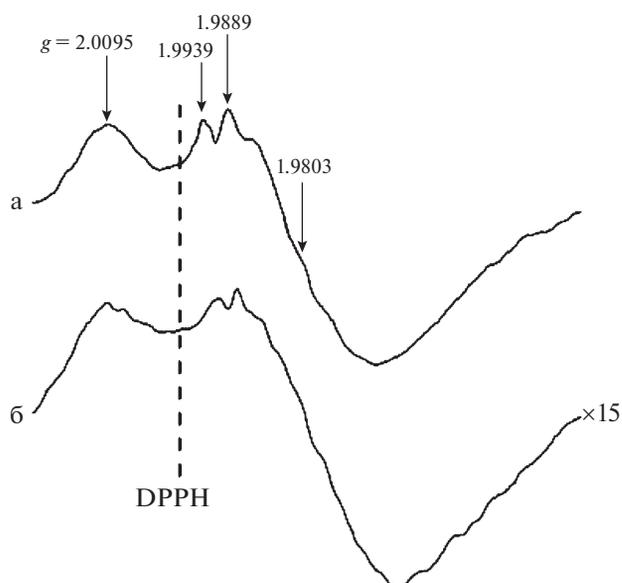


Рис. 4. ЭПР-спектр дегидроксилированного цеолита Н-ЦВМ после адсорбции C_6H_5F и O_2 (а) и N_2O (б) при 295 К.

по своему строению к феноксильным катион-радикалам RO^+ .

Реакция окисления фторбензола при 295 К сопровождается появлением интенсивного сигнала с $g = 1.9803$ с сильным проявлением сверхтонкого взаимодействия с $a_1 = 33.4$ Гс ($g_1' = 2.0095$, $g_2'' = 1.9889$) и $a_2 = 7.4$ Гс ($g_1' = 1.9933$, $g_2'' = 1.9889$) (рис. 4). Концентрация радикалов составила 3×10^{18} спин/г. Две различные пары линий СТС с расщеплением 33.4 и 7.4 Гс могут быть обусловлены суперпозицией сигналов от двух радикальных частиц, имеющих разное геометрическое расположение атома фтора по отношению к неспаренному электрону. Остается неясной делокализация неспаренного электрона на атомах водорода, однако, можно полагать, что наблюдаемая СТС в спектре ЭПР обусловлена сильным электроотрицательным влиянием атома фтора. Замена молекулярного кислорода на N_2O приводит к тому, что наблюдается аналогичный, но малоинтенсивный сигнал (как и в случае с бензолом) с характерной СТС (рис. 4б). Концентрация радикалов в этом случае составила 2×10^{17} спин/г.

При окислении хлорбензола кислородом наблюдается интенсивный синглетный сигнал с $g = 2.0062$, $\Delta H = 10$ Гс с плохо разрешенной СТС (рис. 5а). Концентрация спинов составила 4×10^{18} 1/г. Полученный спектр представляет собой, по-видимому, суперпозицию сигналов радикальных частиц, имеющих в своем строении изотопы ^{35}Cl ($I = 3/2$) и ^{37}Cl ($I = 3/2$). Кроме того, различное положение атома хлора по отношению к

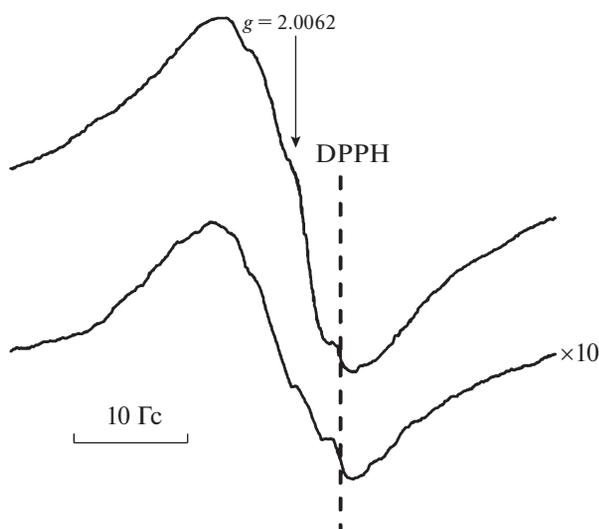


Рис. 5. ЭПР-спектр дегидроксилированного цеолита H-ЦВМ после адсорбции C_6H_5Cl и O_2 (а) и N_2O (б) при 295 К.

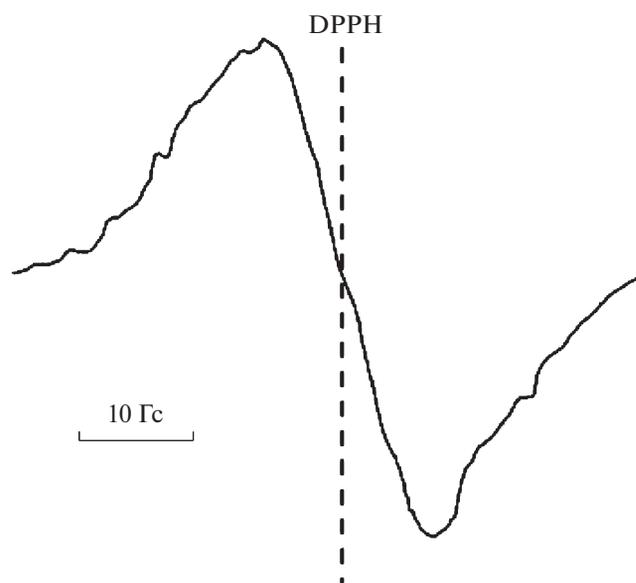


Рис. 6. ЭПР-спектр дегидроксилированного цеолита H-ЦВМ после адсорбции C_6H_5OH и O_2 при 295 К.

неспаренному электрону может усложнять спектральную картину. Интенсивность сигнала остается неизменной в течение нескольких суток при комнатной температуре. Замена O_2 на N_2O приводит к появлению сигнала с концентрацией спинов 3×10^{17} 1/г с идентичной СТС, как и в случае с O_2 (рис. 5б). При увеличении температуры до $100^\circ C$ наблюдалось значительное уменьшение интенсивности сигнала.

На рис. 6 показан спектр ЭПР после адсорбции фенола и кислорода на дегидроксилированном цеолите H-ЦВМ. Широкий анизотропный сигнал с $g = 2.0035$, $\Delta H = 19$ Гс имеет малую интенсивность. Концентрация спинов составила 6×10^{16} 1/г. Низкая концентрация спинов обусловлена, по-видимому, молекулярно-ситовым эффектом цеолита и, как следствие, стерическими затруднениями, возникающими при диффузии фенола в каналы цеолита. Кроме того, вследствие значительной полярности фенол способен взаимодействовать и с центрами иной природы, имеющимися в цеолите (катионы, OH-группы).

Идентификация типа образующегося на поверхности цеолита катион-радикала основана обычно на сопоставлении числа компонент СТС и их относительной интенсивности. Как видно из спектров ЭПР, для феноксильного катион-радикала, возникающего при адсорбции фторбензола, наиболее сильно проявляется СТС вследствие электроотрицательного влияния атома фтора. Уменьшение относительной интенсивности СТС для феноксильных радикалов в ряду фторбензол > хлорбензол > бензол, фенол, вероятно, отражает индуктивное влияние заместителей в перераспределении спиновой плотности между фенок-

сильным атомом кислорода и ароматическим кольцом. Снижение подвижности феноксильного катион-радикала в каналах цеолита может приводить к частичному или полному подавлению СТС в спектре ЭПР. Связь радикала с цеолитом, по-видимому, осуществляется за счет частичного затягивания неспаренного электрона атома кислорода феноксильного радикала на льюисовский кислотный центр. Методом ИК- и ЭПР-спектроскопии в работе [1] было показано, что с увеличением концентрации льюисовских кислотных центров в цеолите типа HZSM-5 растет концентрация катион-радикалов, образующихся в реакции окисления бензола в присутствии кислорода. Это позволяет нам предположить, что образование феноксильного катион-радикала связано с действием льюисовского кислотного центра, который способствует активации молекулярного кислорода или закиси азота с последующим взаимодействием радикальных форм кислорода с бензольным кольцом.

Существующие в литературе данные показывают, что окислительные реакции на цеолитах типа HZSM-5 протекают с участием активного кислорода [1–4, 6–8]. Нами было показано, что при окислении бензола и его производных под действием N_2O образуются радикалы, концентрация которых значительно ниже, чем концентрация радикалов, образующихся в реакциях с участием молекулярного кислорода. Механизм окисления ароматических углеводородов можно представить следующим образом. Активные радикальные формы кислорода, образующиеся при взаимодействии кислорода или N_2O с ЛКЦ при

комнатной температуре, взаимодействуют с углеводородами с образованием катион-радикалов. При окислении углеводородов закисью азота часть радикалов может взаимодействовать с Z—O или N₂O с образованием диамагнитных соединений. В случае окисления углеводородов под действием O₂ наиболее медленной стадией процесса является реакция образования активных радикальных форм кислорода. При этом, как показали проведенные исследования, вторичные реакции увода радикалов не происходят из-за низкой концентрации хемосорбированного кислорода. Медленный рост интенсивности сигнала ЭПР от продуктов окисления углеводородов в присутствии O₂ подтверждает этот вывод.

Авторы благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку (грант № 17-13-01526).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жолобенко В.Л., Кустов Л.М., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30 (4). С. 901.
2. Жолобенко В.Л., Кустов Л.М., Казанский В.Б. // Тр. 4-й Всесоюзн. конф. по цеолитам. М., 1989. С. 33.
3. Zholobenko V.L., Kustov L.M., Kazansky V.B. // Proc. 9th Int. Conf. on Zeolites. Butterworth. Montreal, 1992. P. 299.
4. Das M., Basu S. // Spectrochim. Acta 1961. V. 71. P. 897.
5. Perkampus H.-H., Kranz Th. // Z. Phys. Chem. 1962. V. 34. P. 213.
6. Жолобенко В.Л., Сенченя И.Н., Кустов Л.М., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32 (1). С. 151.
7. Zholobenko V.L. // Mendeleev Commun. 1993. V. 1. P. 28.
8. Харитонов А.С., Александрова Т.Н., Панов Г.И. и др. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 35 (2). С. 296.
9. Ohtani T., Nishigama S., Tsuruya S., Masai M. // J. Catal. 1995. V. 155. P. 153.
10. Tagawa T., Hatton T., Murakami Y. // Ibid. 1982. V. 75. P. 66.
11. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Налбандян А.Б. // Магнитный резонанс в газах. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1987. 371 с.
12. Suzuki E., Nakashito K., Ono Y. // Chem. Soc. Japan. Chem. Lett. 1988. P. 9537.
13. Tirel P.J., Gubelman M.N., Popa J.M. // Proc. Int. Conf. on Zeolites, Montreal, 1992. P. RP61.
14. Wichterlova B. // Zeolites. 1983. V. 3. P. 181.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.(02+53+556.2)

КОРРЕКЦИЯ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВАЛЛАХА
И ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. Ю. А. Михеев^{а,*}

^а Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва, Россия

*e-mail: mik@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 23.12.2020 г.

После доработки 23.12.2020 г.

Принята к публикации 03.01.2021 г.

Установлены интермедиаты превращения азоксибензола (AzOB) в изомеры гидроксиазобензола в концентрированной серной кислоте (перегруппировка Валлаха). Учтено, что заряженный азот азогруппы $N^+ \rightarrow O^-$ индуцирует в AzOB электронную поляризацию с образованием катиона фениламинильного типа, после присоединения протона к кислороду с образованием группы $N^+ \rightarrow OH$ следуют акты протонирования второго азота азогруппы с вытеснением гидроксигруппы в виде катиона HO^+ и появлением протонированного азобензола AB^+H . Установлено, что AB^+H вступает в обратимую реакцию “депротонирование \leftrightarrow протонирование” ($AB^+H \leftrightarrow AB + H^+$) с участием то одного, то другого азота азогруппы; в свою очередь, катионы HO^+ быстро взаимодействуют с серной кислотой, создавая гидроксилсульфат-катионы $HOSO_2O^+$, реагирующие с нейтральными фенильными кольцами катионов AB^+H , а также с серной кислотой. Показано, что конечные продукты перегруппировки – гидроксизамещенные производные АВ – вместе с побочными продуктами, включая азобензол, образуются в результате нейтрализации реакционной системы. Дано объяснение кинетики перегруппировки Валлаха, а также путей образования побочных продуктов.

Ключевые слова: азоксибензол, формула строения азоксибензола, катион фениламинильного типа, гидроксил-катион, гидроксилсульфат-катион, перегруппировка Валлаха

DOI: 10.31857/S0044453721090168

Открытая О. Валлахом в 1880 г. изомеризация азоксибензола (AzOB), катализируемая концентрированной серной кислотой, получила название “перегруппировка Валлаха” (ПВ) [1, 2]. Она сочетает в себе потерю связанного с азогруппой кислорода и появление гидроксигруппы в *пара*-позиции бензольного кольца (4-), отдаленного от NO-группы [1, 2]:

Для осуществления ПВ обычно используют серную кислоту в концентрации более 80% при нагревании до $T \geq 50^\circ C$. В связи с незначительным выходом (0.02) *орто*-изомеров (группа OH в позициях 2, 2', 6, 6' на схеме 1), их образование в H_2SO_4 относят к побочным процессам, причем при наличии заместителей в AzOB и в зависимости от их природы гидроксигруппа может появляться в замещенном или в незамещенном кольце [1, 2].

Согласно обзорной статье [2], реакция ПВ изучена в экспериментальном отношении особенно подробно на примере незамещенного AzOB. Вместе с тем, обзор [2] работ с различными производными азоксибензолов показал наличие побочных процессов к собственно ПВ, и что механизм ПВ более сложен, чем представлялось ранее. При этом можно отметить явную несогласованность в описаниях механизма ПВ в энциклопедии [1] и обзоре [2]. Так, в приведенной в [1] схеме:

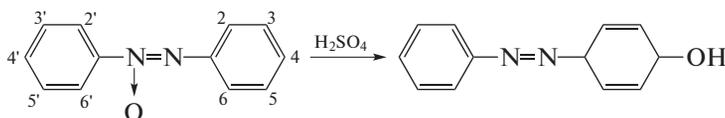
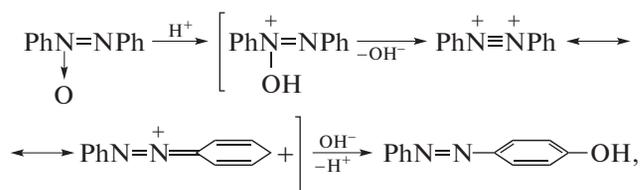
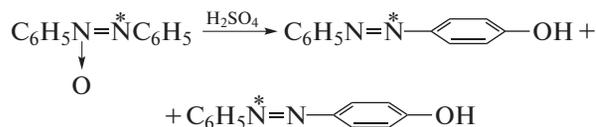


Схема 1

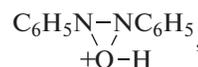
протонирование кислорода группы $N \rightarrow O$ приводит к отщеплению гидроксид-аниона, атакующего углерод в *para*-положении фенильного кольца промежуточного дикатиона с вытеснением протона. Однако атака анионом HO^- дикатиона $PhN^+ \equiv N^+Ph$ нереальна в силу высокой скорости нейтрализации HO^- при весьма высокой кислотности среды (авторы [3] полагают, что катализатором реакции в таких жестких условиях служат недиссоциированная кислота H_2SO_4 или ее протонированная форма $H_3SO_4^+$). К тому же в обзоре [2], опубликованном на год ранее энциклопедии [1], указанная схема не рассматривается, но утверждается участие в ПВ катионоидного интермедиата с неустановленным строением.

Применение AzOB, меченного изотопом ^{15}N по несвязанному с кислородом атому N азогрупп-

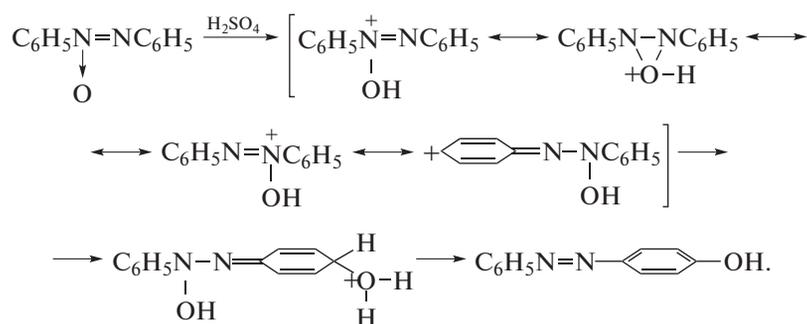
пы [2, ссылка 9], позволило установить, что оба фенильных кольца гидроксидируются в одинаковой степени:



В связи с этим было предположено образование оксониевого катиона



которому в более поздней работе ([2], ссылка 60) приписана роль ключевого участника обмена атома O между азотами азогруппы:



Между тем, в [2] приведены возражения против данной схемы с участием в ПВ катиона оксония при азогруппе и участия одних только однопротонированных интермедиатов, но сообщается, что при концентрации $[H_2SO_4]$ от 75.3 до 99.99% в ПВ должны участвовать дикатионоидные интермедиаты с вероятным строением $PhN^+ \equiv N^+Ph$. Кроме того, образование указанного в приведенной выше схеме промежуточного продукта присоединения молекулы воды к хиноидному катиону маловероятно вследствие весьма сильной связи воды с H_2SO_4 [3, 4].

Относительно участия в ПВ дикатиона $PhN^+ \equiv N^+Ph$ в [2] предположена следующая картина. Сначала образуется протонированная по кислороду HO-азогруппа. Она тоже протонируется за счет переноса протона от недиссоциированной H_2SO_4 , после чего происходят отщепление воды и образование дикатиона $PhN^+ \equiv N^+Ph$, который подвергается быстрой атаке анионом HSO_4^- с образованием азобензол-4-бисульфата. Гидролиз последнего дает 4-гидроксиазобензол.

Вместе с тем, в [2] неоднократно подчеркивается, что, несмотря на значительное число работ, посвященных изучению механизма ПВ, единого представления о нем до сих пор не выработано.

Остается нерешенным один из ключевых вопросов, заключающийся в идентификации катионоидных частиц, ответственных за протекание перегруппировки. Теперь, благодаря работам [5–13] понятно, что важность накопленных экспериментальных результатов нивелируется устаревшей трактовкой электронного (*e*-) строения AzOB. В настоящем сообщении дана новая формула *e*-строения AzOB и показана ее эффективность при объяснении механизма ПВ.

Формула *e*-строения AzOB

AzOB содержит координационную связь $N \rightarrow O$, которая обычно образуется в ситуации, когда молекула одного из реагентов имеет атом с неподеленной *e*-парой в валентной оболочке (основание Льюиса), а молекула другого реагента (кислота Льюиса) имеет атом с так называемым электронным “пробелом”, например, секстетом электронов вместо устойчивого октета [14, с. 63]. Типичным примером этому служит связь в продукте реакции аммиака с триметилбором $H_3N: + B(CH_3)_3$, образующаяся за счет того, что принадлежащая азоту *e*-пара, заполняет “*e*-пробел” в атоме бора при фиксации на азоте положительного, а на атоме бора отрицательного заряда.

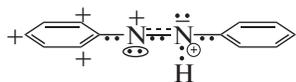


Схема 2

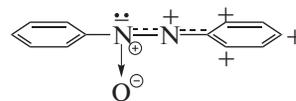


Схема 3

Другой пример — оксиды аминов, для которых сначала использовали формулу $R_3N=O$, но позже стали записывать в ковалентно-ионном виде с указанием смещения e -пары от азота к кислороду с помощью стрелки $R_3N \rightarrow O$ или в поляризованном виде $R_3N^+ - O^-$ [14, с. 65]. Так, для обозначения координационной связи во всех соединениях азоксибензола в обзорной работе [2] используется запись $N \rightarrow O$, как в схеме 1. Между тем, исходная квантовая e -конфигурация валентной оболочки (L) атома O ($2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z$) [15] изначально не имеет e -пробела, необходимого для образования координационной связи по типу реакции $H_3N: + B(CH_3)_3$. Поэтому для координационной связи в оксидах аминов $R_3N \rightarrow O$ требуется изменение валентного состояния атома O на промежуточной стадии реакции за счет перехода электрона с одной p -орбитали на другую, например, $2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z \rightarrow 2s^2 2p_x^2 2p_z^2 2p_y^0$. В этом случае на кислороде появляется e -пробел (орбиталь $2p_y^0$), а требуемая для этого некоторая энергетическая затрата должна компенсироваться за счет образования связи $R_3N \rightarrow O$ и трех $C-N$ -связей. Очевидно, что сам факт существования оксидов аминов свидетельствует о наличии такой компенсации.

У молекулы $AzOB$ для стабилизации связи $N \rightarrow O$ существует дополнительный путь за счет делокализации заряда по ароматической системе. Он был ранее установлен у нейтральных и протонированных аминоазобензольных красителей [4–8], и с его учетом проведена коррекция механизмов фотохимических реакций для ряда соответствующих соединений [9–13]. Характер такой делокализации заряда показан на примере катиона $t-AB^+H$, образующегося в серной кислоте [4, 11] схема 2.

Согласно схеме 2, присоединенный к *транс*-азобензолу ($t-AB$) протон индуцирует делокализацию вносимого с собой заряда с сохранением sp^2 -гибридизации атомов азота и плоского строения $t-AB^+H$. При образовании связи $H-N_+$ сначала один из sp^2 -электронов азота переходит на $1s$ -орбиталь возникающего атома H , затем оставшийся sp^2 -электрон азота образует ковалентную связь с $1s$ -орбиталью водорода, наделяя sp^2 -орбиталь азота положительным зарядом (показан под азотом на схеме 2). Появившийся на sp^2 -орбитали протонированного азота заряд притягивает оба π -электрона азогруппы так, что они проводят боль-

ше времени на p_z -орбитали группы HN_+^{**} . При этом второй атом азота азогруппы приобретает положительный заряд на своей p_z -орбитали, превращаясь в катион N^+ , и если в группе HN_+^{**} противоположные заряды в значительной степени компенсируют друг друга, то положительный заряд возникшего π -катиона N^+ частично делокализуется в сопряженном кольце на *орто*- и *пара*-положениях, как в катионах бензильного и фениламинильного типа ($PhAT$, Ph^+N^+) [4].

Отмеченное явление e -поляризации определяет оптические, кислотно-основные, фотохимические свойства AB^+H и большого массива аминоазобензольных красителей [5–13]. Естественно ожидать, что сходное явление характерно и для $AzOB$ и что с ним связаны особенности ПВ.

e -Формула строения $AzOB$, представленная на схеме 3.

характеризует e -поляризацию молекулы $AzOB$ под влиянием группы $N_+ - O^-$. Принадлежащая ей ковалентная σ -связь образуется из электрона sp^2 -орбитали азота и электрона p_y -орбитали атома O , а ионная связь — за счет переноса второго электрона с sp^2 -орбитали того же азота на p_z -орбиталь кислорода. Принимая на себя второй электрон, p_z -орбиталь переходит в состояние p_z^2 , а кислород получает отрицательный заряд. В свою очередь, атом N , создавший ковалентно-ионную связь с атомом O и получивший положительный заряд, индуцирует e -поляризацию π -системы, как в схеме 2, за счет локализации обоих π -электронов азосвязи на p_z -орбитали азота в группе $==N_+^{**} \rightarrow O^-$. При этом второй азот азогруппы становится катионом N_+^{**} , образующим совместно с сопряженным фенильным кольцом катион $PhAT$, ответственный за желтый цвет $AzOB$.

Механизм перегруппировки Валлаха

Механизм процесса ПВ представлен на схеме:

Согласно схеме 4, процесс ПВ начинается с обратимой нейтрализации протоном отрицательного заряда в группе $N^+ - O^-$ (структура А). При этом один из электронов аниона O^- переходит с его p^2 -орбитали на $1s$ -орбиталь протона и образу-

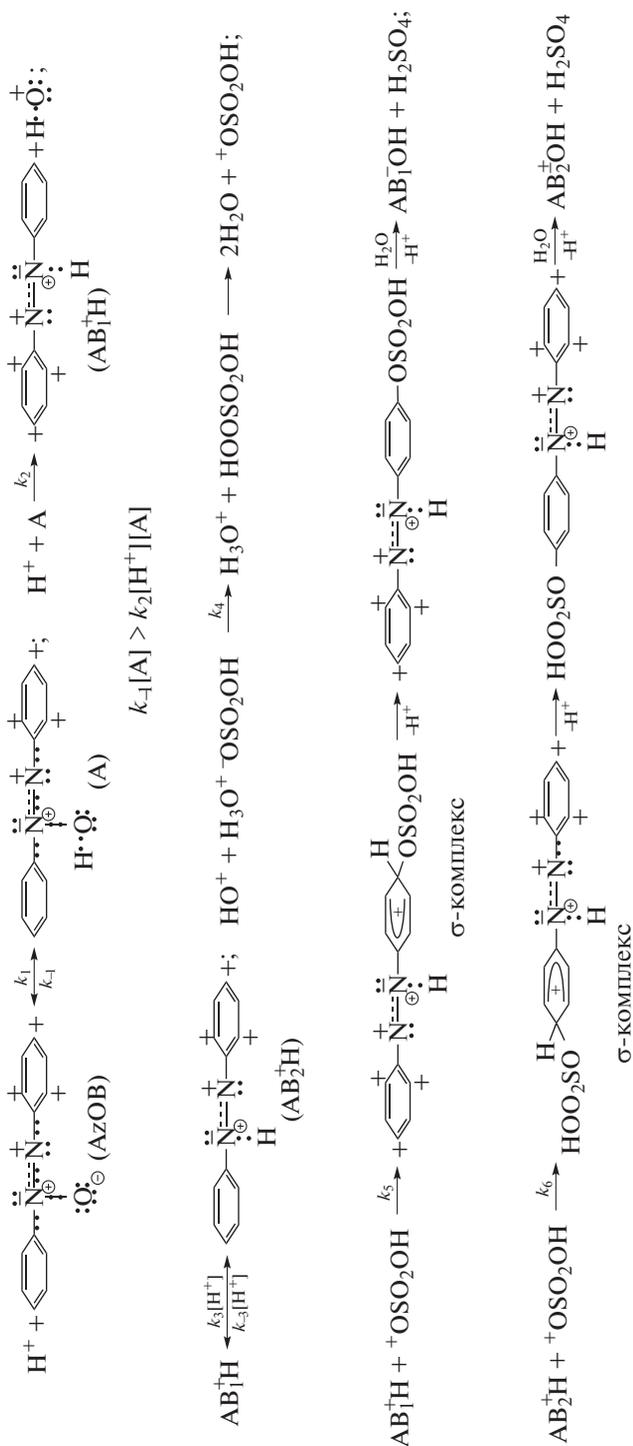


Схема 4

ется химическая связь из $1s$ -электрона атома Н и оставшегося p -электрона атома О. А возникающая на некоторое время группа ОН стабилизирует поляризацию π -системы катиона PhAT (схема 4, А).

Следует отметить, что валентные L -оболочки аниона O^- и кислорода группы ОН, включив в себя по восемь электронов (схема 4, AzOB, А), приобретают характер L -оболочки инертного неона ($2s^2 2p^6$). Такая ситуация, соответствующая правилу октета Ленгмюра и Косселя [14, с. 62; 15, с. 163], исключает e -пробелы на кислороде и, соответственно, возможность образования химических связей с участием электронов sp^2 -орбитали соседнего атома N $\bullet\bullet$. Тем самым, исключается возможность образования рассматривавшихся в [2] треугольных структур с химическими связями между атомом О и азотами азогруппы.

В то же время структура А может присоединить протон по атому N $\bullet\bullet^+$, обладающему неподеленной парой электронов (схема 3, реакция с k_2). Эта реакция ведет к переносу заряда на противоположное фенильное кольцо и образованию протонированного азобензола AB_1^+H одновременно с вытеснением из А гидроксильного катиона HO^+ . Как отмечалось, для осуществления ПВ используют, как правило, серную кислоту с концентрацией больше 70% [2]. Необходимость такой высокой кислотности следует из схемы 4, согласно которой, протонирование интермедиата А по азоту N $\bullet\bullet^+$ (с константой k_2) затруднено из-за кулоновского отталкивания между катионами H^+ и N $\bullet\bullet^+$, и естественно полагать, что скорость этой реакции будет меньше, чем обратной реакции диссоциации интермедиата А: $k_{-1}[A] > k_2[A][H^+]$.

Важным последствием реакции с k_2 (схема 4) является не только образование гидроксил-катиона HO^+ , но и связанной с катионом AB_1^+H обратимой переполаризации фенильных колец по реакциям с k_3 и k_{-3} : $AB_1^+H + H^+ \leftrightarrow AB_2^+H + H^+$. Благодаря этому обеспечивается последовательная замена нейтральных колец (принадлежащих AB_1^+H и AB_2^+H), способных реагировать с катионидными интермедиатами (в актах k_5 и k_6). Что касается заряженных колец этих изомеров, то для них можно было бы предполагать в качестве реагентов-партнеров анионы $HOSO_3^-$, рассматривавшиеся в литературе в качестве активного участника ПВ [2]. Однако характерная для сернокислых растворов AB^+H в 98%-ной H_2SO_4 та же обратимая реакция $AB_1^+H + H^+ \leftrightarrow AB_2^+H + H^+$ с чередованием нейтральных колец не приводит к образо-

ванию гидроксиазобензолов при нейтрализации кислотной смеси [5]. Это позволяет принять, что и в условиях ПВ вклад реакции анионов $HOSO_3^-$ с фенильными группами AzOB пренебрежимо низок.

Таким образом, в качестве гидроксилующих агентов AzOB могут выступать только катионы, но не анионы HO^- или $HOSO_3^-$. При этом важно, что роль гидроксил-катиона HO^+ , как непосредственного агента гидроксирования, должна быть небольшой. Такое заключение следует из результата исследования ПВ с препаратом AzOB, содержащим изотоп ^{18}O [2, ссыла 1]. Как оказалось, среди продуктов ПВ выход $AB^{18}OH$ составляет $\approx 10\%$, тогда как 90% АВОН не содержат данного изотопа. Отсюда следует, что катионы HO^+ преимущественно реагируют с серной кислотой с образованием тех катионов, которые являются непосредственными агентами гидроксирования.

Согласно схеме 4, непосредственными агентами гидроксирования должны быть гидроксисульфат-катионы (акты с k_5 , k_6). В ней учтено, что серная кислота в концентрации 72–98% существует в виде комплексов с водой: сульфатов и гидросульфатов гидроксония, причем последние ($H_3O^+ -OSO_2OH$) доминируют, начиная с 84% H_2SO_4 [16]. В связи с этим в схеме 4 показано, что реакция $HO^+ + H_3O^+ -OSO_2OH$ (с константой k_4) приводит к замещению гидроксония и образованию кислоты Каро ($HOOSO_2OH$). В свою очередь, молекулы кислоты Каро тоже взаимодействуют с катионами гидроксония, в результате чего образуются гидроксисульфат-катионы $HOSO_3^+$, непосредственно ответственные за гидроксирование AzOB (акты с k_5 , k_6). Катионам $HOSO_3^+$ легче атаковать не положительно заряженные кольца катионов Ph^+N^+ , а нейтральные фенильные кольца интермедиатов AB_1^+H и AB_2^+H . Присоединяясь к атомам углерода в *para*-положениях колец с образованием промежуточных σ -комплексов, катионы $HOSO_3^+$ вытесняют катионы H^+ . Вероятно, громоздким катионам $HOSO_3^+$ менее выгодно вести атаку по *ortho*-углеродам нейтральных колец вследствие кулоновского противодействия со стороны группировок N $\bullet\bullet^+$ (OH) и N $\bullet\bullet^+$ (схема 4) и необходимости промежуточного изменения геометрии связей атакуемого углерода из плоской в тетраэдрическую. Конечными продуктами ПВ, согласно схеме 4, являются катионы азония с гидроксисульфатными группами в *para*-положениях фенильных колец. Их гидролиз при последующей нейтрализации системы приводит к гидроксиазобензолам AB_1OH и AB_2OH .

Реакции схемы 4 позволяют записать систему дифференциальных кинетических уравнений, которые можно привести к алгебраическим уравнениям. Так, для сопряженных с интермедиатом AB_1^+H реакций, имеем:

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= k_1[AzOB][H^+] - \\ &- k_{-1}[A] - k_2[A][H^+] = 0, \end{aligned} \quad (I)$$

$$\begin{aligned} d[AB_1^+H]/dt &= k_2[A][H^+] - k_3[H^+][AB_1^+H] + \\ &+ k_{-3}[H^+][AB_2^+H] - k_5[AB_1^+H][HOSO_3^+] = 0, \end{aligned} \quad (II)$$

$$\begin{aligned} d[AB_2^+H]/dt &= k_3[H^+][AB_1^+H] - k_{-3}[H^+][AB_2^+H] - \\ &- k_6[AB_2^+H][HOSO_3^+] = 0. \end{aligned} \quad (III)$$

Уравнение (I) с учетом указанного на схеме 4 неравенства упрощается к виду:

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= k_1[AzOB][H^+] - k_{-1}[A] \approx 0, \\ \text{так что } [A] &= k_1[AzOB][H^+]/k_{-1}. \end{aligned} \quad (IV)$$

Сумма уравнений (II) + (III) с учетом (IV) дает общую скорость образования протонированных гидроксисульфатов AB^+H-OSO_2OH :

$$\begin{aligned} W &= k_5[AB_1^+H][HOSO_3^+] + k_6[AB_2^+H][HOSO_3^+] = \\ &= k_2[A][H^+] = k_2k_1[AzOB][H^+]^2/k_{-1}. \end{aligned} \quad (V)$$

Для реакций, сопряженных с интермедиатом HO^+ , имеем равенство:

$$\begin{aligned} d[HO^+]/dt &= k_2[A][H^+] - \\ &- k_4[HO^+][H_3O^+ \cdot OSO_2OH] = 0 \end{aligned}$$

и, учитывая условие стационарных концентраций для последовательных реакций, получим

$$\begin{aligned} k_2[A][H^+] &= k_4[HO^+][H_3O^+ \cdot OSO_2OH] = \\ &= d[HOSO_3^+]/dt = k_4[HO^+][H_3O^+ \cdot OSO_2OH] = \\ &= k_5[AB_1^+H][HOSO_3^+] + k_6[AB_2^+H][HOSO_3^+] = \\ &= k_2k_1[AzOB][H^+]^2/k_{-1}, \end{aligned}$$

снова приходим к общей скорости W образования азониевых гидроксисульфатов AB^+H-SO_2OH .

Таким образом, теоретическое выражение скорости образования протонированных гидроксисульфатов AB^+H-OSO_2OH и получаемых из них путем нейтрализации гидроксизобензолов согласуется с экспериментально установленной [2] квадратичной зависимостью от концентрации протонов ($W \sim [AzOB][H^+]^2$). При этом именно учтенная в схеме 4 обратимая изомеризация катионов протонированного АВ ($AB_1^+H \leftrightarrow AB_2^+H$) рас-

крывает причину образования изомерных гидроксизобензолов в ПВ.

Отметим, что в схеме 4 не указан второстепенный путь ПВ с низким выходом продуктов перемещения собственного кислорода $AzOB$ в фенильные кольца ($\approx 10\%$), установленный на меченом $Az^{18}OB$ [2, ссылка 1]. Его можно связать с тем, что небольшая часть образующихся по схеме 4 гидроксилкатионов HO^+ все же успевает, не реагируя с серной кислотой, взаимодействовать непосредственно с нейтральными фенильными кольцами интермедиатов AB_1^+H , AB_2^+H и, возможно, самого $AzOB$.

Изложенная выше схема ПВ раскрывает оставшийся без объяснения в [2] путь попадания атома О из кислотной среды в гидроксизобензолы. Она же позволяет объяснить происхождение таких побочных продуктов, к которым в [2] отнесены незамещенный АВ и производное азобензола $HO_2SphN=NphOH$ (4-гидрокси-азобензол-4'-сульфо кислота). Их появление обусловлено реакцией катионов $HOSO_3^+$ с серной кислотой конкурентно к актам с константами k_5 и k_6 (схема 4).

Эта реакция уменьшает долю катионов $HOSO_3^+$, ответственных за гидроксирование, а катионы AB_1^+H и AB_2^+H , не вступившие в гидроксирование, превращаются в АВ при нейтрализации системы.

Конкурентную для ПВ потерю катионов $HOSO_3^+$ можно связать с реакцией: $HOSO_3^+ + H_3O^+ \cdot OSO_2OH \rightarrow HOO_2SOOSO_2OH + H_3O^+$, в которой идет замещение катиона гидроксония и образуется пероксодисерная (надсерная) кислота. Пероксодисерная кислота способна распадаться при $T \geq 65^\circ C$ на серную кислоту, SO_3 и O_2 [16, 17], а сульфотриоксид присоединяет протон с образованием катиона сульфония HOO_2S^+ . Образующиеся таким образом катионы HOO_2S^+ сульфатируют нейтральные рН-группы $AzOB$, AB_1^+H и AB_2^+H , приводя в итоге к побочному продукту реакции $HOO_2SphN=NphOH$.

На основании схемы 4, удачно раскрывающей механизм ПВ и природу ответственного за ПВ катиона – $HOSO_3^+$, можно объяснить также и отмеченные в [2] “аномалии” перегруппировок алкильных производных $AzOB$.

Брутто-схема реакции серной кислоты с 4-алкилазоксизобензолами [2]:

e-формулой азоксибензолов и схемой 4. Теперь естественно полагать, что указанное производное бензилового спирта образуется с участием свободных радикалов, генерируемых термическим разложением промежуточной пероксодисерной кислоты [17]: $\text{HO}_2\text{SOOSO}_2\text{OH} \rightarrow 2\text{HOSO}_2\text{O}\cdot$.

Реакции радикального замещения водорода в метильной группе могут доминировать над указанным в схеме 4 присоединением катиона HO-SO_3^+ к фенильным кольцам AzOB и катионов AB^+H при наличии геометрических препятствий. Последние могут возникнуть от накопленных в молекуле AzOB метильных групп и необходимого для образования промежуточного σ -комплекса (схема 4) изменения валентного состояния углерода кольца ($sp^2 \rightarrow sp^3$) и геометрии его связей от плоской к тетраэдрической [18, с. 298]. Другими словами, строение молекул 2,2',4,4',6,6'-гексаметилазоксибензола неблагоприятно для реакции с катионами HOSO_3^+ , но открывает возможность для реакций свободных радикалов, часть которых отщепляет атомы водорода от метильных групп, а другая часть рекомбинирует с образующимися производными бензильных радикалов. При этом наиболее удобные стерические условия существуют для реакций метильных групп, которые находятся в *para*-положениях фенильных колец, а образующиеся с ними сульфатные эфиры переходят в ходе нейтрализации кислой среды в 4-(оксиметил)-2,2',4,4',6,6'-пентаметилазобензол.

В заключение следует отметить, что интерпретация экспериментальных данных по перегруппировке Валлаха до сих пор базировалась на неадекватном понимании формулы строения азоксибензола. Это не позволяло установить реального механизма перегруппировки. Между тем, такой механизм получается с учетом характера *e*-поляризации AzOB и участия в ПВ таких интермедиатов, как гидроксисульфат-катионы HO-SO_3^+ и их предшественники гидроксил-катионы HO^+ . При этом некорректная идея о роли гидроксисульфат-анионов $^-\text{OSO}_2\text{OH}$ заменяется естественным механизмом электрофильного замещения. А при невозможности такового для некоторых производных AzOB, как в случае с 2,2',4,4',6,6'-

гексаметилазоксибензолом, могут идти реакции с участием свободных радикалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 1. М.: Сов. Энциклопедия, 1988. 347 с.
2. Фурин Г.Г. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 6. С. 911.
3. Cox R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 4. P. 1059.
4. Курс физической химии. Т. 1 / Под ред. Я.И. Герасимова. М.-Л.: Химия, 1964. С. 165.
5. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 243.
6. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Там же. 2017. Т. 91. № 10. С. 1683. <https://doi.org/10.1134/S0036024417090199>
7. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 2. С. 267. <https://doi.org/10.1134/S0036024418020164>
8. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 10. С. 1552. <https://doi.org/10.1134/S0036024418100205>
9. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 313. <https://doi.org/10.1134/S0036024419010205>
10. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 7. С. 1111. <https://doi.org/10.1134/S0036024419070185>
11. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 1. С. 143. <https://doi.org/10.1134/S0036024420010227>
12. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1269. <https://doi.org/10.1134/S0036024420080208>
13. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 11. С. 1706. <https://doi.org/10.1134/S0036024420110254>
14. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. Л.: Гос. научно-технич. изд-во хим. лит-ры, 1962. 948 с.
15. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир. 1965. С. 141.
16. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия, 1973. С. 338.
17. Яндекс. ru.wikipedia.org. Пероксодисерная кислота.
18. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. С. 296.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.31;544.3.03;544.35

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ БУТИРОНИТРИЛ-
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД И БУТИРОНИТРИЛ-ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИД

© 2021 г. Е. А. Казоян^а, Ш. А. Маркарян^{а,*}

^а Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: shmarkar@ysu.am

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Измерены плотности бинарных смесей бутиронитрила в диметил- и диэтилсульфоксиде во всем концентрационном диапазоне и в температурном интервале 298.15–323.15 К при внешнем давлении. Рассчитаны объемные параметры, а также параметры уравнения Редлиха–Кистера и стандартные отклонения избыточных мольных объемов. Отклонение от идеального поведения этих растворов объясняется наличием конкурирующих гомо- и гетеромолекулярных взаимодействий, а также влиянием длины углеводородной цепи сульфоксидов на величины объемных параметров.

Ключевые слова: бутиронитрил, диметилсульфоксид, диэтилсульфоксид, объемные свойства

DOI: 10.31857/S0044453721090089

Изучение объемных свойств бинарных смесей является важной областью химии растворов. С одной стороны это относится к характеристике межмолекулярных взаимодействий, а с другой стороны к реакционной способности составляющих смесей компонентов.

В работе изучаемые системы включают бутиронитрил (БН), а также диметилсульфоксид (ДМСО) и диэтилсульфоксид (ДЭСО) в качестве полярных растворителей.

Данная работа является продолжением наших ранних работ по исследованию термодинамических свойств растворов соединений содержащих нитрильные группы [1–3].

Выбор БН обусловлен его использованием в качестве сырья для органического синтеза. БН также является одним из гомологов низкомолекулярных соединений содержащих полярные нитрильные группы.

Относительно второго компонента бинарных систем, следует отметить, что ДМСО и ДЭСО являются хорошими полярными растворителями и имеют важное биомедицинское значение [4–9].

Компоненты этих систем представляют собой самоассоциирующиеся полярные жидкости и в растворах образуются как гомо-, так и гетероассоциаты. Изучение этих систем представляет интерес с точки зрения влияния межмолекулярных взаимодействий на термодинамические свойства растворов.

Следует также отметить, что в литературе отсутствуют данные плотностей и объемных свойств диметилсульфоксидных и диэтилсульфоксидных растворов БН.

Ранее были исследованы бинарные смеси сульфоксидов (ДМСО и ДЭСО) с ацетонитрилом (АцН), пропионитрилом (ПН) и акрилонитрилом (АН), были исследованы с использованием методов денситометрии, вискозиметрии [1–14]. В этих работах рассматривалось взаимодействие между группами $-C\equiv N$ и $>S=O$, приводящее к образованию межмолекулярных ассоциатов с диполь-дипольными взаимодействиями с циклической структурой.

В данной работе изучены объемные свойства бинарных смесей БН-ДМСО и БН-ДЭСО. Приведены результаты измерения плотностей этих бинарных смесей в температурном интервале 298.15–323.15 К. Рассчитаны избыточные мольные объемы, кажущиеся мольные объемы, парциальные и парциальные избыточные мольные объемы, а также параметры корреляций и коэффициенты объемного термического расширения. Одновременно проведено сравнение полученных данных объемных параметров исследуемых смесей со свойствами сульфоксидных растворов других нитрильных соединений (АцН, ПН и АН).

Таблица 1. Плотности (ρ) смесей БН(1)–ДМСО(2) и БН(1)–ДЭСО(2) в температурном интервале 298.15–323.15 К

X_2 , мол. доли	$\rho \times 10^{-3}$, кг м ⁻³					
	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	318.15 К	323.15 К
БН–ДМСО						
0.0000	0.78640	0.78184	0.77717	0.77248	0.76777	0.76305
0.0984	0.81110	0.80641	0.80172	0.79701	0.79229	0.78755
0.2068	0.83973	0.83500	0.83028	0.82556	0.82081	0.81606
0.3090	0.86806	0.86330	0.85856	0.85381	0.84905	0.84427
0.4036	0.89577	0.89098	0.88621	0.88144	0.87665	0.87185
0.4992	0.92398	0.91918	0.91439	0.90959	0.90478	0.89996
0.5977	0.95483	0.95001	0.94519	0.94036	0.93552	0.93067
0.7074	0.99018	0.98528	0.98041	0.97555	0.97066	0.96579
0.7849	1.01699	1.01206	1.00716	1.00226	0.99735	0.99244
0.8982	1.05738	1.05239	1.04744	1.04249	1.03753	1.03257
1.0000	1.09551	1.09049	1.08548	1.08047	1.07546	1.07044
БН–ДЭСО						
0.0000	0.78640	0.78184	0.77717	0.77248	0.76777	0.76305
0.1089	0.81536	0.81074	0.80610	0.80145	0.79679	0.79211
0.2152	0.84201	0.83747	0.83288	0.82827	0.82365	0.81901
0.2987	0.86228	0.85777	0.85321	0.84863	0.84403	0.83943
0.4185	0.89010	0.88563	0.88111	0.87657	0.87203	0.86747
0.4955	0.90743	0.90298	0.89848	0.89397	0.88946	0.88493
0.5913	0.92773	0.92331	0.91885	0.91437	0.90989	0.90536
0.6883	0.94759	0.94315	0.93871	0.93426	0.92981	0.92535
0.7918	0.96755	0.96319	0.95878	0.95437	0.94995	0.94553
0.8952	0.98712	0.98279	0.97841	0.97402	0.96964	0.96525
1.0000	1.00616	1.00181	0.99745	0.99310	0.98875	0.98440

Примечание. Стандартные погрешности не превышают $u(\rho) = 0.1 \text{ кг м}^{-3}$, $u(x) = 2 \times 10^{-4}$, $u(T) = 0.03 \text{ К}$, $u(p) = 0.5 \text{ кПа}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

БН (чистота >99%) и ДМСО (чистота 99.9%) были получены из Aldrich Chemical Co и использованы без дальнейшей очистки.

ДЭСО получено и очищено по методике, описанной в работе [15]. Его чистота, проверенная с помощью газовой хроматографии (газ-носитель – He, Arizeon-Carbowax 20M, $l = 1\text{ м}$), более 99.5%; содержание воды, определенное по ИК-поглощению в спектральной области 3500–3300 см⁻¹, ниже 0.01%.

Плотности смесей измерены с помощью колебательно-резонансного денсиметра Anton Paar DMA 4500 с точностью измерения плотности и температуры соответственно $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ г/см}^3$ и $\pm 0.03 \text{ К}$.

Смеси приготовлены гравиметрическим методом с точностью $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ г}$ с помощью аналитических весов Sartorius CPA6235.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Плотности и избыточные мольные объемы

Объемные свойства смесей исследованы методом денситометрии. Измерения плотности проводились в температурном интервале от 298.15 К до 323.15 К во всем концентрационном диапазоне. Экспериментальные данные плотностей (ρ) смесей БН–ДМСО и БН–ДЭСО в температурном интервале 298.15–323.15 К представлены в табл. 1.

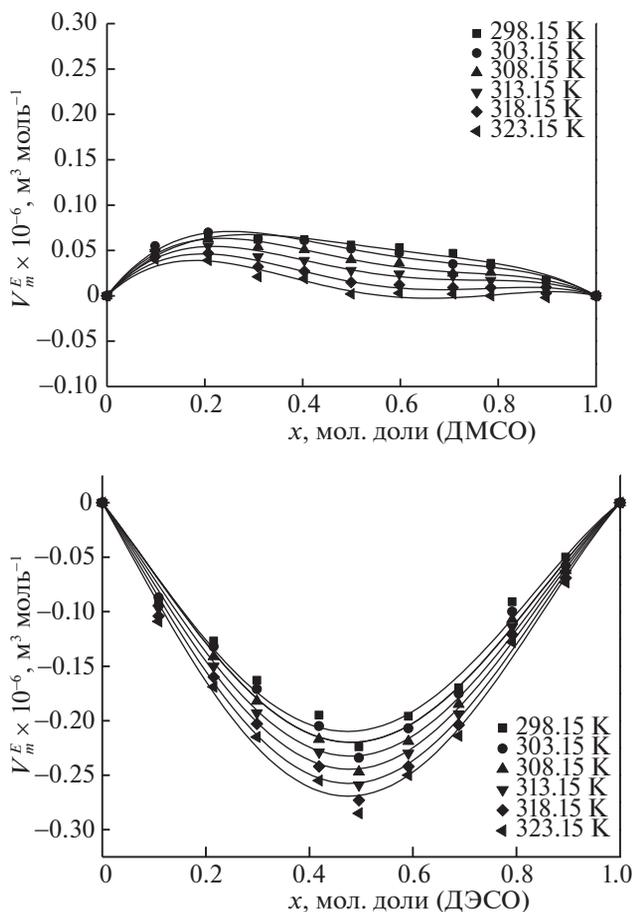


Рис. 1. Избыточные молярные объемы БН-ДМСО (а) и БН-ДЭСО (б) бинарных систем в температурном интервале от 298.15 до 323.15 К.

С помощью экспериментальных значений плотностей были вычислены значения избыточного молярного объема (табл. 2 и 3), используя уравнение:

$$V^E = \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} - \left(x_1 \frac{M_1}{\rho_1} + x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \right), \quad (1)$$

где V^E – избыточный молярный объем, x_1 и x_2 – молярные доли БН и ДМСО (ДЭСО) соответственно, V_1, M_1, ρ_1 и V_2, M_2, ρ_2 – парциальные молярные объемы, молярные массы и плотности соответствующих веществ.

На рис. 1(а, б) приведены зависимости избыточных молярных объемов смесей от молярной доли сульфоксидов при температурах от 298.15 до 323.15 К.

Как видно из рис. 1(а, б), обе зависимости имеют экстремальный характер. Однако, для смесей БН-ДМСО величены избыточных молярных объемов положительны, а для смесей БН-ДЭСО отрицательны.

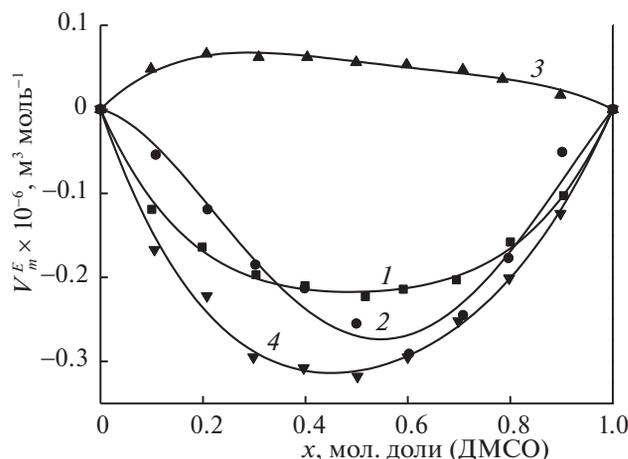


Рис. 2. Избыточные молярные объемы бинарных смесей АцН-ДМСО (1), ПН-ДМСО (2), БН-ДМСО (3) и АН-ДМСО (4) при температуре 298.15 К.

Этот факт указывает на то, что в отличие от диметилсульфоксидных смесей, в системах БН-ДЭСО преобладают сильные межмолекулярные взаимодействия между группами $-C\equiv N$ и $>S=O$, приводящие к образованию гетероассоциатов. А в системе БН-ДМСО наблюдаемые положительные значения избыточных молярных объемов означают, что здесь имеет место формирование гомоассоциатов. Из температурных зависимостей для обеих систем следует, что повышение температуры приводит к увеличению доли гетероассоциатов.

Другой особенностью изученных систем является влияние длины и структуры углеводородной цепи на межмолекулярные взаимодействия. Для представления общей картины, на рис. 2 и 3 приведены также зависимости полученные ранее для других соединений содержащие нитрильные группы (АцН, ПН и АН) [1, 2].

Наблюдаемое различие (рис. 2 и 3) объясняется увеличением электронодонорности углеводородной цепи при переходе от АцН к ПН. Более значительное отклонение для системы АН-сульфоксид обусловлено тем, что помимо индуктивного эффекта в молекуле АН имеется также мезо-

мерный эффект ($CH_2=C\overset{\delta+}{\curvearrowright}N\overset{\delta-}{\curvearrowleft}$), который одновременно с индуктивным эффектом приводит к значительному увеличению полярности нитрильной группы.

На рис. 2 приведены зависимости избыточных молярных объемов смесей нитрилов с ДМСО от молярной доли сульфоксида при температуре 298.15 К. Как видно из рисунка, в смесях БН-ДМСО избыточный молярный объем имеет положительные значения, что говорит о существовании конкурирующих с диполь-дипольными связя-

Таблица 2. Избыточные мольные объемы ($V_m^E \times 10^6$, м³ моль⁻¹) смеси БН(1)-ДМСО(2), и кажущиеся ($V_{\phi,i} \times 10^6$, м³ моль⁻¹), парциальные ($\bar{V}_i \times 10^6$, м³ моль⁻¹) и парциальные избыточные ($\bar{V}_i^E \times 10^6$, м³ моль⁻¹) мольные объемы компонентов (БН и ДМСО) в температурном интервале (298.15–323.15) К

X_2 , мол. доли	V_m^E	$V_{\phi,1}$	$V_{\phi,2}$	\bar{V}_1	\bar{V}_2	\bar{V}_1^E	\bar{V}_2^E
298.15 К							
0.0000	0.000	87.88	—	87.88	—	0.000	0.000
0.0984	0.098	87.92	71.76	87.91	71.63	0.029	0.316
0.2068	0.207	87.96	71.63	87.93	71.46	0.053	0.139
0.3090	0.309	87.97	71.54	87.93	71.38	0.057	0.057
0.4036	0.404	87.98	71.48	87.92	71.35	0.045	0.027
0.4992	0.499	87.99	71.43	87.90	71.34	0.021	0.020
0.5977	0.598	88.00	71.40	87.87	71.34	−0.006	0.022
0.7074	0.707	88.02	71.38	87.86	71.34	−0.019	0.022
0.7849	0.785	88.05	71.37	87.88	71.34	0.000	0.018
0.8982	0.898	88.10	71.34	87.98	71.32	0.101	0.007
1.0000	0.000	—	71.32	—	71.32	0000	0.000
303.15 К							
0.0000	0.000	88.39	—	88.39	—	0.000	0.000
0.0984	0.098	88.44	72.15	88.43	71.99	0.038	0.344
0.2068	0.207	88.48	71.98	88.46	71.77	0.066	0.125
0.3090	0.309	88.49	71.87	88.46	71.68	0.067	0.030
0.4036	0.404	88.49	71.80	88.43	71.65	0.043	0.001
0.4992	0.499	88.49	71.75	88.39	71.65	0.002	0.002
0.5977	0.598	88.50	71.72	88.34	71.66	−0.045	0.012
0.7074	0.707	88.51	71.70	88.31	71.67	−0.077	0.020
0.7849	0.785	88.54	71.69	88.32	71.67	−0.064	0.018
0.8982	0.898	88.60	71.67	88.44	71.65	0.049	0.007
1.0000	0.000	—	71.65	—	71.65	0.000	0.000
308.15 К							
0.0000	0.000	88.92	—	88.92	—	0.000	0.000
0.0984	0.098	88.97	72.44	88.96	72.29	0.039	0.311
0.2068	0.207	89.00	72.28	88.99	72.07	0.066	0.097
0.3090	0.309	89.01	72.17	88.98	71.98	0.063	0.007
0.4036	0.404	89.01	72.10	88.96	71.96	0.036	−0.017
0.4992	0.499	89.00	72.06	88.91	71.97	−0.011	−0.011
0.5977	0.598	89.00	72.03	88.86	71.98	−0.065	0.004
0.7074	0.707	89.01	72.01	88.82	71.99	−0.104	0.016
0.7849	0.785	89.03	72.01	88.82	71.99	−0.097	0.016
0.8982	0.898	89.09	72.00	88.93	71.98	0.009	0.007
1.0000	0.000	—	71.98	—	71.98	0000	0.000

Таблица 2. Окончание

X_2 , мол. доли	V_m^E	$V_{\phi,1}$	$V_{\phi,2}$	\bar{V}_1	\bar{V}_2	\bar{V}_1^E	\bar{V}_2^E
313.15 К							
0.0000	0.000	89.46	—	89.46	—	0.000	—
0.0984	0.098	89.51	72.73	89.50	72.58	0.037	0.269
0.2068	0.207	89.53	72.57	89.52	72.38	0.062	0.066
0.3090	0.309	89.53	72.47	89.52	72.30	0.058	−0.014
0.4036	0.404	89.53	72.41	89.49	72.28	0.029	−0.031
0.4992	0.499	89.52	72.37	89.44	72.29	−0.019	−0.020
0.5977	0.598	89.51	72.35	89.38	72.31	−0.076	−0.001
0.7074	0.707	89.52	72.34	89.34	72.33	−0.120	0.014
0.7849	0.785	89.54	72.33	89.34	72.33	−0.117	0.015
0.8982	0.898	89.59	72.33	89.44	72.32	−0.017	0.007
1.0000	0.000	—	72.31	—	72.31	—	0.000
318.15 К							
0.0000	0.000	90.01	—	90.01	—	0.000	0.000
0.0984	0.099	90.05	73.02	90.05	72.88	0.037	0.228
0.2068	0.209	90.07	72.87	90.07	72.68	0.061	0.034
0.3090	0.309	90.06	72.77	90.06	72.61	0.054	−0.039
0.4036	0.404	90.05	72.71	90.03	72.60	0.021	−0.050
0.4992	0.499	90.04	72.68	89.98	72.61	−0.033	−0.034
0.5977	0.598	90.03	72.66	89.91	72.64	−0.096	−0.009
0.7074	0.708	90.03	72.66	89.86	72.66	−0.148	0.009
0.7849	0.785	90.05	72.66	89.86	72.66	−0.151	0.013
0.8982	0.898	90.10	72.66	89.95	72.65	−0.061	0.006
1.0000	0.000	—	72.65	—	72.65	0.000	0.000
323.15 К							
0.0000	0.000	90.57	—	90.57	—	0.000	0.000
0.0984	0.098	90.60	73.32	90.60	73.18	0.036	0.190
0.2068	0.207	90.61	73.17	90.62	73.00	0.057	0.008
0.3090	0.309	90.61	73.08	90.61	72.93	0.049	−0.057
0.4036	0.404	90.59	73.03	90.58	72.93	0.013	−0.064
0.4992	0.499	90.58	73.00	90.52	72.94	−0.043	−0.044
0.5977	0.598	90.56	72.99	90.46	72.97	−0.109	−0.017
0.7074	0.707	90.56	72.99	90.40	72.99	−0.166	0.005
0.7849	0.785	90.57	72.99	90.39	73.00	−0.174	0.010
0.8982	0.898	90.61	72.99	90.47	72.99	−0.096	0.006
1.0000	0.000	—	72.99	—	72.99	0.000	0.000

Примечание. Стандартные погрешности: $u(\rho) = 0.1 \text{ кг м}^{-3}$, $u(x) = 2 \times 10^{-4}$, $u(T) = 0.03 \text{ К}$, $u(p) = 0.5 \text{ кПа}$. Расширенные неопределенности: $U(V^E) = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$, $U(V_\phi) = 1 \times 10^{-8} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ (доверительная вероятность = 0.95).

Таблица 3. Избыточные мольные объемы ($V_m^E \times 10^6$, м³ моль⁻¹) смеси БН(1)-ДЭСО(2), и кажущиеся ($V_{\phi,i} \times 10^6$, м³ моль⁻¹), парциальные ($\bar{V}_i \times 10^6$, м³ моль⁻¹) и парциальные избыточные ($\bar{V}_i^E \times 10^6$, м³ моль⁻¹) мольные объемы компонентов (БН и ДЭСО) в температурном интервале (298.15–323.15) К

X_2 , мол. доли	V_m^E	$V_{\phi,1}$	$V_{\phi,2}$	\bar{V}_1	\bar{V}_2	\bar{V}_1^E	\bar{V}_2^E
298.15 К							
0.0000	0.000	87.88	—	87.88	—	0.000	0.000
0.1089	-0.092	87.80	104.89	87.86	104.88	-0.014	-0.646
0.2152	-0.127	87.71	104.91	87.85	104.97	-0.023	-0.561
0.2987	-0.163	87.63	104.95	87.83	105.08	-0.045	-0.453
0.4185	-0.195	87.52	105.04	87.77	105.25	-0.110	-0.283
0.4955	-0.224	87.46	105.11	87.70	105.35	-0.174	-0.183
0.5913	-0.196	87.40	105.20	87.61	105.45	-0.269	-0.084
0.6883	-0.170	87.37	105.30	87.51	105.51	-0.370	-0.020
0.7918	-0.091	87.37	105.40	87.42	105.54	-0.453	0.008
0.8952	-0.050	87.41	105.48	87.41	105.54	-0.470	0.007
1.0000	0.000	—	105.53	—	105.53	0.000	0.000
303.15 К							
0.0000	0.000	88.39	—	88.39	—	0.000	0.000
0.1089	-0.087	88.31	105.34	88.38	105.33	-0.010	-0.662
0.2152	-0.132	88.21	105.35	88.37	105.40	-0.019	-0.587
0.2987	-0.171	88.13	105.39	88.35	105.51	-0.044	-0.480
0.4185	-0.205	88.02	105.47	88.27	105.68	-0.118	-0.305
0.4955	-0.234	87.95	105.55	88.20	105.79	-0.190	-0.200
0.5913	-0.207	87.89	105.64	88.09	105.89	-0.297	-0.095
0.6883	-0.175	87.85	105.74	87.98	105.96	-0.409	-0.026
0.7918	-0.100	87.84	105.84	87.89	105.99	-0.502	0.007
0.8952	-0.058	87.88	105.93	87.87	106.00	-0.521	0.007
1.0000	0.000	—	105.99	—	105.99	0.000	0.000
308.15 К							
0.0000	0.000	88.92	—	88.92	—	0.000	0.000
0.1089	-0.092	88.83	105.76	88.91	105.75	-0.011	-0.704
0.2152	-0.141	88.73	105.77	88.90	105.83	-0.022	-0.619
0.2987	-0.182	88.65	105.81	88.87	105.95	-0.048	-0.505
0.4185	-0.217	88.53	105.91	88.79	106.13	-0.125	-0.321
0.4955	-0.247	88.46	105.98	88.72	106.24	-0.200	-0.211
0.5913	-0.219	88.39	106.09	88.61	106.35	-0.312	-0.101
0.6883	-0.185	88.35	106.19	88.49	106.42	-0.430	-0.029
0.7918	-0.107	88.34	106.30	88.39	106.46	-0.528	0.006
0.8952	-0.062	88.38	106.39	88.37	106.46	-0.553	0.007
1.0000	0.000	—	106.45	—	106.45	0.000	0.000

Таблица 3. Окончание

X_2 , мол. доли	V_m^E	$V_{\phi,1}$	$V_{\phi,2}$	\bar{V}_1	\bar{V}_2	\bar{V}_1^E	\bar{V}_2^E
313.15 К							
0.0000	0.000	89.46	—	89.46	—	0.000	0.000
0.1089	-0.097	89.37	106.17	89.45	106.17	-0.013	-0.746
0.2152	-0.150	89.26	106.20	89.43	106.27	-0.025	-0.650
0.2987	-0.193	89.17	106.24	89.41	106.39	-0.052	-0.529
0.4185	-0.229	89.05	106.34	89.33	106.58	-0.132	-0.335
0.4955	-0.259	88.98	106.42	89.25	106.70	-0.209	-0.220
0.5913	-0.230	88.90	106.53	89.14	106.81	-0.325	-0.106
0.6883	-0.194	88.86	106.64	89.01	106.89	-0.446	-0.031
0.7918	-0.114	88.85	106.76	88.91	106.92	-0.549	0.005
0.8952	-0.065	88.88	106.85	88.88	106.92	-0.579	0.007
1.0000	0.000	—	106.92	—	106.92	0.000	0.000
318.15 К							
0.0000	0.000	90.01	—	90.01	—	0.000	0.000
0.1089	-0.104	89.91	106.59	89.99	106.60	-0.015	-0.792
0.2152	-0.160	89.80	106.62	89.98	106.71	-0.029	-0.683
0.2987	-0.203	89.70	106.67	89.95	106.84	-0.058	-0.553
0.4185	-0.242	89.57	106.78	89.87	107.04	-0.140	-0.350
0.4955	-0.273	89.50	106.87	89.79	107.16	-0.219	-0.231
0.5913	-0.242	89.42	106.98	89.67	107.28	-0.338	-0.112
0.6883	-0.204	89.37	107.10	89.55	107.35	-0.463	-0.034
0.7918	-0.121	89.36	107.22	89.44	107.39	-0.572	0.004
0.8952	-0.069	89.40	107.32	89.40	107.40	-0.609	0.007
1.0000	0.000	—	107.39	—	107.39	0.000	0.000
323.15 К							
0.0000	0.000	90.57	—	90.57	—	0.000	0.000
0.1089	-0.109	90.46	107.01	90.55	107.03	-0.018	-0.836
0.2152	-0.169	90.34	107.05	90.53	107.15	-0.034	-0.712
0.2987	-0.215	90.25	107.11	90.50	107.29	-0.064	-0.574
0.4185	-0.255	90.11	107.23	90.42	107.50	-0.147	-0.362
0.4955	-0.285	90.03	107.32	90.34	107.62	-0.227	-0.239
0.5913	-0.250	89.95	107.44	90.22	107.75	-0.347	-0.117
0.6883	-0.214	89.90	107.56	90.09	107.83	-0.476	-0.037
0.7918	-0.128	89.88	107.68	89.98	107.87	-0.590	0.003
0.8952	-0.073	89.92	107.79	89.93	107.87	-0.635	0.007
1.0000	0.000	—	107.86	—	107.86	0.000	0.000

Примечание. Стандартные погрешности: $u(\rho) = 0.1 \text{ кг м}^{-3}$, $u(x) = 2 \times 10^{-4}$, $u(T) = 0.03 \text{ К}$, $u(p) = 0.5 \text{ кПа}$. Расширенные неопределенности: $U(V^E) = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$, $U(V_{\phi}) = 1 \times 10^{-8} \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$ (доверительная вероятность = 0.95).

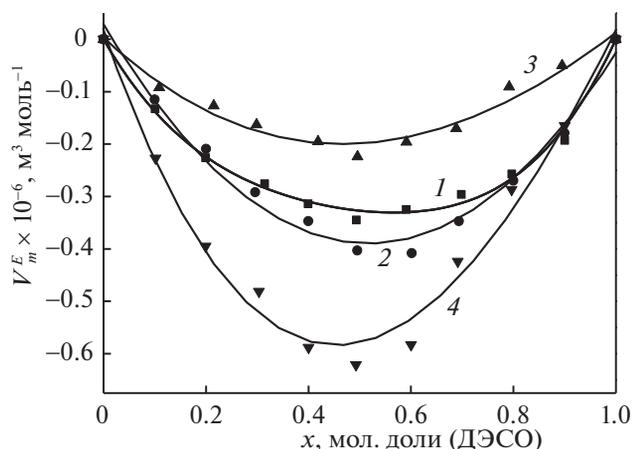


Рис. 3. Избыточные мольные объемы бинарных смесей АцН-ДЭСО (1), ПН-ДЭСО (2), БН-ДЭСО (3) и АН-ДЭСО (4) при температуре 298.15 К.

ми взаимодействий. Предполагается, что с ростом молекулярной массы и длины углеводородной цепи предельных нитрилов эффективность дисперсионных сил, то есть, гидрофобных взаимодействий усиливается и имеет свой вклад в конкуренции формирования гомо- и гетероассоциатов. Такое объяснение соответствует теории о гидрофобных эффектах [15] и хорошо согласуется с результатами, полученными на основании исследования термодинамических свойств растворов ДМСО с некоторыми первичными и вторичными алканольями [16–18].

Это объяснение применимо и для смесей БН-ДЭСО, где имеет место уменьшение абсолютной

Таблица 4. Значения корреляционных коэффициентов (A_0, A_1, A_2) и стандартных отклонений (σ)

T, К	A_0	A_1	A_2	σ
БН-ДМСО				
298.15	0.2275	-0.1456	0.2231	0.0038
303.15	0.2055	-0.1991	0.2933	0.0039
308.15	0.1602	-0.2049	0.2984	0.0039
313.15	0.1145	-0.1940	0.3002	0.0044
318.15	0.0623	-0.1960	0.3025	0.0042
323.15	0.0205	-0.1948	0.2909	0.0051
БН-ДЭСО				
298.15	-0.8362	0.1254	0.3450	0.0130
303.15	-0.8774	0.1004	0.3709	0.0111
308.15	-0.9279	0.1077	0.3776	0.0109
313.15	-0.9759	0.1191	0.3830	0.0109
318.15	-1.0273	0.1306	0.3833	0.0114
323.15	-1.0739	0.1442	0.3775	0.0113

величины отрицательного отклонения по сравнению с другими нитрилами (рис. 3).

С другой стороны, на межмолекулярные взаимодействия также действует длина углеводородной цепи сульфоксидов (рис. 1), чем и обусловлены более эффективные взаимодействия БН с ДЭСО по сравнению с ДМСО.

Проведена корреляция экспериментальных данных избыточных мольных объемов по уравнению Редлиха–Кистера [19–22]:

$$Y^E = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0}^k A_i(2x_1 - 1)^i \quad (2)$$

Вычислены корреляционные коэффициенты (A_i). Стандартные отклонения (σ) рассчитанных и экспериментальных значений оценены как

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^k (Y_{i,\text{exp}}^E - Y_{i,\text{calc}}^E)^2 / (m - n) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где m – число экспериментальных данных, а n – число параметров.

Значения корреляционных коэффициентов A_0, A_1, A_2 исследованных растворов отличаются от нуля и значения A_2 стремятся к максимуму (табл. 4), что согласно оригинальной работе Редлиха и Кистера [22], указывает в этих системах на формирование ассоциатов с помощью межмолекулярных взаимодействий.

Кажущиеся, парциальные и избыточные парциальные мольные объемы

На основе экспериментальных значений плотности, были также рассчитаны другие объемные характеристики: кажущиеся, парциальные, избыточные парциальные мольные объемы (табл. 2 и 3).

Кажущиеся мольные объемы $V_{\phi,1}$ и $V_{\phi,2}$ компонентов были вычислены по уравнению [17, 20]:

$$V_{\phi,1} = V_1^* + V_m^E/x_1 \quad \text{и} \quad V_{\phi,2} = V_2^* + V_m^E/x_2, \quad (4)$$

где V_1^* и V_2^* – мольные объемы БН и ДМСО (или ДЭСО) соответственно.

Парциальные мольные объемы (\bar{V}_i) вычислены из избыточных мольных объемов согласно литературе [20, 23]:

$$\bar{V}_i = V_i^* + V_m^E/x_i + x_i(1 - x_i)(\partial(V_m^E/x_i)/\partial x_i)_{T,P}, \quad (5)$$

где $(\partial(V_m^E/x_i)/\partial x_i)_{T,P}$ рассчитаны с помощью уравнения Редлиха–Кистера (2).

Как следует из данных, приведенных в табл. 2 и 3, для смесей БН-ДМСО и БН-ДЭСО кажущиеся и парциальные мольные объемы компонентов в зависимости от концентрации и температу-

Таблица 5. Значения молярных ($V^* \times 10^6$, м³ моль⁻¹) и предельных парциальных молярных объемов ($V_\phi^\infty \times 10^6$, м³ моль⁻¹) БН в сульфоксидных растворах в температурном интервале 298.15–323.15 К

T, К	$V^*(\text{БН})$	$V_\phi^\infty(\text{БН})$	
		БН-ДМСО	БН-ДЭСО
298.15	87.88	87.89	87.82
303.15	88.39	88.42	88.34
308.15	88.92	88.95	88.87
313.15	89.46	89.49	89.41
318.15	90.01	90.04	89.95
323.15	90.57	90.59	90.51

ры изменяются не монотонно, что указывает на наличие конкурирующих взаимодействий.

Парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении (V_ϕ^∞) получены методом экстраполяции по уравнению Мейсона:

$$V_\phi = V_\phi^\infty + b_\nu m^{1/2}. \quad (6)$$

Как видно из данных (табл. 5), значения предельных парциальных молярных объемов для БН увеличиваются с повышением температуры. Следует отметить, что при бесконечном разбавлении значения парциальных и кажущихся молярных объемов совпадают. Однако, по величине предельных парциальных молярных объемов по сравнению с молярным объемом чистого БН меньше в ДЭСО, что и доказывает наличие сильных взаимодействий между молекулами БН и ДЭСО. А в смесях с ДМСО, предельные парциальные моль-

ные объемы БН больше молярных объемов чистого вещества. Это указывает на то, что в смесях БН-ДМСО доминирует образование гомоассоциатов.

Парциальные избыточные молярные объемы компонентов исследуемых бинарных систем \bar{V}_i^E оцениваются по уравнению (7) и представлены в табл. 2 и 3

$$\bar{V}_i^E = \bar{V}_i - V_i^*. \quad (7)$$

Как видно из данных, величины парциальных избыточных молярных объемов в обеих системах уменьшаются при повышении температуры (рис. 4 и 5). В то же время, в смеси БН-ДЭСО парциальные избыточные молярные объемы компонентов монотонно увеличиваются с увеличением собственной молярной доли. Однако, в смеси БН-ДЭСО зависимость парциальных избыточных молярных объемов от концентрации как для БН, так и для ДМСО, имеет четко выраженный экспоненциальный характер, что и доказывает в этих смесях эффективность конкуренции гомо- и гетероассоциатов.

Влияние температуры на объемные свойства, выраженные коэффициентом теплового расширения, рассчитаны на основе экспериментальных данных плотностей (табл. 6), согласно уравнению

$$\alpha_p = (1/V)(\delta V/\delta T)_p = -(1/\rho)(\delta \rho/\delta T)_p. \quad (8)$$

Как видно из табл. 6, в смесях БН-ДМСО и БН-ДЭСО, коэффициенты теплового расширения положительные и монотонно увеличиваются с повышением температуры и молярной доли БН.

Таким образом, полученные результаты по исследованию объемных свойств бинарных смесей БН-ДМСО и БН-ДЭСО показывают, что имеют

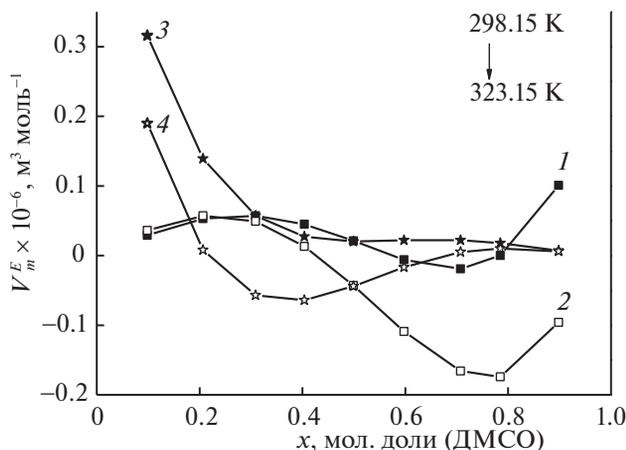


Рис. 4. Парциальные избыточные молярные объемы компонентов бинарной смеси БН-ДМСО при температурах (298.15 и 323.15) К: БН – 298.15 К (1) и 323.15 К (2); ДМСО – 298.15 К (3) и 323.15 К (4).

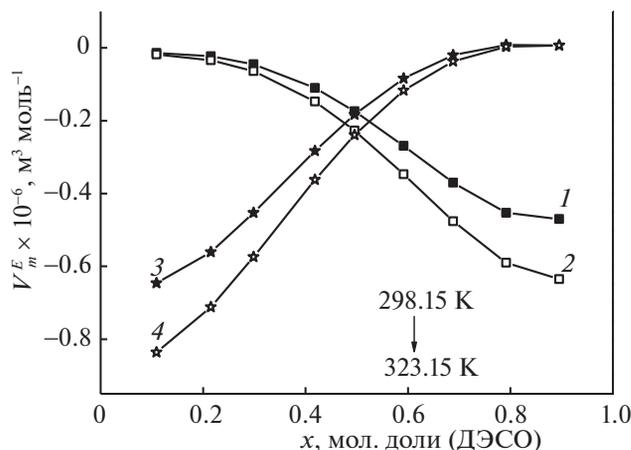


Рис. 5. Парциальные избыточные молярные объемы компонентов бинарной смеси БН-ДЭСО при температурах (298.15 и 323.15) К: БН – 298.15 К (1) и 323.15 К (2); ДЭСО – 298.15 К (3) и 323.15 К (4).

Таблица 6. Коэффициенты теплового расширения ($\alpha \times 10^4$, K^{-1}) смесей БН-ДМСО и БН-ДЭСО в температурном интервале 298.15–323.15 К

X, мол. доли	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К	318.15 К	323.15 К
X(ДМСО)	БН-ДМСО					
0.0000	11.891	11.961	12.033	12.106	12.180	12.255
0.0984	11.611	11.679	11.747	11.817	11.887	11.959
0.2068	11.272	11.335	11.400	11.465	11.531	11.599
0.3090	10.957	11.017	11.078	11.140	11.202	11.266
0.4036	10.676	10.734	10.791	10.850	10.909	10.969
0.4992	10.396	10.450	10.505	10.560	10.617	10.673
0.5977	10.120	10.171	10.223	10.276	10.329	10.383
0.7074	9.849	9.898	9.947	9.997	10.047	10.098
0.7849	9.652	9.699	9.746	9.794	9.842	9.891
0.8982	9.381	9.425	9.470	9.515	9.560	9.606
1.0000	9.128	9.170	9.213	9.255	9.298	9.342
X(ДЭСО)	БН-ДЭСО					
0.0000	11.891	11.961	12.033	12.106	12.180	12.255
0.1089	11.406	11.471	11.537	11.604	11.672	11.741
0.2152	10.931	10.990	11.051	11.112	11.175	11.238
0.2987	10.606	10.662	10.719	10.777	10.836	10.895
0.4185	10.175	10.226	10.279	10.332	10.386	10.440
0.4955	9.923	9.971	10.021	10.072	10.123	10.175
0.5913	9.645	9.691	9.738	9.786	9.834	9.883
0.6883	9.387	9.432	9.476	9.521	9.567	9.613
0.7918	9.109	9.150	9.192	9.234	9.277	9.321
0.8952	8.868	8.907	8.947	8.987	9.028	9.069
1.0000	8.651	8.689	8.727	8.765	8.804	8.843

место конкурирующие гомо- и гетеромолекулярные взаимодействия. Установлено, также, значительное влияние длины углеводородной цепи компонентов на величины объемных параметров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке КН РА в рамках научной программы базовой “Исследовательской лаборатории физической химии”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Markarian S.A. // Chem. J. Armenia. 2017. V. 70. № 4. P. 462.
2. Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Gabrielyan L.S., Markarian S.A. // J. Mol. Liq. 2019. V. 284. P. 147.
3. Ghazoyan H.H. // Russ. J. Chem. & Chem. Tech. 2020. V. 63. № 2. P. 32–37.
4. Pagan O.R., Rowlands A.L., Urban K.R. // Neuroscience Letters. 2006. V. 407. P. 274.
5. Yu Z.W., Quinn P.J. // Biosci. Rep. 1994. V. 14. P. 259.
6. Jacob S.W., Herschler R. // Cryobiology. 1986. V. 24. P. 4.
7. Казоян Е.А., Терзян А.М., Маркарян Ш.А. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 689.
8. Markarian S.A., Bonora S., Bagratyan K.A. et al // Cryobiology. 2004. V. 49. P. 1.
9. Markarian S.A., Asatryan A.M., Grigoryan K.R. et al // Biopolymers. 2006. V. 82. P. 1–5.
10. Ritchie C.D., Pratt A.L. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 1571.
11. Fawcett W.R., Kloss A.A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 2019.
12. Fawcett W.R., Kloss A.A. // J. Chem. Soc. // Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 3333.

13. *Markarian S.A., Gabrielyan L.S., Bonora S. et al.* // Spectrochim. Acta A. 2003. V. 59. P. 575.
14. *Markarian S.A.* // Patent of Republic of Armenia No 20010041. 2002.
15. *Pratt L.R.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 36. P. 433.
16. *Григорян З.Л., Казоян Е.А., Маркарян Ш.А.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1588.
17. *Nikam P.S., Jadhav M.C., Hasan M.* // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 1028.
18. *Iloukhani H., Zarei H.A.* // Phys. Chem. Liq. 2008. V. 46. P. 154.
19. *Zarei H.A., Lavasani M.Z., Iloukhani H.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. P. 578.
20. *Ciocirlan O., Iulian O.* // Ibid. 2012. V. 57. P. 3142.
21. *Anouti M., Jacquemin J., Lemordant D.* // Ibid. 2010. V. 55. P. 5719.
22. *Redlich O., Kister A.T.* // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. P. 345.
23. *Markarian S.A., Asatryan A.M., Zatikyan A.L.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 768.

УДК: 544.353.2:547.458.6

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ВОДА–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД
НА СОЛЬВАТАЦИЮ ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА© 2021 г. Н. Н. Куранова^а, Т. Р. Усачева^{а,*}, А. С. Гущина^а, Д. А. Алистер^а,
Д. Н. Кабилов^а, Л. Фам Тхи^{б,**}^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия^б Вьетнамская академия наук и технологий, Институт тропической технологии, Ханой, Вьетнам

*e-mail: oxt@isuct.ru;

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

Поступила в редакцию 27.11.2020 г.

После доработки 27.11.2020 г.

Принята к публикации 18.12.2020 г.

Методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами водно-диметилсульфоксидным растворителем переменного состава и *n*-гексаном определены коэффициенты распределения гидроксипропил- β -циклодекстрина и рассчитаны изменения энергии Гиббса пересольватации. При переходе от воды к водным растворам диметилсульфоксида наблюдается ослабление сольватации макроцикла. На основе анализа полученных в работе и литературных данных сделано предположение, что изменения в сольватном состоянии циклодекстринов оказывают преимущественное влияние на изменение устойчивости комплексов кверцетина с гидроксипропил- β -циклодекстрином и с β -циклодекстрином в водно-диметилсульфоксидном растворителе.

Ключевые слова: водно-диметилсульфоксидный растворитель, гидроксипропил- β -циклодекстрин, инклюзионное комплексообразование, коэффициент распределения, сольватация, энергия Гиббса переноса

DOI: 10.31857/S0044453721090107

Большинство новых биологически активных соединений имеют низкую растворимость в воде и, следовательно, низкую биодоступность в составе фармкомпозиций на их основе [1].

Использование циклодекстринов (CD) как эффективных солюбилизаторов гидрофобных молекул может помочь в решении данной проблемы. Молекулы циклодекстринов по своей форме напоминают тор или усеченный конус, внутри которого отсутствуют гидроксильные группы. Вследствие этого внутренняя полость является гидрофобной, а внешняя оболочка – гидрофильной [2–4]. Изолируя ароматическую часть молекулы от воды, циклодекстрины увеличивают растворимость гидрофобных молекул. Благодаря своему строению, CD способны к образованию комплексов включения с различными органическими субстратами. Гидроксипропил- β -циклодекстрин (HP β CD) и β -циклодекстрин (β CD) относятся к наиболее широко применяемым на практике циклодекстринам (рис. 1).

Научный подбор соразтворителя может усилить солюбилизирующую способность CD. Применение смешанных водно-органических растворителей, неводный компонент которых сам обла-

дает фармакологической активностью, позволит получить комплексы включения с новыми термодинамическими свойствами.

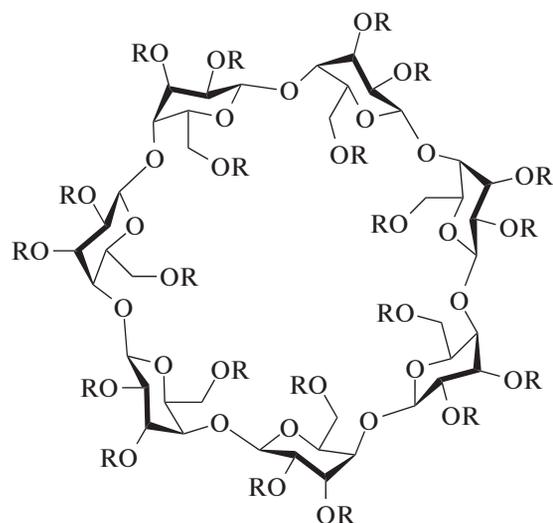


Рис. 1. Структурная формула β -циклодекстрина ($R = H$) и гидроксипропил- β -циклодекстрина ($R = CH_2CH(OH)CH_3$).

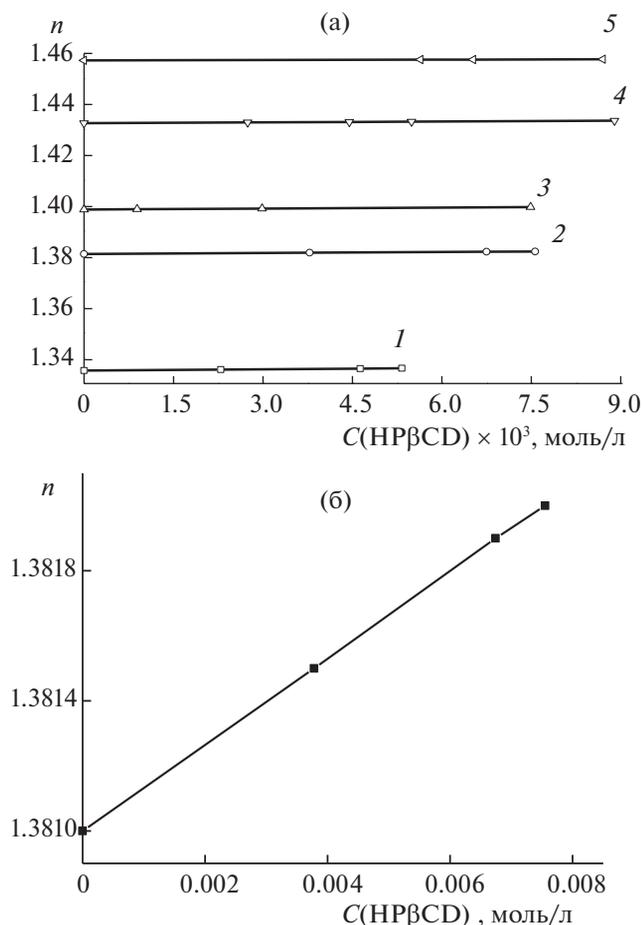


Рис. 2. Калибровочные графики для определения концентраций CD в воде ($[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}}$) и в водно-диметилсульфоксидных ($[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}}$) растворителях переменного состава: $\chi_{(\text{DMSO})} = 0$ (1), 0.1 (2), 0.15 (3), 0.3 (4), 0.5 (5) мол. доли (а) и растворителе состава $\chi_{(\text{DMSO})} = 0.15$ мол. доли (б).

Влияние растворителя на химическое равновесие, энергетику и скорость протекания реакции связано с изменением сольватного состояния реагентов и продуктов реакции. Согласно базе данных Scopus, исследованиям циклодекстринов и процессов с их участием, проведенным с 2015 по 2020 г., посвящено несколько тысяч работ, однако экспериментальные исследования сольватного состояния CD представлены единичными публикациями [5–8]. Изменения энергии Гиббса сольватации βCD и $\text{HP}\beta\text{CD}$ при переносе из воды в водно-органические растворители, определенные с использованием метода растворимости и метода распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами, приведены в работах [5–7]. Значения термодинамических параметров сольватации $\text{HP}\beta\text{CD}$ в растворителе вода–диметилсульфоксид (DMSO) в литературе отсутствуют.

В настоящей работе изучено влияние растворителя $\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}$ на сольватацию $\text{HP}\beta\text{CD}$, рассчитано изменение энергии Гиббса при переносе $\text{HP}\beta\text{CD}$ из воды в растворителе $\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}$ и проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексов включения $\text{HP}\beta\text{CD}$ и βCD с природным флавоноидом кверцетином (QCT) в растворителе $\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коэффициенты распределения $\text{HP}\beta\text{CD}$ в воде и ее смесях с DMSO определены методом межфазного распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами: водного или водно-диметилсульфоксидного раствора и n -гексана. Применимость данного метода для аналогичных исследований, а также экспериментальное подтверждение несмешиваемости водно-диметилсульфоксидного растворителя ($\chi_{\text{DMSO}} = 0.0-0.5$ мол. д.) с n -гексаном приведены в [5, 9–11].

В ходе эксперимента в колбу с пришлифованными крышками помещали равные аликвоты водно-органического раствора $\text{HP}\beta\text{CD}$ и n -гексана. Содержимое колбы перемешивалось с помощью магнитной мешалки в течение 8 часов при постоянной температуре (298.2 ± 0.1 К). После отстаивания (15 ч) отбирали пробу нижнего слоя гетерогенной системы ($\text{HP}\beta\text{CD}$ + соответствующий растворитель), в котором определяли равновесную концентрацию гидроксипропил- β -циклодекстрина ($[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}}$ или $[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}}$). Для этой цели строили калибровочные графики зависимости показателя преломления раствора гидроксипропил- β -циклодекстрина от его концентрации (рис. 2). Величины показателя преломления растворов определяли с использованием рефрактометра марки ИРФ-454 Б2М, концентрация CD варьировалась в пределах от 0.002367 до 0.02367 моль/л. Для каждого состава растворителя графики зависимостей были аппроксимированы линейно методом наименьших квадратов. Аппроксимационные уравнения были использованы для расчета равновесной концентрации $\text{HP}\beta\text{CD}$ в водно-органическом слое.

Равновесную концентрацию $\text{HP}\beta\text{CD}$ в слое n -гексана определяли по следующей формуле, принимая, что объем реакционной среды в ходе эксперимента оставался постоянным:

$$[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{Hex}} = \text{HP}\beta\text{CD}_{\text{исх}} - [\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}},$$

где $[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}}$ и $[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{Hex}}$ – равновесные концентрации $\text{HP}\beta\text{CD}$ в водно-диметилсульфоксидном слое и слое n -гексана после разделения гетерогенной смеси, соответственно, моль/л; $\text{HP}\beta\text{CD}_{\text{исх}}$ – исходная концентрация

HP β CD в водно-диметилсульфоксидном слое до образования гетерогенной смеси, моль/л.

Расчет коэффициентов распределения гидроксипропил- β -циклодекстрина между несмешивающимися фазами и изменение энергии Гиббса гидроксипропил- β -циклодекстрина при его переносе из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители вели по уравнениям:

$$K_1 = [\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{Hex}} / [\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}},$$

$$K_2 = [\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{Hex}} / [\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}},$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{tr}}G(\text{HP}\beta\text{CD})^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}} = \\ = RT \ln([\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}} / [\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}}) = \\ = RT \ln(K_2/K_1), \end{aligned}$$

где K_1 и K_2 – коэффициенты распределения HP β CD в системах *n*-гексан–вода и *n*-гексан–водно-диметилсульфоксидные растворители соответственно; $[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}}$ – равновесная концентрация HP β CD в воде, моль/л.

ПОДГОТОВКА РЕАГЕНТОВ

Гидроксипропил- β -циклодекстрин (>99%) производства фирмы “Sigma Aldrich” использовали без дополнительной очистки. Диметилсульфоксид (“х.ч.”) очищали перегонкой при пониженном давлении. Содержание воды в растворителе определяли по методу Карла Фишера и учитывали при приготовлении растворов [12]. *n*-Гексан (“х.ч.”), содержащий 0.01 мас. % воды, использовали без дополнительной очистки. Растворы готовили весовым способом с использованием фосфатного буфера (рН 6.86) в качестве водного сорбатора. Взвешивание реагентов осуществлялось с точностью до 0.00001 г на аналитических весах Shimadzu AUW220D.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 1 приведены концентрационные условия проведения экспериментов, коэффициенты распределения и изменения энергии Гиббса пересольватации HP β CD в системах *n*-гексан–вода; *n*-гексан–водно-диметилсульфоксидные растворы. Погрешности определения K_1 и K_2 оценивали путем статистической обработки результатов серии из трех–четырёх параллельных опытов и представляли собой доверительный интервал при доверительной вероятности 0.95. Полученные значения энергии Гиббса переноса HP β CD принимались за стандартные, что обусловлено низкими концентрационными условиями и отсутствием концентрационных зависимостей коэффициентов распределения HP β CD в условиях эксперимента.

Значения коэффициентов распределения в воде и в растворителях состава 0.10–0.30 мол. доли DMSO, в растворителе состава 0.50 мол. доли DMSO меньше единицы. При переходе от воды к водно-диметилсульфоксидному растворителю наблюдается увеличение коэффициента распределения HP β CD, что является следствием уменьшения равновесной концентрации $[\text{HP}\beta\text{CD}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}}$ по сравнению с его равновесной концентрацией в гексане.

Представляет интерес сравнить влияние водно-органических растворителей на сольватацию HP β CD и β CD. На рис. 3 представлена диаграмма коэффициентов распределения HP β CD и β CD [7] в растворителях H₂O–DMSO и HP β CD [5] в H₂O–EtOH. Вода, диметилсульфоксид и этанол отличаются по своим донорно-акцепторным свойствам ($DN(\text{H}_2\text{O}) = 18$ кДж/моль, $DN(\text{EtOH}) = 19.2$ кДж/моль, $DN(\text{DMSO}) = 29.8$ кДж/моль; $AN(\text{H}_2\text{O}) = 54$; $AN(\text{EtOH}) = 37.1$, $AN(\text{DMSO}) = 19.3$ [13]). Рост численных значений $K(\text{HP}\beta\text{CD})$ при переходе от воды к водным растворам DMSO и EtOH косвенно свидетельствует об ослаблении сольватации макроцикла за счет снижения протонно-донорных свойств растворителей H₂O–DMSO и H₂O–EtOH по сравнению с водой. При переходе от воды к растворителям H₂O–DMSO и H₂O–EtOH наблюдается рост основности растворителей и уменьшение их кислотности, что, в общем, коррелирует с изменением коэффициентов распределения HP β CD. Значения $K(\text{HP}\beta\text{CD})$ в растворителе H₂O–EtOH меньше, чем в растворителе H₂O–DMSO. В растворителе H₂O–EtOH с максимальным содержанием EtOH ослабление сольватации HP β CD более выражено, чем в случае β CD, за счет ослабления сольватации гидроксильных групп на внешней оболочке HP β CD. Коэффициенты распределения β CD имеют минимальные значения в области составов растворителя 0.2 мол. доли DMSO, что, вероятно, является результатом структурных особенностей водно-органических растворителей в области небольших добавок воды [14]. Однако подобные структурные эффекты растворителя не проявляются в случае HP β CD.

Изменения энергии Гиббса при переносе HP β CD и β CD [6] из воды в ее смеси с диметилсульфоксидом, представлены на рис. 4 и отражают тенденцию изменений коэффициентов распределения (рис. 3). Сравнительный анализ $\Delta_{\text{tr}}G(\text{HP}\beta\text{CD})$ в водном этаноле [5] и водном DMSO представляется затруднительным из-за различий полученных величин $K_1(\text{HP}\beta\text{CD})$ ($K_1 = 2.08 \pm 1.07$ [5]), которые используются для расчетов по формуле (3). Высокая погрешность рассчитанных коэффициентов распределения является недостатком метода межфазного распределения. Од-

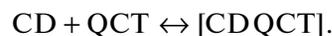
Таблица 1. Концентрационные условия проведения экспериментов, коэффициенты распределения и изменения энергии Гиббса пересольватации гидроксипропил- β -циклодекстрина в системах Hex–H₂O и Hex–H₂O–DMSO, $T = 298.2$ К, pH 6.86

$\chi_{(DMSO)}$, мол. доли	$[HP\beta CD]^{H_2O-DMSO} \times 10^3$, моль/л	$[HP\beta CD]^{Hex} \times 10^4$, моль/л	K_1	K_2	$\Delta_{tr}G(HP\beta CD)$, кДж/моль
0.00	2.367	5.341	0.17 ± 0.13		0
	11.83	14.46			
	23.67	3.571			
0.10	5.073	6.816	–	0.13 ± 0.02	–0.67
	5.979	8.25			
	6.771	7.795			
	6.019	7.21			
0.15	6.005	14.70	–	0.24 ± 0.01	0.87
	3.812	8.873			
	3.812	8.873			
0.30	3.557	19.25	–	0.57 ± 0.10	3.06
	3.557	19.25			
	3.557	19.25			
	5.336	35.45			
0.50	2.445	31.86	–	1.54 ± 1.15	5.52
	1.630	40.01			
	3.259	23.72			
	4.889	81.41			

нако в настоящее время этот метод представляется одним из наиболее универсальных экспериментальных методов определения энергии Гиббса переноса молекул различных классов, ко-

торый позволяет оценить изменения в их сольватном состоянии при переходе от индивидуального растворителя к бинарному.

Поскольку циклодекстрины являются эффективными солюбилизаторами гидрофобных молекул [2–4], то для научного подбора оптимальных условий солюбилизации биомолекул, составляющих основы фармкомпозиций, важную информацию дает анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости образующихся комплексов включения. На основе сольватационно-термодинамического подхода [15–17] был проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение термодинамических параметров реакции образования молекулярных комплексов включения циклодекстринов (CD) HP β CD и β CD с кверцетином (QCT) в растворителях H₂O–DMSO:



Количественно влияние состава растворителя на изменения энергии Гиббса переноса реакции ($\Delta_{tr}G_r$), сольватацию реагентов $\Delta_{tr}G(\beta CD)$ [7],

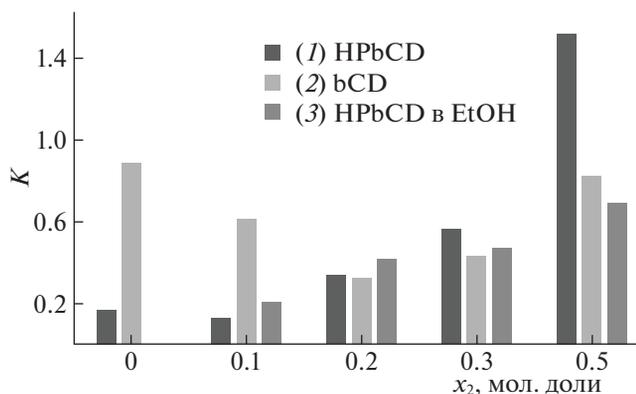


Рис. 3. Интерполированные коэффициенты распределения гидроксипропил- β -циклодекстрина (1), β -циклодекстрина (2, 3) между растворителем (вода–диметилсульфоксид (1, 2); вода–этанол (3)) и гексаном при $T = 298.2$ К.

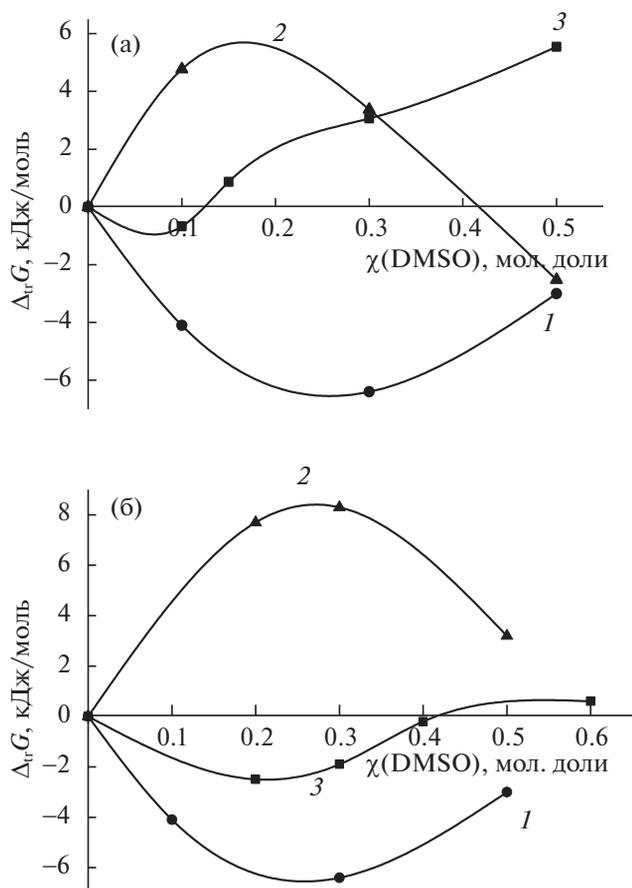


Рис. 4. Влияние растворителей H_2O – DMSO на сольватационные характеристики реакций образования молекулярных комплексов [HPβCD QCT]: 1 – $\Delta_{\text{tr}}G(\text{QCT})$, 2 – $\{\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}} - \Delta_{\text{tr}}G[\text{HP}\beta\text{CD-QCT}]\}$, 3 – $\Delta_{\text{tr}}G(\text{HP}\beta\text{CD})$ (а) и [βCD QCT]: 1 – $\Delta_{\text{tr}}G(\text{QCT})$, 2 – $\{\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}} - \Delta_{\text{tr}}G[\beta\text{CD-QCT}]\}$, 3 – $\Delta_{\text{tr}}G(\beta\text{CD})$ (б) и сольватацию реагентов: β-циклодекстрина, кверцетина.

$\Delta_{\text{tr}}G(\text{QCT})$ [15] и комплекса $\Delta_{\text{tr}}G([\text{CD QCT}])$ можно описать уравнениями:

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}} = \Delta_{\text{tr}}G([\text{CD QCT}]) - \Delta_{\text{tr}}G(\text{CD}) - \Delta_{\text{tr}}G(\text{QCT}),$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}} = \Delta_{\text{tr}}G_{(\text{H}_2\text{O-DMSO})} - \Delta_{\text{tr}}G_{(\text{H}_2\text{O})},$$

$$\Delta_{\text{tr}}G(\text{Z}) = \Delta G(\text{Z})_{(\text{H}_2\text{O-DMSO})} - \Delta G(\text{Z})_{(\text{H}_2\text{O})},$$

где $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}}$ и $\Delta_{\text{tr}}G(\text{Z})$ – изменения энергии Гиббса при переносе из воды в растворители H_2O – DMSO для реакции и реагентов соответственно.

Отсутствие численных значений изменений энергий Гиббса реакций образования молекулярных комплексов [HPβCD QCT] и [βCD QCT] при переносе из воды в растворители H_2O – DMSO обусловило группировку термодинамических параметров переноса в виде равенства:

$$\begin{aligned} \{\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}} - \Delta_{\text{tr}}G([\text{CD QCT}])\} &= \\ &= -\{\Delta_{\text{tr}}G(\text{CD}) + \Delta_{\text{tr}}G(\text{QCT})\}. \end{aligned}$$

Анализ влияния растворителей H_2O – DMSO на сольватационные характеристики реакций образования молекулярных комплексов [HPβCD QCT] и [βCD QCT] и сольватации реагентов представлен на рис. 4. Для обеих реакций зависимость $\{\Delta_{\text{tr}}G([\text{CD QCT}]) - \Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}}\} = F\chi_{(\text{DMSO})}$ имеет эндотермический максимум, но для молекулярного комплексообразования HPβCD с QCT этот максимум находится в области $\chi_{(\text{DMSO})} \approx 0.1$ мол. доли, а для [βCD QCT] максимум смещен в область более высоких концентраций DMSO $\chi_{(\text{DMSO})} \approx 0.3$ мол. доли. Положения эндотермических максимумов $\{\Delta_{\text{tr}}G([\text{CD QCT}]) - \Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}}\} = F\chi_{(\text{DMSO})}$ соответствуют составам растворителя, при которых начинается рост эндотермичности сольватации циклодекстринов. Таким образом, можно предположить, что изменения в сольватном состоянии циклодекстринов оказывают преимущественное влияние на изменение устойчивости комплексов [HPβCD QCT] и [βCD QCT] в растворителе H_2O – DMSO .

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-2020-0009) и при финансовой поддержке РФФИ и ВАНТ в рамках научного проекта № 19-53-54004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasanti S., Parul G., Manikanta M.* // Biomed. Pharmacother. 2017. V. 88. P. 1112. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.01.157>
2. *Astray G., Gonzalez-Barreiro C., Mejuto J.C. et al.* // Food Hydrocolloids. 2009. V. 23. I. 7. P. 1631. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.01.001>
3. *Del Valle E.M.M.* // Process Biochem. 2004. V. 39. P. 1033. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00258-9)
4. *Chaudhary A., Nagaich U., Gulati N. et al.* // J. Adv. Pharm. Educ. Res. 2012. V. 2. I. 1. P. 32.
5. *Pham Thi Lan, Usacheva T.R., Kuz'mina I.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. 114308. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114308>
6. *Chatjigakis A.K., Donze C., Coleman A.W.* // Anal. Chem. 1992. V. 64. 14. P. 1632. <https://doi.org/10.1021/ac00038a022>
7. *Кузьмина И.А., Волкова М.А., Маров А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 10. С. 1501. <https://doi.org/10.31857/S0044453720100180>
8. *Belica S., Sadowska M., Stepniak A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2014. V. 69. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.10.004>
9. *Джумашева М.О., Кузьмина И.А., Сидоренко Н.С. и др.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2010. Т. 53. № 12. С. 51.

10. Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Шарнин В.А. и др. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 6. С. 1047.
<https://doi.org/10.1134/S0036024411060331>
11. Зевакин М.А., Граждан К.В., Душина С.В., Шарнин В.А. // Там же. 2006. Т. 80 № 8. С. 1445.
<https://doi.org/10.1134/S0036024406080176>
12. Пономарев В.Д. Аналитическая химия (в двух частях). Часть 2. Количественный анализ. М.: Высш. школа, 1982. 288 с.
13. Фиалков Ю.Я. Не только в воде. Л.: Химия, 1989. 88 с.
14. Arnett E.M., Ventrude W.G., Burke J.J., Duggleby P.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. I. 7. P. 1541.
<https://doi.org/10.1021/ja01085a024>
15. Куранова Н.Н., Кабиров Д.Н., Кашина О.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 10. С. 23.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206310.6285>
16. Razmara Reza S., Daneshfar Ali, Sahraei Reza // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 3934.
<https://doi.org/10/1021/je9010757>
17. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А. и др. Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя / под ред. В. А. Шарнина. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОНСТАНТ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ИЗОПРОПИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2021 г. С. С. Лысова^{a,b,*}, Т. А. Скрипникова^{a,b}, Ю. Э. Зевацкий^{a,b,c}

^aСанкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, Санкт-Петербург, Россия

^bАО “Новбытхим”, 188300, Ленинградская область, г. Гатчина, Россия

^cСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: lusovass@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2020 г.

После доработки 09.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Разработан алгоритм расчета констант диссоциации слабых органических кислот в изопропиловом спирте на основе спектрофотометрических данных в УФ- и видимой областях без измерений рН среды и без использования буферных растворов. Предложен новый способ определения аналитических длин волн в спектрофотометрии. Предлагаемый алгоритм апробирован экспериментально для семи органических кислот различной силы; относительная погрешность определения констант диссоциации не превышает 1%.

Ключевые слова: термодинамические константы диссоциации, УФ/вид спектрофотометрия, слабые органические кислоты, изопропиловый спирт, неводные среды

DOI: 10.31857/S0044453721090144

Ранее нами были предложены новые алгоритмы расчета термодинамических констант диссоциации для слабых органических кислот, оснований [1], амфолитов [2] и более сложных объектов [3, 4] в водных растворах с использованием концентрационной УФ/вид-спектрофотометрии. По сравнению со стандартными методиками спектрофотометрического и потенциометрического рН-титрования, этот метод не требует измерений значений рН среды и использования буферных растворов с постоянной ионной силой, что является существенной проблемой в неводных средах.

В настоящей работе мы расширили возможности данного подхода и применили его к неводным средам для определения точных значений термодинамических констант диссоциации pK_a органических кислот различной силы. В качестве неводной среды был выбран изопропиловый спирт – один из наиболее используемых в титрованиях растворитель [5]. Благодаря своей дешевизне и низкой полярности он позволяет эффективно растворять большинство органических соединений. Кроме того, изопропиловый спирт имеет подходящие спектральные характеристики.

Известно, что чувствительность и погрешность спектрофотометрического определения зависят от аналитической длины волны, при которой проводятся измерения. Традиционно аналитическую длину волны выбирают таким образом, чтобы она соответствовала наибольшей разности между оптическими плотностями растворов крайних прототропных форм [6, 7]. В настоящей работе мы предложили новый способ определения оптимальной длины волны без использования концентрированных растворов сильных кислот и оснований.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве первичных экспериментальных данных использовали зависимости D (оптическая плотность) – C (концентрация исследуемого вещества), которые получали с помощью УФ-спектров исследуемой органической кислоты при различных концентрациях в изопропиловом спирте с добавлением гидроксида натрия. Оптимальную концентрацию гидроксида натрия определяли по методике, описанной в [1]. Концентрация гидроксида натрия – постоянная величина и, как правило, на порядок меньше концентрации исследуемой кислоты (не превышает значений 10^{-3} моль/л). В таких

растворах с очень низкой ионной силой ($I \rightarrow 0$) можно пренебречь межмолекулярными взаимодействиями и ассоциацией, считая их близкими к идеальным, что приводит к совпадению значений концентрационных констант с термодинамическими.

Общая схема процессов диссоциации слабой кислоты АН в присутствии гидроксида натрия и образующейся соли NaA, а также воды, содержащейся в изопропиловом спирте, описывается равновесиями:



Согласно закону действующих масс, константы равновесий этих процессов выражаются через равновесные концентрации соответствующих частиц:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}, \quad (1)$$

$$K_b = \frac{[\text{Na}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NaOH}]}, \quad (2)$$

$$K_s = \frac{[\text{Na}^+][\text{A}^-]}{[\text{NaA}]}, \quad (3)$$

$$K_i = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad (4)$$

где K_a и K_s – константы диссоциации слабой кислоты АН и ее соли NaA в изопропиловом спирте соответственно; K_b – константа основности гидроксида натрия в изопропиловом спирте (значение $pK_b = 4.59$ определено кондуктометрическим титрованием при помощи методики, описанной в [8]); K_i – ионное произведение воды в изопропиловом спирте.

Решая совместно уравнения материального баланса:

$$C_i = [\text{A}^-] + [\text{AH}] + [\text{NaA}], \quad (5)$$

$$C_b = [\text{Na}^+] + [\text{NaOH}] + [\text{NaA}], \quad (6)$$

и электронейтральности:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-], \quad (7)$$

где C_i – экспериментальное значение молярной концентрации i -го раствора исследуемой кислоты, C_b – молярная концентрация гидроксида натрия в растворе, с уравнениями (1)–(4), получили

выражение для нахождения концентрации ионов водорода в растворе:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - \frac{K_i}{[\text{H}^+]} - \frac{C_i}{1 + \frac{[\text{Na}^+]}{K_s} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = 0, \quad (8)$$

где

$$[\text{Na}^+] = -\frac{b^2}{2} \pm \sqrt{\frac{b^2}{4} + K_s C_b},$$

$$b = K_s + [\text{H}^+] + \frac{K_i}{[\text{H}^+]} \left(\frac{K_s}{K_b} - 1 \right).$$

Для нахождения $[\text{H}^+]$ решали уравнение (8) с использованием программного пакета MATCAD 15 (функция *root*) [9]. Далее для нахождения равновесных концентраций частиц A^- , АН и NaA использовали уравнения:

$$[\text{A}^-] = \frac{C_i}{1 + \frac{[\text{Na}^+]}{K_s} + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}, \quad (9)$$

$$[\text{AH}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{K_a}, \quad (10)$$

$$[\text{NaA}] = \frac{[\text{Na}^+][\text{A}^-]}{K_s}. \quad (11)$$

Значение оптической плотности D_i^{th} i -го раствора исследуемой кислоты рассчитывали по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$\frac{D_i^{\text{th}}}{l} = \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-] + \varepsilon_{\text{АН}}[\text{АН}] + \varepsilon_{\text{NaA}}[\text{NaA}],$$

где ε_{A^-} , $\varepsilon_{\text{АН}}$ и ε_{NaA} – молярные коэффициенты поглощения анионной, нейтральной форм кислоты и молярный коэффициент поглощения ее соли, соответственно; l – длина оптического слоя, см. Неизвестные значения K_a , K_i , K_s , ε_{A^-} , $\varepsilon_{\text{АН}}$, ε_{NaA} и C_b находили численно путем минимизации суммы квадратов относительных отклонений S расчетных значений оптической плотности D_i^{th} от соответствующих экспериментальных значений оптической плотности D_i исследуемой кислоты:

$$S(K_a, K_i, K_s, \varepsilon_{\text{A}^-}, \varepsilon_{\text{АН}}, \varepsilon_{\text{NaA}}, C_b) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{D_i^{\text{th}}}{D_i} - 1 \right)^2 \rightarrow \min,$$

где N – количество спектров исследуемой кислоты при различных концентрациях. Минимизацию функции $S(K_a, K_i, K_s, \varepsilon_{\text{A}^-}, \varepsilon_{\text{АН}}, \varepsilon_{\text{NaA}}, C_b)$ осуществляли с использованием программного пакета MATCAD 15 (функция *Minimize*) [9].

Оптимальную аналитическую длину волны $\lambda_{\text{опт}}$ определяли следующим образом. В рабочем диапазоне оптической плотности (D от 0.2 до 2) снимали спектры исследуемой кислоты при двух разных концентрациях C_{min} ($D = 0.2$) и C_{max} ($D = 2$). Рассчитывали молярные коэффициенты поглощения при C_{min} и C_{max} на всех длинах волн. Оптимальной аналитической длиной волны $\lambda_{\text{опт}}$ будет та, при которой максимально различаются молярные коэффициенты поглощения при C_{min} и C_{max} .

Если имеется несколько равноценных, с этой точки зрения длин волн, предпочтение следует отдать той из них, которая расположена в длинноволновой области. Все дальнейшие измерения проводили при одной оптимальной длине волны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Пикриновую кислоту, 4-нитробензойную кислоту, 3,5-динитробензойную кислоту, 3-нитрофенол и 4-нитрофенол квалификации “ч.д.а.” использовали без дополнительной очистки. Бензойную кислоту и фенол квалификации “х.ч.” очищали возгонкой при атмосферном давлении. Чистоту веществ контролировали по температуре плавления. Изопропиловый спирт квалификации “ос.ч.” использовали без дополнительной очистки. Чистоту контролировали по УФ-спектрам поглощения.

Концентрационная УФ/вид-спектрофотометрия

Серию рабочих растворов с различной концентрацией исследуемой кислоты готовили весовым методом разбавления. Навеску исходного вещества и его растворы взвешивали на аналитических весах МВА210-А с точностью ± 0.1 мг. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu 2700, используя кварцевые кюветы размером 0.1 и 1 см. Контроль температуры исследуемого раствора и кюветы сравнения осуществляли с помощью держателя кювет Shimadzu TCC-100 с термоэлектрическим контролем температуры с точностью ± 0.1 К. Все измерения проводили при температуре 25°C.

Значения плотности рабочих растворов исследуемых кислот измеряли с помощью ультразвукового плотномера DMA-5000 с абсолютной погрешностью измерений $\pm 5 \times 10^{-6}$ г/см³. Встроенный термостат позволял проводить определения плотности растворов при 25°C. Точность поддержания температуры составляла ± 0.01 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предлагаемый алгоритм апробирован экспериментально для пикриновой кислоты, бензойной кислоты, 3,5-динитробензойной кислоты, 4-нитробензойной кислоты, фенола, 3-нитрофенола и 4-нитрофенола. Мы анализировали спектры поглощения исследуемых веществ при различных концентрациях, используя концентрационную УФ/вид-спектрофотометрию.

На рис. 1 представлены спектры поглощения 4-нитрофенола при различных концентрациях в присутствии гидроксида натрия с постоянной концентрацией. Оптимальную длину волны выбирали по максимальной разности молярных коэффициентов поглощения 4-нитрофенола при двух различных концентрациях, как показано на рис. 2. Обработывая по предлагаемому алгоритму первичные данные D_i (оптическая плотность) — C_i (концентрация 4-нитрофенола) при одной оптимальной длине волны $\lambda_{\text{опт}}$, определяли неизвестные значения pK_a , pK_i , pK_S , ϵ_{A^-} , ϵ_{HA} , ϵ_{NaA} и C_b .

Погрешность определения термодинамической константы диссоциации pK_a^T для 4-нитрофенола определяли по нормальному закону распределения, как показано на рис. 3, где σ — средняя квадратическая относительная погрешность:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \left(\frac{D_i^{\text{th}}}{D_i} - 1 \right)^2.$$

Аналогично рассчитывали неизвестные значения термодинамических констант диссоциации pK_a^T для других кислот.

В табл. 1 представлены значения pK_a^T кислот в изопропиловом спирте в сравнении с литературными данными pK_a (лит.), а также длина волны λ , количество обработанных спектров N , диапазон концентраций исследуемой кислоты C_i , концентрация гидроксида натрия C_{NaOH} , константа автопротолиза воды в изопропиловом спирте pK_i , константа диссоциации соли pK_S и значения молярных коэффициентов поглощения нейтральной частицы ϵ_{AH} , анионной ϵ_{A^-} и соли ϵ_{NaA} . Относительная погрешность определения констант диссоциации для всех кислот по предлагаемому алгоритму не превышает 1%.

Следует отметить, что концентрационная УФ/вид-спектрофотометрия позволяет получить значения крайних прототропных форм без использования концентрированных растворов сильных кислот и сильных оснований. Это расширяет возможности спектрофотометрического метода и может быть полезно, когда полный перевод вещества в одну из прототропных форм в неводном растворителе невозможен. Новые ис-

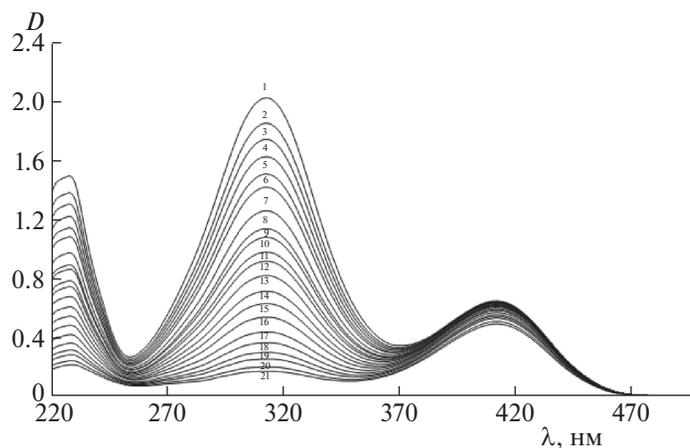


Рис. 1. Спектры поглощения 4-нитрофенола при различных концентрациях с добавлением NaOH ($C_b = 2.0 \times 10^{-4}$ моль/л) в изопропиловом спирте; C_1 (моль/л): 1 – 2.0×10^{-3} , 2 – 1.9×10^{-3} , 3 – 1.8×10^{-3} , 4 – 1.7×10^{-3} , 5 – 1.6×10^{-3} , 6 – 1.5×10^{-3} , 7 – 1.4×10^{-3} , 8 – 1.3×10^{-3} , 9 – 1.2×10^{-3} , 10 – 1.1×10^{-3} , 11 – 1.0×10^{-3} , 12 – 9.5×10^{-4} , 13 – 8.5×10^{-4} , 14 – 7.7×10^{-4} , 15 – 6.9×10^{-4} , 16 – 5.9×10^{-4} , 17 – 5.3×10^{-4} , 18 – 4.6×10^{-4} , 19 – 4.2×10^{-4} , 20 – 3.6×10^{-4} , 21 – 3.3×10^{-4} .

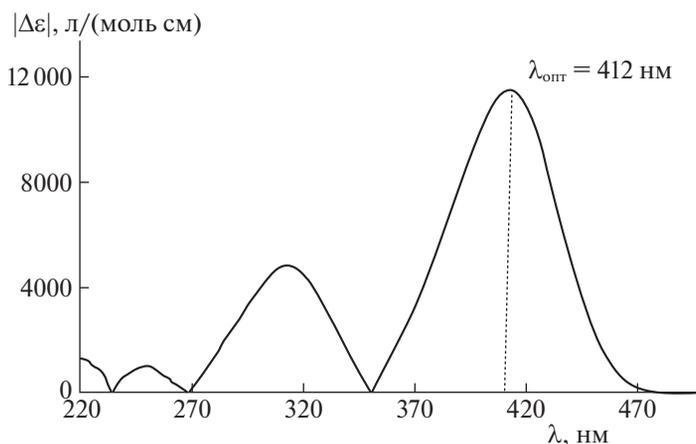


Рис. 2. Выбор оптимальной длины волны $\lambda_{\text{опт}}$ по разности молярных коэффициентов поглощения 4-нитрофенола при концентрациях $C_{\text{max}} = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л и $C_{\text{min}} = 3.3 \times 10^{-4}$ моль/л с добавлением NaOH ($C_b = 2.0 \times 10^{-4}$ моль/л) в изопропиловом спирте.

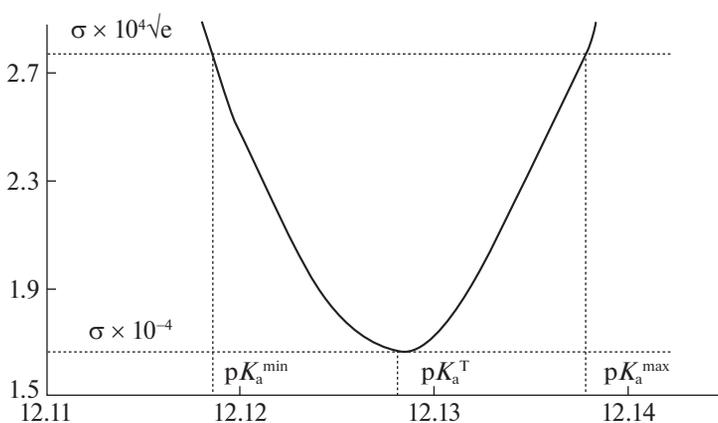


Рис. 3. Определение погрешности термодинамической константы диссоциации для 4-нитрофенола в изопропиловом спирте ($pK_a^T = 12.13 \pm 0.01$).

Таблица 1. Термодинамические константы диссоциации кислот pK_a^T в изопропиловом спирте, полученные методом концентрационной УФ/вид спектроскопии в сравнении с литературными данными (ϵ_i , л/(моль см))

Кислота	pK_a (лит.)	pK_a^T	λ , нм	N	C_i , моль/л	C_b , моль/л	pK_i	pK_S	ϵ_{AH}	ϵ_{A^-}	ϵ_{NaA}
Пикриновая кислота	3.74 [10] 4.02 [11] 4.08 [12]	3.30 ± 0.01	362	15	1.5×10^{-3} – 4.3×10^{-4}	4.6×10^{-4}	15.01	1.67	354	18309	17526
Бензойная кислота	10.2 [13] 11.75 [14]	10.53 ± 0.05	280	16	3.2×10^{-3} – 2.3×10^{-4}	5.6×10^{-4}	15.12	6.92	705	121	124
3,5-Динитробензойная кислота	8.31 [10]	9.03 ± 0.05	250	23	1.2×10^{-3} – 2.1×10^{-4}	2.3×10^{-4}	10.26	7.25	10696	16884	19756
4-Нитробензойная кислота	9.6 [10]	10.62 ± 0.04	285	30	1.6×10^{-3} – 1.2×10^{-4}	3.7×10^{-5}	13.82	6.66	3877	30429	17876
Фенол	15.41 calc [15]	15.83 ± 0.07	241	20	5.5×10^{-3} – 1.6×10^{-4}	8.2×10^{-4}	15.91	7.81	100	24987	10294
4-Нитрофенол	11.19 [10] 12.45 [11]	12.13 ± 0.01	412	21	2.0×10^{-3} – 3.3×10^{-4}	2.0×10^{-4}	13.27	7.87	78	19071	3427
3-Нитрофенол	12.65 [10] 13.92 [14]	11.81 ± 0.08	298	12	1.4×10^{-3} – 2.3×10^{-4}	2.7×10^{-4}	15.56	7.19	1561	13608	2634

следования показали, что возможности использования концентрационной УФ/вид-спектроскопии еще далеко не исчерпаны и требуют дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 12. P. 2366. <https://doi.org/10.1134/S0036024417110139>
2. *Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E.* // Ibid. 2018. V. 92. № 5. P. 922. <https://doi.org/10.1134/S0036024418050229>
3. *Skripnikova T.A., Lysova S.S., Zevatskii Yu.E.* // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. № 8. P. 2400. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00308>
4. *Skripnikova T.A., Lysova S.S., Zevatskii Yu.E. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1154. № 15. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.004>
5. *Barbosa J., Bosch E., Suarez F.* // Analyst. 1985. V. 110. P. 1473. <https://doi.org/10.1039/AN9851001473>
6. *Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.
7. *Frans S.D., Harris J.M.* // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 13. P. 2680. <https://doi.org/10.1021/ac00290a055>
8. *Selitrenikov A.V., Zevatskii Yu.E.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1134/S1070363215010028>
9. <http://old.exponenta.ru/soft/Mathcad/Mathcad.asp>
10. *Chantooni M.K., Kolthoff I.M.* // Anal. Chem. 1979. V. 51. № 1. P. 133. <https://doi.org/10.1021/ac50037a039>
11. *Barbosa J., Bosch C.M., Sanz-Nebot V.* // Microchimica Acta. 1992. V. 106. P. 327. <https://doi.org/10.1007/BF01242105>
12. *Rosés M., Rived F., Bosch E.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 1723. <https://doi.org/10.1039/FT9938901723>
13. *Mollin J., Pavelek Z., Navratilova J., Recmanova A.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1985. V. 50. P. 2670. <https://doi.org/10.1135/cccc19852670>
14. *Bosch E., Rafols C., Roses M.* // Anal. Chimica Acta. 1995. V. 302. № 1. P. 109. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00435-O](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00435-O)
15. *Penhoat M.* // Tetrahedron Letters. 2013. V. 54. P. 2571. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.02.110>

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ L-ГЛУТАДИОНА
И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2021 г. А. И. Лыткин^а, В. В. Черников^а, О. Н. Крутова^{а,*}, А. А. Голубев^а, Р. А. Романов^а^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020 г.

После доработки 19.01.2021 г.

Принята к публикации 20.01.2021 г.

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

Ключевые слова: L-глутатион, трипептиды, калориметрия, энтальпия, растворы

DOI: 10.31857/S0044453721090156

Пептид L-глутатион состоит из остатков трех аминокислот: глутаминовой кислоты, цистеина и глицина, связанных пептидными связями. Его структурная особенность заключается в том, что в образовании пептидной связи между остатками глутамата и цистеина принимает участие карбоксильная группа глутамата в γ -положении. Физико-химическое изучение растворов пептидов весьма актуально. Пептиды обладают уникальными свойствами, и все биологические процессы осуществляются при непосредственном участии белков. Они служат регуляторами генетической функции нуклеиновых кислот, в качестве ферментов участвуют во всех стадиях биосинтеза полипептидов, полинуклеотидов, принимают активное участие во многих процессах жизнедеятельности.

В литературе имеются надежные данные по константам ионизации пептида [1–5]. Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы раствора, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для того, чтобы можно было сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации пептида, полученные разными авторами, мы пересчитали величины pK_1 и pK_2 , pK_3 , pK_4 на нулевую ионную силу. Пересчет констант диссоциации L-глутатиона на нулевую ионную силу выполняли по уравнению Дэвис [6] (для $I < 0.5$):

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

и по уравнению (для $I > 0.5$):

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

где pK^c и pK^o – отрицательные логарифмы концентрации и термодинамической констант диссоциации; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; A – постоянная предельного закона Дебая, равная 0.5107 при 25°C; δ – эмпирический коэффициент; I – ионная сила раствора (моль/л). Термодинамические константы ступенчатой диссоциации кислоты определяли также графическим методом [7]:

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

После обработки литературных значений констант ступенчатой диссоциации в качестве наиболее вероятных величин термодинамических констант диссоциации можно принять при 298.15 К: $pK_1^o = 2.05 \pm 0.03$, $pK_2^o = 3.49 \pm 0.03$ и $pK_3^o = 8.65 \pm 0.05$, $pK_4^o = 9.60 \pm 0.05$.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования глутатиона и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения пептида в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат L-глутатиона ($C_{10}H_{17}O_6N_3S$) марки "SIGMA-ALDRICH", содержание основного компонента >98% (по массе) без дополнительной очистки. Перед использованием кристаллический пептид высушивали при 353 К до постоянной массы. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактивов марки "х.ч." по обычной методике [8]. Работу калориметрической установки [9] проверяли по общепринятому калориметрическому стандарту – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат KCl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки "х.ч." из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения KCl(кр.) в воде $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [10] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU с учетом одновременного протекания нескольких процессов кислотно-основного взаимодействия и диссоциации воды [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения пептида в воде можно представить схемой:



Стандартные энтальпии образования раствора глутатиона при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(H_3L^\pm, \text{р-р}, nH_2O, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^0(H_3L^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \Delta_{sol} H(H_3L^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ К}), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\Delta_f H^0(H_3L^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ К})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического глутатиона; $\Delta_{sol} H(H_3L^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ К})$ – теплота растворения пептида в воде (табл. 1). Значение стандартной энтальпии образования глутатиона в кристаллическом состоянии составило $\Delta_f H^0 = -1399.5 \pm 2.1$ кДж/моль. Она рассчитана по аддитивно-групповому методу [12, 13], основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, кото-

рая учитывает влияние первичного окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

$$\Delta_{c(f)} H_{(тв)}^0 = \sum_i^n A_i \Delta_{c(f)} H_i^0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (6)$$

где $\Delta_{c(f)} H_{(тв)}^0$ – энергетический вклад в энтальпию сгорания (образования) определенной атомной группы, A_i – число таких атомных групп в молекуле, n – число типов атомных групп в молекуле. Исходные данные для расчета $\Delta_f H^0 = -1399.5 \pm 2.1$ кДж/моль исследуемого соединения приведены в табл. 2.

Стандартные энтальпии образования недиссоциированных молекул глутатиона в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечном разведении находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(H_3L^\pm, \text{р-р}, nH_2O, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ К}) = \\ \Delta_f H^0(H_3L^\pm, \text{р-р}, nH_2O, 298.15 \text{ К}) + \\ + \alpha(H_3L^\pm) \Delta_{ass} H^0(H_4L^+) + \alpha(H_4L^+) ((\Delta_{ass} H^0(H_4L^+) + \\ + \Delta_{ass} H^0(H_3L^\pm)) + \alpha(H_3L^\pm) ((\Delta_{ass} H^0(H_4L^+) + \\ + \Delta_{ass} H^0(H_3L^\pm) + \Delta_{ass} H^0(H_2L)) + \\ + \alpha(H_2L) ((\Delta_{ass} H^0(H_4L^+) + \\ + \Delta_{ass} H^0(H_3L^\pm) + \Delta_{ass} H^0(H_2L) + \Delta_{ass} H^0(HL^{2-})) + \\ + \alpha(HL^{2-}) ((\Delta_{ass} H^0(H_4L^+) + \Delta_{ass} H^0(H_3L^\pm) + \\ + \Delta_{ass} H^0(H_2L) + \Delta_{ass} H^0(HL^{2-}) + \Delta_{ass} H^0(L^{3-})), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\alpha(H_4L^+)$, $\alpha(H_3L^\pm)$, $\alpha(H_2L)$, $\alpha(HL^{2-})$, $\alpha(L^{3-})$ – доли соответствующих частиц; $\Delta_{ass} H^0(1)$, $\Delta_{ass} H^0(2)$, $\Delta_{ass} H^0(3)$, $\Delta_{ass} H^0(4)$ – изменение энтальпии в процессах последовательного протонирования L^{3-} . Эти значения определены нами ранее. Расчет равновесий показывает, что вкладом шестого члена правой части уравнения можно пренебречь, сумма второго, третьего, четвертого и пятого членов не превышает 0.4 кДж/моль. Равновесный состав системы рассчитывали с использованием программы RRSU.

В результате обработки полученных данных найдена величина:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(H_3L^\pm, \text{р-р}, H_2O, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = -1420.2 \pm 2.1 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Таблица 1. Энтальпии растворения глутатиона в воде при 298.15 К

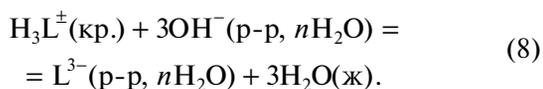
Навеска пептида, г	$m \times 10^3$, моль $H_3L^\pm/1000$ кг H_2O	Разведение, моль $H_2O/моль H_3L^\pm$	$-\Delta_{sol}H$, кДж/моль	$-\Delta_f H^0(H_3L^\pm, p-p, nH_2O, гип., недисс., 298.15 K)$, кДж/моль
0.0073	0.5516	98317	$20.85 \pm 0.25^*$	1419.9
0.0092	0.6981	77697	20.86	1419.9
0.0098	0.7463	72669	21.03	1420.1
0.0112	0.8451	64170	21.25	1420.3
0.0136	1.0264	52845	21.44	1420.5
0.0226	1.7057	31801	21.52	1420.6
0.0232	1.7506	30978	21.49	1420.6
0.0351	2.6486	20475	21.51	1420.6
0.0463	3.4938	15522	21.64	1420.7
0.0512	3.8636	14037	21.71	1420.8
0.0679	5.1238	10584	21.79	1420.9
0.0863	6.5122	8327	21.84	1420.9
0.0985	7.4329	7296	21.88	1420.9
0.0112	8.3914	6463	21.99	1421.1
0.1156	8.7233	6217	22.06	1421.1
0.1269	9.5761	5663	22.11	1421.2

* Погрешность в тепловых эффектах растворения пептида в воде.

Стандартные энтальпии образования частиц в водном растворе определяли, используя данные по стандартным энтальпиям образования пептида в гипотетическом недиссоциированном состоянии и значениям ступенчатых энтальпий диссоциации глутатиона.

Для независимого определения стандартной энтальпии образования частицы L^{3-} и других продуктов диссоциации пептида в водном растворе использовали вторую методику. С этой целью проведена серия опытов по определению энтальпий растворения глутатиона в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 3 (табл. 3).

Процесс растворения кислоты в растворе КОН можно представить схемой:



Надежность такой схемы растворения подтверждается диаграммой равновесий в водном растворе пептида. Расчет показал, что полнота протекания реакции (8) составляла не менее 99.9% для всех калориметрических опытов. Поскольку в реакции (8) разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения кислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [7]:

$$\Delta_r H_{(8)} = \Delta_r H_{(8)}^0 + iI, \quad (9)$$

где $\Delta_r H_{(8)}$ и $\Delta_r H_{(8)}^0$ – тепловые эффекты процесса (8) при конечном и нулевом значениях ионной силы; i – эмпирический коэффициент; I – ионная сила раствора. Используя полученные величины $\Delta_r H^0(8)$ и значения $\Delta_f H^0(OH^-, p-p, H_2O, 298.15 K)$, $\Delta_f H^0(H_2O, ж, 298.15 K)$, рекомендован-

Таблица 2. Отдельные энергетические вклады в энтальпии образования глутатиона [12, 13]

Группа	n	$-\Delta_f H_i^0$, Дж/моль
(C)–NH ₂	1	50.8 ± 21.2
(N)(C) ₂ –CH	2	21.6 ± 20.4
(C)–S–(H)	1	5.8*
(C)(N)–C=O	2	182.3 ± 20.6
(C) ₂ –NH	2	-28.9 ± 38.1
C–COOH	2	435.3 ± 4.3
(N)(C)–CH ₂	1	42.6 ± 1.8
(C) ₂ –CH ₂	2	27.8 ± 1.8
CH ₂ –(C)–(S)	1	24.1*

Обозначения: n – число типов атомных групп в молекуле. * – величины представлены в работе [13] без погрешности.

Таблица 3. Энтальпии растворения глутатиона в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15$ К

Масса навески, г	$c_{\text{КОН}}^0$, моль/л	$\Delta_{\text{sol}}H$, кДж/моль
0.02120	0.004586	80.73 ± 0.27
0.02125		81.25 ± 0.25
0.02120		80.68 ± 0.28
0.04260	0.009172	83.65 ± 0.25
0.04218		83.62 ± 0.26
0.04295		83.54 ± 0.25
0.05995	0.01376	86.78 ± 0.25
0.05995		86.76 ± 0.27
0.05910		86.71 ± 0.26

ные в справочнике [14], рассчитали стандартную энтальпию образования депротонированного аниона пептида:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{L}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^0(\text{H}_3\text{L}^{\pm}, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + 3\Delta_f H^0(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_f H_{(5)}^0 - \\ - 3\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -1399.5 + \\ + 3(-230.04) + (-78.06) + 3 \times 285.83 = \\ = -1310.19 \pm 2.1 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (10)$$

Стандартные энтальпии образования частиц H_4L^+ , H_3L^{\pm} , H_2L , HL^{2-} в состоянии: гип. недисс. находили по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{H}_4\text{L}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^0(\text{H}_3\text{L}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_4\text{L}^+, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1418.8 \pm 2.1 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{H}_3\text{L}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_3\text{L}^{\pm}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1420.3 \pm 2.1 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^0(\text{HL}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{H}_2\text{L}^{2-}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1422.9 \pm 2.1 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(\text{HL}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^0(\text{L}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^0(\text{HL}^{2-}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1383.6 \pm 2.1 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (14)$$

Основная цель получения термохимических данных — использование их в расчетах, необходимых для решения многих вопросов прикладной и теоретической химии. Основным экспериментальным методом термохимии остается калориметрия. Значения стандартных энтальпий образования глутатиона и продуктов его диссоциации в водном растворе служат ключевыми величинами в термохимии трипептида, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах, содержащих это соединение.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть) проект № FZZW-2020-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcia-Ruiz C., Fernández-Checa J.C. // J. Gastroenterol. Hepatol. 2007. V. 22. P. 38.
2. Biswas S.K., Rahman I. // Mol. Aspects Med. 2009. V. 30 (1–2). P. 60.
3. Carretero J., Obrador E., Anasagasti M.J. et al. // Clin. Exp. Metastasis. 1999. V. 17. P. 567.
4. De Leve L., Kaplowitz N. // Sem Liver Dis. 1990. V. 10. P. 251.
5. De Leve L., Kaplowitz N. // Pharmacol. Ther. 1991. V. 52. P. 287.
6. Davies C. // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
9. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N. Skvortsov I.A. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. V. 130 (1), P. 457.
10. Archer D.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1.
11. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. 219 с.
12. Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
13. Гимадеев А.А., Сагадеев Е.В., Барабанов В.П. // Вестн. Казанск. технологич. ун-та. 2009. № 2. С. 7.
14. Термические константы веществ / Спр. под ред. В.П. Глушко Вып. III. М.: ВИНТИ, 1965–1971.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 547.458.88

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯБЛОЧНОГО ПЕКТИНА
С L-ФЕНИЛАЛАНИНОМ И L-ГИСТИДИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Р. Х. Мударисова^{a,*}, О. С. Куковинец^b, С. В. Колесов^a, И. В. Новоселов^c

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

^b Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

^c Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

*e-mail: mudarisova@anrb.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 15.01.2021 г.

Принята к публикации 16.01.2021 г.

Спектрально изучено комплексообразование яблочного пектина с L-фенилаланином и L-гистидином в водных растворах. Определены стехиометрические составы комплексов и константы устойчивости. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики (ΔH° , ΔG° , ΔS°) комплексообразования.

Ключевые слова: полисахариды, пектин, аминокислоты, константы устойчивости, комплексообразование, термодинамические параметры

DOI: 10.31857/S004445372109017X

Пектины (ПК) обладают разнообразной биологической активностью и широко используются для создания новых высокоэффективных препаратов, обладающих низкой токсичностью, иммуномодулирующим, антибактериальным, гепатопротекторным действием [1–7]. Изучение взаимодействия ПК с биологически активными соединениями, в частности, аминокислотами (АК) важно для моделирования многих биохимических процессов, а также для синтеза новых multifunctional биоматериалов. Одним из методов получения подобных материалов является комплексообразование макромолекул полисахаридов с амфифильными соединениями различной природы [8–12]. Известно, что АК широко востребованы в пищевых и фармацевтических производствах в качестве добавок, активных компонентов лекарственных препаратов нового поколения [13–18]. Среди незаменимых АК можно выделить аминокислоты с ароматическим и имидазольным радикалами (фенилаланин, гистидин), которые играют значительную роль в химических и биохимических процессах. Так, фенилаланин (Phe) является кодируемой АК, одной из восьми незаменимых для человека, которые не могут синтезироваться его организмом из других соединений. Phe принимает участие в процессах формирования и стабилизации пространственной трехмерной структуры белков, которая необходима для их корректной работы в организме [19, 20]. Гистидин (His) входит в состав активных

центров многих ферментов и является предшественником биогенного амина – гистамина [13, 21]. Это одна из важнейших аминокислот, которая способствует росту и восстановлению тканей, а также в большом количестве содержится в гемоглобине.

Однако ароматические и гетероциклические АК в составе фармацевтических композиций химически неустойчивы и разрушаются под действием света и влаги, а также сильно агрегируют [19, 20]. В последнее время для стабилизации и предотвращения агрегирования АК предлагается использовать биополимеры [22–24], комплексообразование с которыми может повысить стабильность и биологическую активность полученных продуктов.

Целью данной работы является изучение взаимодействия яблочного пектина с L-фенилаланином и L-гистидином и получение на их основе новых комплексных соединений, обладающих физиологической активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали ПК товарной марки Unipectine XPP 240 с молекулярной массой 26000 Да и степенью этерифицирования 66%. Phe, His марки “х.ч.” использовали без дополнительной очистки и высушивали в вакуумном шкафу перед взятием навесок до постоянной массы при 343 К. Спектры ЯМР ^{13}C растворов образцов

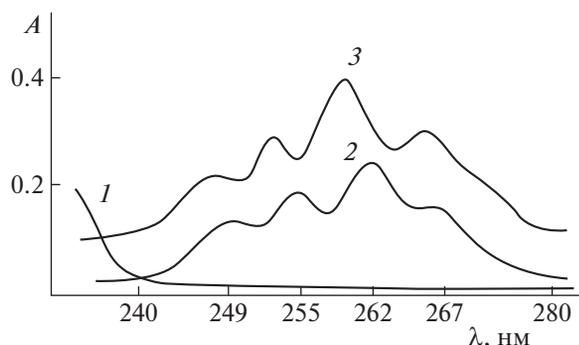


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водных растворов ПК (1), Phe (2), смеси ПК и Phe (3); $C_{\text{ПК}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{Phe}} = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л, pH 7.0, $l = 1.0$ см, $T = 298$ К.

в D_2O регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 MHz. ИК-спектры образцов записывали на спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 ($700\text{--}3600$ cm^{-1} , вазелиновое масло). Величину удельного вращения измеряли на поляриметре “Perkin-Elmer” (модель 141). УФ-спектры водных растворов соединений снимали в кварцевых кюветах толщиной 1 см на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M-40. Кислотность растворов контролировали на pH-метре “АНИОН 4100”. Необходимую кислотность раствора создавали растворами HCl и NaOH.

Состав образующихся соединений при взаимодействии ПК с АК определяли спектрофотометрическими методами изомолярных серий и мольных отношений при pH 7.0 [25]. Суммарная концентрация полисахарида и аминокислоты в изомолярной серии составляла 1×10^{-4} моль/л. Молярные отношения [ПК] : [АК] варьировали от 50 : 1 до 1 : 20. В сериях растворов с постоянной концентрацией АК, равной 1×10^{-4} моль/л, концентрацию ПК изменяли от 1×10^{-5} до 1×10^{-3} моль/л. Ионную силу поддерживали постоянной, равной 0.1 моль/л (NaCl, “х.ч.”).

По методу мольных отношений [25] спектральные изменения для раствора ПК + АК описываются уравнением:

$$[\text{АК}]_0 / (A - A_0) = 1/(\epsilon - \epsilon_0) + 1/((\epsilon - \epsilon_0)\beta_k[\text{ПК}]),$$

где A и A_0 – оптические плотности растворов в присутствии и отсутствии ПК, $[\text{АК}]_0$ – начальная концентрация соответствующей аминокислоты, ϵ и ϵ_0 – молярные экстинкции соответствующего состава, β_k – константа устойчивости, [ПК] – концентрация пектина.

Из графика зависимости $[\text{АК}]_0 / (A - A_0)$ от $1/[\text{ПК}]$ по тангенсу угла наклона находили константу устойчивости комплексов.

Тепловые эффекты реакции образования комплексов были вычислены по уравнению Вант-Гоффа в интегральной форме [25]:

$$\Delta H^0 = 4.575(\lg \beta_k^2 / \beta_k^1) / (1/T_1 - 1/T_2).$$

Изменение энтропии вычислено по формуле:

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T,$$

$$\Delta G = -RT \ln \beta_k,$$

где ΔH – тепловой эффект реакции, ΔS – энтропия реакции, ΔG – изменение свободной энергии, T – средняя температура, β_k – константа устойчивости.

Общая методика получения комплекса ПК-АК: ПК в количестве 5.5 осново-ммоль растворяли в 20 мл воды. АК в количестве 5.5 ммоль растворяли в 20 мл воды и доводили pH до 7.0. К раствору ПК при интенсивном перемешивании прикапывали раствор АК при комнатной температуре. Реакцию проводили в течение 3 ч. По окончании реакции продукт выделяли осаждением этиловым спиртом, переосаждали снова из воды в спирт, осадок отделяли и промывали 3 раза спиртом, затем диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Полученные комплексы анализировали на содержание углерода, водорода и азота на анализаторе марки EUKO EA-3000.

ПК–Phe. Выход 83.4%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3050–2400 $\nu(\text{OH})$, 3390, 3337 $\nu(\text{N-H})$, 3049–3028 $\nu(\text{CH-Ar})$, 1605 $\nu(\text{N-H})$, 1582 $\nu(\text{C=O в COO}^-)$, 1144–1019 $\nu(\text{C-O, C-C})$. УФ-спектр, λ_{max} , нм: 249, 254, 260, 266. Найдено, %: С 52.13; Н 5.81; N 5.01. Вычислено, %: С 53.45; Н 5.75; N 4.02. α_D^{20} , (H_2O): +144.

ПК–His. Выход 85.6%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3127–3560 $\nu(\text{OH})$, 1635 $\nu(\text{C=O в COO}^-)$, 1148–1018 $\nu(\text{C-O, C-C})$, 1593–1568 $\nu(\text{N=H})$, 1085 $\nu(\text{N-H})$. УФ-спектр, λ_{max} , нм: 206. Найдено, %: С 42.83; Н 5.23; N 11.25. Вычислено, %: С 44.38; Н 5.33; N 11.40. α_D^{20} , (H_2O): +99.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие ПК с АК изучалось методами УФ-, ИК- ^{13}C ЯМР-спектроскопии, поляриметрии и элементного анализа. Были исследованы спектры поглощения АК и смесей АК с ПК в водных растворах при изменении pH среды. УФ-спектр поглощения молекулы Phe характеризуется серией пиков в виде зубцов, где основной максимум приходится на длину волны 262 нм, а остальные полосы поглощения (ПП) с разной степенью разрешения имеют следующие максимумы 249, 255 и 267 нм (рис. 1). Добавление увеличивающихся количеств ПК к раствору Phe приводит к смещению максимума ПП (262 нм) на

Таблица 1. Термодинамические характеристики и константы устойчивости комплексов

Образец	T, K	$\beta_k \times 10^{-3},$ Л моль $^{-1}$	$\Delta H^\circ,$ кДж/моль	$\Delta S^\circ,$ Дж/(моль К)	$\Delta G^\circ,$ кДж/моль
ПК–Phe	273	0.6 ± 0.1	-25.7 ± 2.0	-41.6 ± 2.0	-13.5 ± 1.0
	297	0.2 ± 0.1			
	313	0.1 ± 0.1			
ПК–His	273	13.3 ± 2.0	-13.7 ± 1.0	30.6 ± 1.5	-22.7 ± 1.0
	297	11.0 ± 1.5			
	313	6.9 ± 1.5			

2 нм в коротковолновую область спектра и значительному увеличению ее интенсивности (рис. 1). Необходимо отметить, что характер спектральных изменений слабо зависит от pH: небольшие изменения происходят при проведении реакции в нейтральной и слабощелочной среде (рис. 2).

В УФ-спектре His наблюдается одна интенсивная ПП при 211 нм, которая относится к $n\text{-}\pi$ -переходу шестиэлектронной системы ядра [26]. УФ-спектр водных растворов смеси ПК–His в кислой среде (pH 1.0–3.0) практически идентичен спектру His в этих же условиях с незначительным гипсохромным сдвигом полосы поглощения (1 нм), что говорит о слабом взаимодействии при данных значениях pH (рис. 2). Спектральные изменения в растворах наблюдаются, начиная с pH > 4.0, и сопровождаются гиперхромным эффектом и сдвигом полосы поглощения смеси ПК–His в коротковолновую область спектра на 5 нм (рис. 3). Данные изменения в спектрах систем ПК–Phe и ПК–His, согласно [27], могут быть объяснены образованием комплексных соединений.

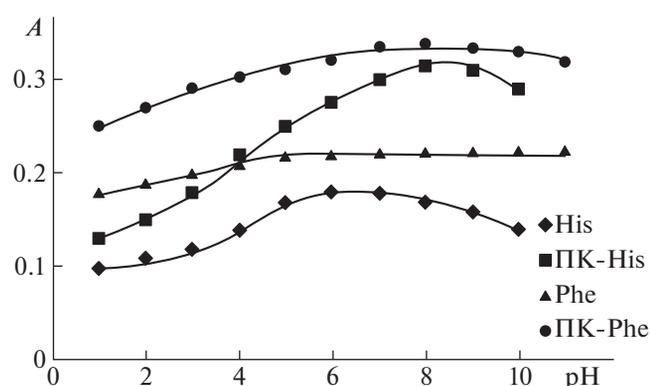


Рис. 2. Зависимости оптической плотности соединений от pH водных растворов Phe, His, ПК–Phe, ПК–His; $C_{\text{Phe}} = 2 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{His}} = 2.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПК–Phe}} = 2 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{ПК–His}} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л 298 К, $l = 1$ см, λ (ПК–His) = 206 нм; λ (ПК–Phe) = 260 нм.

Состав и константу устойчивости образующихся комплексов определяли методами изомольярных серий и мольных отношений при pH 7.0 (табл. 1). Согласно полученным обоими методами результатам, ПК образует с АК комплексы состава 1 : 1. Из табл. 1 видно, что устойчивость комплексов прежде всего зависит от строения АК и температуры процесса. Очевидно, присутствие различных по своему характеру функциональных групп в боковой цепи аминокислот обуславливает изменение эффективного заряда на атоме азота амино-группы, что приводит к перераспределению электронной плотности на данном атоме и отражается на устойчивости образующихся комплексов. Так, для системы ПК–Phe значения величин констант устойчивости, полученные для различных температур, имеют одинаковый порядок и невелики. Тогда как комплекс ПК–His оказался примерно в 20–50 раз более устойчивым, чем ПК–Phe, что обусловлено строением молекулы гистидина, в состав которой входит имидазольное кольцо, в котором атомы азота отличаются электронным окружением. Это влияет на их участие в процессе комплексообразования и может приводить к дополнительной стабилизации комплексного соединения.

Данные ИК-спектров подтверждают это предположение. В ИК-спектре ПК–His по сравнению

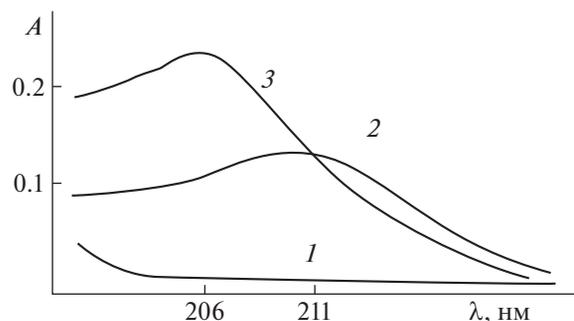
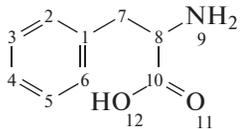
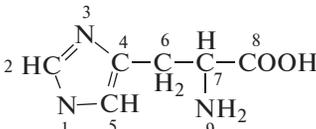


Рис. 3. Электронные спектры поглощения водных растворов ПК (1), His (2), смеси ПК и His (3); $C_{\text{ПК}} = 2.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{His}} = 2.0 \times 10^{-5}$ моль/л, pH 7.0, $l = 1.0$ см, $T = 298$ К.

Таблица 2. Значения химических сдвигов ^{13}C CH_n -групп индивидуальных веществ и их комплексов

№ С	Phe	Комплекс ПК–Phe	$\Delta\delta$, м.д.	His	Комплекс ПК– His	$\Delta\delta$, м.д.	
							
C ¹	138.11	135.09	-0.02	—	—	—	
C ²	129.37	129.37	0	136.17	136.29	0.12	
C ³	129.11	129.12	0.01	—	—	—	
C ⁴	127.69	127.70	0.01	117.06	117.02	0.04	
C ⁵	129.11	129.12	0.01	132.55	132.50	0.05	
C ⁶	129.37	129.37	0	29.25	28.94	0.31	
C ⁷	36.35	36.33	-0.02	55.14	55.05	0.09	
C ⁸	56.04	55.99	-0.05	176.30	175.57	0.27	
C ¹⁰	173.89	173.84	-0.03	—	—	—	

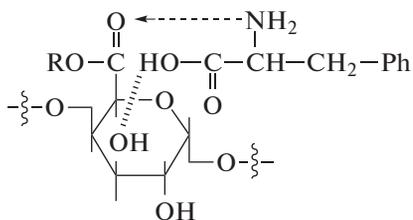
со спектрами нативного пектина и His наблюдаются следующие изменения: резко уменьшается интенсивность ПП в области 3150–3560 cm^{-1} , характерных для ПП $\nu(\text{O}-\text{H})$ и при 1741 cm^{-1} для ПП $\nu(\text{C}=\text{O})$ пектина. Кроме того, исчезают $\nu(\text{N}-\text{H})$ -связи в области 3125–3004 cm^{-1} , уменьшается интенсивность ПП $\delta(\text{N}-\text{H})$ при 1087 cm^{-1} , тогда как интенсивность и положение ПП $\nu(\text{COO}^-)$ His при 1635 cm^{-1} практически не изменяется. По данным ИК-спектров, в первую очередь, можно предположить, что в координации с полисахаридом участвует азот в положении 3 гетероциклического кольца, о чем свидетельствуют наблюдаемые максимальные изменения в области деформационных колебаний $\text{N}=\text{CH}$ -фрагмента (1572 cm^{-1}) кольца His, ПП которого сдвигается до 1593 cm^{-1} . Нельзя исключить и дополнительное связывание кислородсодержащих групп ПК с амино-функцией His, что подтверждается сглаживанием полос поглощения $^+\text{NH}_3$ -группы аминокислоты в области 2300–2800 cm^{-1} .

В спектре комплекса ПК–Phe ПП $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1741 cm^{-1} пектина уменьшается, также уменьшается интенсивность и происходит низкочастотный сдвиг ПП $\nu(-\text{OH})$ в области 3050–2400 cm^{-1} и высокочастотный сдвиг $\nu(-\text{C}-\text{O}-\text{C})$ пиранозного кольца в области 1019–1144 cm^{-1} . Подтверждением участия амино-функции Phe в комплексообразовании является изменение характера ИК-спектра в области 2400–3600 cm^{-1} . Исчезают характерные ПП $\nu(^+\text{NH}_3)$, появляется ПП $\nu(\text{N}-\text{H})$ при 3337 cm^{-1} , а ПП $\nu(\text{N}-\text{H})$ при 1626 cm^{-1} сдвигается до 1605 cm^{-1} .

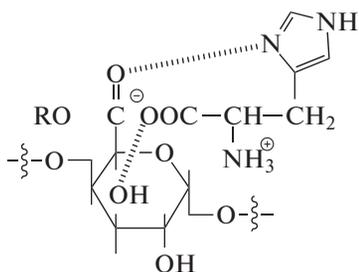
Таким образом, в системах ПК–АК имеет место взаимодействие достаточно сложного харак-

тера, учитывая возможность образования различных типов координационных связей у компонентов. Очевидно, формирование комплексов ПК–АК протекает через координацию одной молекулы аминокислоты и одного углеводного звена полисахарида с образованием между ними межмолекулярных связей с участием кислородсодержащих функциональных групп основной цепи пектина и азотсодержащих групп АК.

Спектры ЯМР ^{13}C также подтверждают координацию карбонильных групп пектина с азотсодержащими группами АК (табл. 2). Так, при взаимодействии ПК с Phe в спектре ^{13}C ЯМР наблюдается незначительный сдвиг сигналов всех атомов углеродов ароматического кольца на 0.01–0.03 м.д. Наиболее значительное смещение на 0.05 м.д. можно отметить для атома углерода C8 непосредственно связанного с амино-функцией Phe. Из совокупности спектральных данных следует, что ароматическое кольцо Phe не принимает непосредственного участия в комплексообразовании, но изменяется характер ауксохрома у Ar, приводя к существенному гиперхромному эффекту при незначительном гипсохромном сдвиге в электронных спектрах ПК–Phe. Изоэлектрическая точка (pI) Phe равна 5.5, вследствие этого в кислой и слабокислой среде атом азота находится в кватернизированной форме, что снижает его способность к комплексообразованию. В условиях эксперимента при pH 7.0 количество свободной NH_2 -группы увеличивается и за счет нее образуется малоустойчивый комплекс, структуру которого можно представить следующей схемой:



Как видно из приведенных в табл. 2 данных хим. сдвиги всех ядер ^{13}C His смещаются в сторону высокого поля. Изменения хим. сдвигов для C2 и C5 гетероцикла His ($\Delta\delta = 0.12, 0.05$ м.д. соответственно) говорят о координации за счет азота в третьем положении гетероцикла с карбонильной группой полисахарида. Изменения хим. сдвига для C8 на 0.27 м.д. в сильное поле свидетельствуют о возможной координации COO^- -группы His, потому что при рI His 7.58, аминокислота существует в виде цвиттер-иона и карбокси-анион вносит вклад в устойчивость комплекса за счет слабого электростатического взаимодействия с гидроксильными группами ПК, как показано на схеме:



По уравнению Вант-Гоффа определены термодинамические параметры процесса комплексообразования. Знак и величина термодинамических параметров, связанных с различными индивидуальными видами взаимодействий в процессах ассоциации с биополимерами, были охарактеризованы в работе [28]. Положительное значение ΔS часто считается свидетельством гидрофобного взаимодействия. Взаимодействие через водородные связи между молекулами характеризуется отрицательными значениями ΔS и ΔH , а электростатическое взаимодействие — положительным значением ΔS . Так, комплексообразование Phe с ПК характеризуется отрицательными значениями изменения энтальпии и энтропии, что может быть связано с ограничениями свободы колебательных и вращательных движений молекулы АК при ее взаимодействии с полисахаридом. Вероятно, в связывании ПК с Phe основную роль играют ван-дер-ваальсовы взаимодействия и водородные связи, причем это связывание контролируется энтальпийной составляющей. Отрицательные значения изменения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольной реакции комплексообразования между Phe и ПК. Процессы комплексообразования ПК с His характеризуются отрицательными значениями энтальпии и положительными значениями энтропии, т.е. связывание пектина с аминокислотой является энтальпийно-энтропийно благоприятным ($\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$) (табл. 1). Видимо, в случае комплексообразования ПК с His основной вклад вносят не только электростатические силы и водородные связи, но и гидрофобные взаимодействия.

Синтезированные соединения были выделены путем осаждения спиртом из водного раствора, очищены и исследованы спектральными методами. Все полученные комплексные соединения хорошо растворимы в воде и практически нерастворимы в спирте, ацетоне, эфире. Об изменении качественного состава продуктов комплексообразования также свидетельствует изменение величины удельного угла вращения полученных полимерных комплексов. Продукты взаимодействия ПК с АК имеют удельные углы вращения, существенно отличающиеся от α_D^{20} исходного полисахарида.

Таким образом, спектральными методами показано образование межмолекулярных комплексов яблочного пектина с аминокислотами — L-фенилаланином и L-гистидином за счет взаимодействия гидроксильных и карбонильных групп полисахарида с аминами АК и дополнительной стабилизации посредством слабых водородных связей. Показано, что образование молекулярных комплексов состава 1 : 1 для системы ПК—Phe контролируется только энтальпийной составляющей ($\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$), а связывание ПК с His энтальпийно-энтропийно благоприятно ($\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$). Полученные результаты подтверждают образование “мягких” комплексов, что принципиально важно при создании лекарственных полимерсодержащих препаратов с быстрым высвобождением действующего компонента из комплексного соединения. Пектины, модифицированные Phe и His могут быть предложены в качестве лекарственных средств пролонгированного действия и активных пищевых добавок.

Статья подготовлена в рамках выполнения программы ФНИ государственных академий на 2013–2020 гг. Гос. задание № АААА-А20-120012090024-5. Анализы (измерения и расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП “Химия” УфИХ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. М.: Де Ли, 2007. 276 с.
2. Кайшева Н.Ш., Кайшев А.Ш. Фармакохимические основы применения пектинов и альгинатов. Пятигорск: РИА-КМВ, 2016. 260 с.

3. *Thakur B.R., Singh R.K., Handa A.K.* // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 1997. V. 37. P. 47. <https://doi.org/10.1080/10408399709527767>
4. *Хотимченко Ю.С., Одинцова М.В., Ковалев В.В.* Полисорбовит. Томск: Изд-во НТЛ, 2001. 132 с.
5. *Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Выштакалюк А.Б. и др.* // Докл. АН. 2013. Т. 452. № 2. С. 177. <https://doi.org/10.1134/S0012500813090048>
6. *Патова О.А., Головченко В.В., Оводов Ю.С.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2014. Т. 63. № 9. С. 1901. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0681-9>
7. *Sriamornsak P.* // Silpakorn University International J. 2003. V. 3. P. 206. <https://www.researchgate.net/publication/215872059>.
8. *Mударисова R., Kukovinets O., Sagitova A., Novoselov I.* // Biointerface Recherche in Applied Chemistry. 2020. V. 10. № 4. P. 5724. <https://doi.org/10.33263/BRIAC104.724732>
9. *Васильева С.Ю., Левданский А.В., Казаченко А.С. и др.* // Журн. Сибирского федерального ун-та. Серия: Химия. 2016. Т. 9. № 3. С. 318. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-3-318-325>
10. *Мударисова Р.Х., Бадькова Л.А., Фатыхов А.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 8. С. 1566. <https://doi.org/10.1134/S003602440808027X>
11. *Aree T., Arunchai R., Koonrugsa N.* // Amarawan Intasiri Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2012. V. 96. P. 736. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.049>
12. *Григорьев Т.Е., Гринберг Н.В., Гринберг В.Я. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 969. <https://doi.org/10.1134/S0965545X0706003X>
13. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Медицина, 1984. Т. 2. 405 с.
14. *Ляпина Л.А., Оберган Т.Ю., Григорьева М.Е., Майстренко Е.С.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 16. Биология. 2013. № 2. С. 3. <https://doi.org/10.3103/S0096392513030073>
15. *Stief T.W.* // Clin. Appl. Thromb. Hemost. 2007. V. 13. № 2. P. 146.
16. *Смирнов В.С., Зарубаев В.В., Анфимов П.М., Штро А.А.* // Вопросы вирусологии. 2012. № 3. С. 23.
17. *Бушов А.В., Тен Э.В., Логинов Г.П.* // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана. Казань. 2005. Т. 180. С. 21.
18. *Галочкин В.А., Малиненко П.Е., Майстров В.И.* // Сб. науч. тр. ВНИИФБиП с.-х. животных. 2005. Т. 24. С. 97.
19. *Якубке Х.Д., Ешкайт Х.* Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. 82 с.
20. *Хазова О.А.* Аминокислоты. М.: Предтеча, 2010. 64 с.
21. *Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т.* Координационная химия природных аминокислот. М.: Изд. ЛКИ, 2008. 240 с.
22. *Samra S., He F., Bhambhani A. et al.* // J. of Pharmaceutical Sciences 2010. V. 99. № 6. P. 2800. <https://doi.org/10.1002/jps.22053>
23. *Brewster M.E., Hora M.S., Simpkins J.W., Bordor N.* // Pharm. Res. 1991. V. 8. № 6. P. 792. <https://www.researchgate.net/publication/21092840>
24. *Serno T., Geidobler R., Winter G.* // Advanced Drug Delivery Rev. 2011. V. 63. P. 1086. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.08.003>
25. *Булатов И.П., Калинин М.И.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986, 432 с.
26. *Tang S.H., Huang J.B.* // Acta Chim. Sinica. 2001. V. 59. P. 1258.
27. *Эндрюс Л., Кифер Р.* Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967. 206 с.
28. *Ross P.D., Subramanian S.* // Biochemistry. 1981. V. 20. P. 3096.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II)
С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2021 г. А. С. Самадов^{a,*}, И. Г. Горичев^a, Г. З. Казиев^a, Э. Ф. Файзуллозода^b, А. Ф. Степнова^a^a Московский педагогический государственный университет, 129164 Москва, Россия^b Таджикский национальный университет, Республика Таджикистан, 734025 Душанбе, Таджикистан

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

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 28.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами изучен процесс комплексообразования меди(II) с тиосемикарбазидом (Tsc) в водном растворе при $t = 25^\circ\text{C}$ (в среде 0.1 М HClO_4 и 1.0 М HCl). Установлено, что в среде 0.1 М HClO_4 и 1.0 М HCl образуются стабильные тиосемикарбазидные комплексы состава CuTsc_2^{2+} при соотношении $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}}^{2+} \geq 2.0$. В среде хлороводородной кислоты проходит ступенчатое замещение лигандов по уравнению: $[\text{CuCl}_x]^{+2-x} + i\text{Tsc} = [\text{CuCl}_{x-1}\text{Tsc}_i]^{+2-(x-1)} + x\text{Cl}^-$, β_i . Рассчитанные константы устойчивости тиосемикарбазидных и хлорозамещенных тиосемикарбазидных комплексов меди(II) из спектрофотометрических данных равны $\lg \beta_1 = 3.96 \pm 0.10$, $\lg \beta_2 = 8.01 \pm 0.10$ (0.1 М HClO_4); $\lg \beta_1 = 4.19 \pm 0.06$, $\lg \beta_2 = 7.87 \pm 0.08$ (1.0 М HCl).

Ключевые слова: комплексообразование, медь(II), тиосемикарбазид, хлорозамещенный комплекс, константа устойчивости, потенциометрия и спектрофотометрия

DOI: 10.31857/S0044453721090223

Тиосемикарбазид ($\text{NH}_2\text{NH}-(\text{C}=\text{S})-\text{NH}_2$) является бидентатным лигандом, координируется с переходными металлами через атомы азота и серы как в нейтральной, так и в анионной формах [1–3]. Тиосемикарбазид и его производные (основания Шиффа) представляют особый интерес исследователей из различных областей, таких как катализ, фармацевтическая химия и электрохимия. Они обладают широким спектром свойств, применяются в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций, как антибактериальные, противогрибковые, противоопухолевые и противомаларийные средства и используются в качестве электрохимических сенсоров [4–10]. Комплексы меди (II) с семикарбазидом и тиосемикарбазидом привлекают большое внимание из-за их применения в качестве противовирусных агентов, демонстрируя более высокую активность по сравнению с лигандами, не входящими в комплекс. Их также используют при лечении опухолей, в том числе болезни Ходжкина (лимфогранулематоз) [11]. Антимикробные свойства тиосемикарбазидных комплексов меди(II) изучены в работе [12]. Оказалось, что комплексы меди(II) проявляют более эффектив-

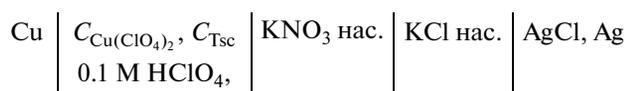
ную антибактериальную и противогрибковую активность в отличие от лиганда.

Авторы работ [13–17] синтезировали и структурно охарактеризовали ряд комплексов меди(II) с тиосемикарбазидом и различными анионами, такими как 1,5-нафталиндисульфат ($[\text{Cu}(\text{Tsc})_2](\text{Nds})$), салициловая кислота ($[\text{Cu}(\text{Tsc})_2](\text{HSal})_2$), цистеинат и 5-сульфосалицилат ($[\text{Cu}(\text{Tsc})_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$). При взаимодействии цистеината меди(II) с тиосемикарбазидом (Tsc) в воде образуется роданидный тиосемикарбазидный комплекс меди(II) состава $[\text{Cu}(\text{Tsc})_2(\text{SCN})_2]$ [15]. В работах [12, 18] описаны синтезы комплексных соединений хлорида, нитрата и ацетата меди(II) с тиосемикарбазидом. Во всех случаях атом меди(II) координирован по квадратичной геометрии бидентатно-хелатно (N, S) с тиосемикарбазидом. Таким образом, в литературе мы не обнаружили данные о равновесиях комплексообразования в системе меди(II) с тиосемикарбазидом.

Цель настоящей работы заключается в исследовании процессов комплексообразования ионов меди(II) с тиосемикарбазидом в среде 0.1 М HClO_4 и 1.0 М HCl .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали оксид меди(II) “ч.д.а.”, хлорную кислоту “х.ч.”, двухлористую медь(II) “х.ч.”, соляную кислоту “х.ч.”, тиосемикарбазид (Tsc) “ч.д.а.” и прокипяченную дистиллированную воду. Раствор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ готовили из оксида меди(II) в хлорной кислоте ($\text{CuO} + \text{HClO}_4$). Исследование проводили потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. Потенциометрическое исследование системы “ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Tsc} + \text{HClO}_4 + \text{вода}$ ” выполняли с переносчиками. Для этого измеряли ЭДС цепей:



В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, и все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода (≈ 200 мВ). Индикаторным электродом служила медная проволока (99.999). Потенциометрические исследования проведены только в среде хлорной кислоты. Величина E^\ominus из уравнения $E = E^\ominus + \theta \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$ ($\theta = 29.58 \pm 2$) в среде хлорной кислотой равна 130.0 мВ, что с учетом потенциала НХСЭ соответствует стандартному потенциалу пары Cu^{2+}/Cu . Перед каждым экспериментом медный электрод очищали концентрированной азотной кислотой. ЭДС измеряли с помощью прибора ЭКСПЕРТ-001. Все измерения потенциалов проводились при температуре $25.0 \pm \pm 0.1^\circ\text{C}$ в термостатированной ячейке. В ходе эксперимента раствор с заданной C_{Cu}^0 титровали раствором тиосемикарбазида с измерением потенциала медного электрода.

В работе использовались растворы CuX_2 ($X = \text{ClO}_4^-$ и Cl^-) и тиосемикарбазид (Tsc) с концентрациями $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$ моль/л и $C_{\text{Tsc}} = 2 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$ моль/л. Для поддержания постоянства ионной силы раствора использовали 0.1 М HClO_4 и 1.0 М HCl .

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре “UV-1700 SHIMADZU” при длине волны 190–900 нм, для растворов с C_{Cu} и C_{Tsc} от 2×10^{-4} до 1×10^{-1} моль/л, $l = 0.1 - 1.0$ см.

Константы устойчивости комплексов из потенциометрических данных были рассчитаны итерационно с использованием функции Ледена, имеющей вид [19]:

$$F(\text{Tsc}) = \sum \beta_i [\text{Tsc}]^{i-1} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Tsc}]}, \quad (1)$$

где $C_{\text{Cu}^{2+}}$ – общая концентрация ионов Cu^{2+} ; $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{Tsc}]$ – равновесные концентрации ионов меди(II) и тиосемикарбазида. Величины $[\text{Cu}^{2+}]$ в ходе титрования рассчитывали из значений потенциалов при помощи уравнения Нернста: $29.58 \lg([\text{Cu}^{2+}]/C_{\text{Cu}}^0) = \Delta E = E - E^0$, где E^0 – потенциал электрода в исходном растворе с концентрацией C_{Cu}^0 при отсутствии лиганда.

Расчет константы комплексов из спектрофотометрических данных проводился по методу соответствующих растворов (МСР) [20, 21]. В соответствии МСР растворы, характеризующиеся одним и тем же значением ε^* (ε^* – молярный коэффициент поглощения частицы в растворе) имеют одинаковые концентрации лиганда $[\text{L}]$. Поскольку $\varepsilon^* = A/C_M$ зависит только от $[\text{Tsc}]$, то $[\text{Tsc}]$ можно легко рассчитать из МСР. В качестве вспомогательных функций определены функции образования $\bar{n} = (C_{\text{Tsc}} - [\text{Tsc}])/C_{\text{Cu}^{2+}}$ (Бьеррума), значение которых варьировалось от 0 до 2 в среде хлорной и хлороводородной кислоты. Стандартные отклонения $\lg \beta_i$ оценивали с доверительными интервалами $P = 0.95$. Расчет констант равновесия из экспериментальных данных проводился с использованием программ Excel.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексы $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ с тиосемикарбазидом (Tsc). При титровании раствора тиосемикарбазида в системе, содержащей $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, происходят комплексообразовательные реакции в соответствии с уравнением:



о чем свидетельствует уменьшение потенциала системы. Проведенные исследования в области $C_{\text{Cu}^{2+}} = (0.1 - 5.0) \times 10^{-2}$ показали, что при соотношении $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}^{2+}} \geq 2.0$ наблюдается скачок-потенциал, свидетельствующий о нахождении комплекса состава CuTsc_2^{2+} в системе. Кроме того, не пересечение обычных функций Ледена $F = C_{\text{Cu}}/[\text{Cu}^{2+}]$ в зависимости от C_{Tsc} для разных C_{Cu} указывает на присутствие в системе моноядерного комплексообразования. Зависимости E от $\lg C_{\text{Tsc}}$ приведены на рис. 1.

Следует отметить, что потенциал данной системы в отличие от систем Cu^{2+} с тиомочевинной [22] стабилен и проявляет воспроизводимый характер. Полученные потенциометрическим методом константы устойчивости комплексов имеют значения: $\lg \beta_1 = 3.31$, $\lg \beta_2 = 7.90$.

Спектрофотометрические исследования проведены методом сдвига равновесия, т.е. при по-

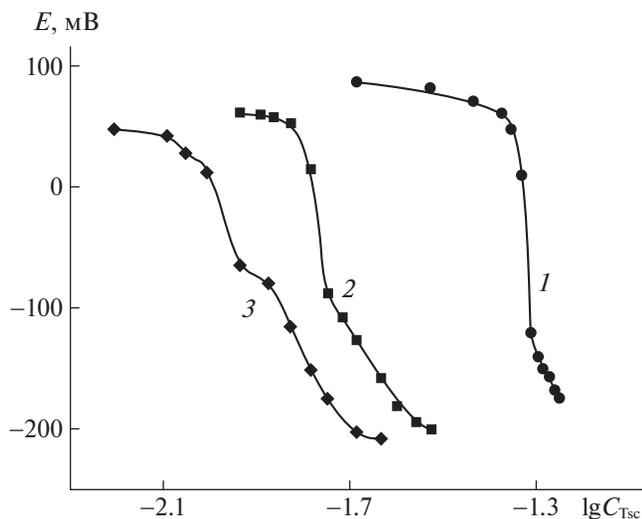


Рис. 1. Зависимости потенциала медного электрода (E) от $\lg C_{Tsc}$ для $C_{Cu^{2+}}$: 1 – 0.05 М, 2 – 0.01 М, 3 – 0.005 М (в среде 0.1 М $HClO_4$).

стоянной концентрации комплексобразователя (Cu^{2+}) варьировали C_{Tsc} с соотношением лиганда к металлу от 0.2 до 10.0. Исследование проводилось в области $C_{Cu^{2+}} = (1.0-10.0) \times 10^{-3}$ и $C_{Tsc} = (0.02-10) \times 10^{-2}$ моль/л. На основе спектральных данных построили зависимость $A - C_{Tsc}/C_{Cu}$. Наблюдающийся на кривой излом при соотношении концентраций $C_{Tsc}/C_{Cu} = 2$ хорошо согласуется с потенциометрическими данными (рис. 1). Зависимость оптической плотности от длины волны приведена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что в системе преобладают две формы комплексных частиц, спектры поглощения которых равны при длине волны 675.0 ($CuTsc^{2+}$) и 565.0 ($CuTsc_2^{2+}$) нм, где металл и лиганд не поглощают света. Полоса $d-d$ -перехода для ионов Cu^{2+} наблюдалась при $\lambda = 807.0$ нм. Коэффициенты экстинкции (ϵ) комплексов равны: $\epsilon_1 = 5070$ и $\epsilon_2 = 6280$ моль/(л см).

Полученные константы комплексов равны: $\lg \beta_1 = 3.96 \pm 0.10$, $\lg \beta_2 = 8.01 \pm 0.10$.

Комплексы $CuCl_2$ с тиосемикарбазидом (Tsc). Исследование процессов комплексобразования проведены в среде 1.0 моль/л HCl спектрофотометрическим методом. При такой кислой водной среде ионы меди(II) находятся в координированном состоянии с хлорид-ионами и при добавлении раствора Tsc в систему проходит замещение лигандов

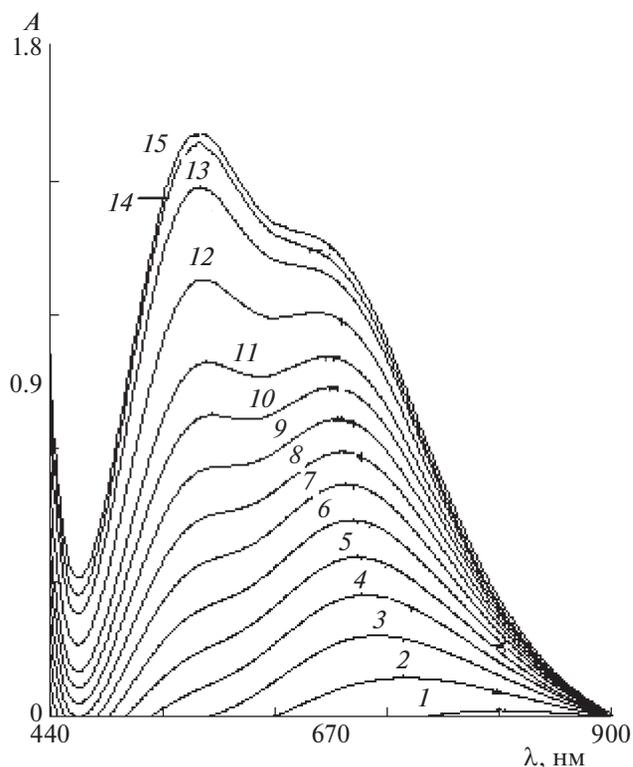
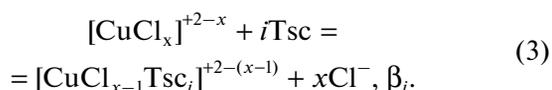


Рис. 2. Зависимости A от λ_{nm} при образовании тиосемикарбазидных комплексов меди(II) в среде 0.1 моль/л $HClO_4$; $C_{Cu^{2+}} = 0.01$ моль/л = const, 1 – 0.01 моль/л Cu^{2+} , 2–15 – соотношение $C_{Tsc}/C_{Cu^{2+}}$ от 0.19 до 10, $l = 1$ см.

Проведенные спектрофотометрические исследования с методом сдвига равновесий показали, что в данной системе наблюдается такой же излом кривых, как в среде хлорной кислоты, т.е. при соотношении $C_{Tsc}/C_{Cu^{2+}} \geq 2.0$. Зависимости A от λ_{nm} представлены на рис. 3.

В данной системе при $C_{CuCl_2} \geq 0.005$ моль/л и $C_{Tsc}/C_{Cu^{2+}} \geq 2.0$ через 5–7 мин выпадают нерастворимые коричневые кристаллы, состав $[CuTsc_2Cl_2]$ которых определен в работе [12]. Спектры раствора хлорзамещенного комплекса меди (II) с Tsc можно снимать в диапазонах, аналогичных для исследования системы $Cu(ClO_4)_2 + Tsc$, т.е. при λ 450–200 нм и λ 900–450 нм. Выбор диапазона длины волны объясняется тем, что в системе хлорзамещенного комплекса меди (II) с Tsc с ростом концентрации хлорида меди(II) в растворе при $C_{Tsc}/C_{Cu^{2+}} \geq 2.0$ выпадают в осадок нерастворимые соединения ($[CuTsc_2Cl_2]$), что затрудняет снятие спектров при 900–450 нм. При $C_{CuCl_2} \leq 0.001$ М осадок выпадает через 30 мин. Соответственно исследование системы $CuCl_2 + Tsc$ про-

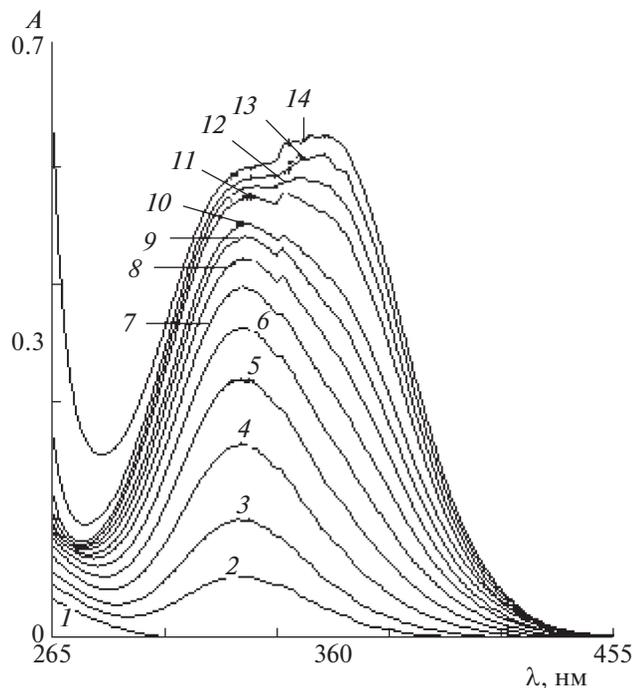


Рис. 3. Зависимости A от λ_{nm} при образовании тиосемикарбазидных комплексов меди(II) в среде 1.0 моль/л HCl, $C_{\text{CuCl}_2} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л = const, 1 – 1×10^{-3} моль/л Cu^{2+} , 2–14 – соотношение $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ от 0.19 до 10. $l = 0.1$ см.

водили в диапазоне λ 450–200 ($\nu = (22.2\text{--}50.0) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$) нм. Комплексы CuTsc^{2+} и CuTsc_2^{2+} в среде хлорной кислоты поглощают свет максимально при λ 321.0 и 356.0 нм, соответственно. В системе $\text{CuCl}_2 + \text{Tsc}$ появляется два пика при λ 328.5 и 356.0 нм, которые соответствуют соотношению $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ 1:1 и 1:2. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что в начале происходит ступенчатое вытеснение хлорид иона из внутренних координационных сфер с образованием комплексного иона состава CuTsc_2^{2+} , а затем на образование со временем комплекса $[\text{CuTsc}_2\text{Cl}_2]$. Сдвиг длины волны с 321.0 и 675.0 до 328.5 и 705.0 свидетельствует о существовании комплексного иона состава $[\text{CuTscCl}_i]^{+2-i}$.

Обработка данных проведена по методу соответственных растворов. На рис. 4 приведены зависимости функций образования от $\lg[\text{Tsc}]$ для хлорозамещенного комплексообразования.

Величины $\bar{n}_{\text{расч}}$ – были рассчитаны с помощью уравнения $\bar{n}_{\text{расч}} = (\beta_1[\text{Tsc}] + 2\beta_2[\text{Tsc}]^2)/(1 + \beta_1[\text{Tsc}] + \beta_2[\text{Tsc}]^2)$. Рассчитанные константы равновесия хлорозамещенных комплексов равны: $\lg \beta_1 = 4.19 \pm$

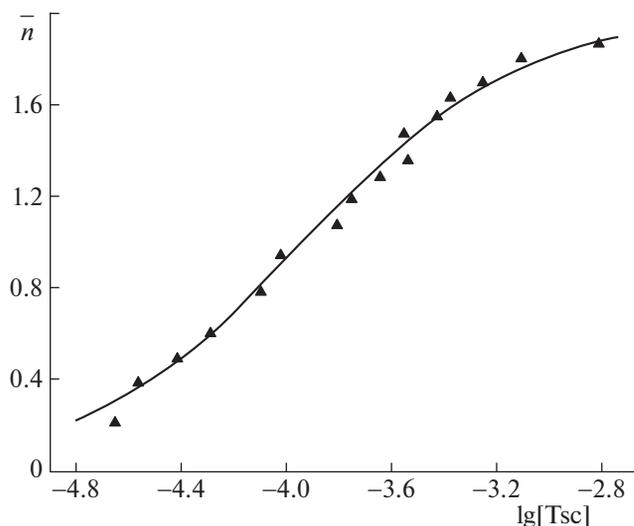


Рис. 4. Зависимость функции образования (\bar{n}) от $\lg[\text{Tsc}]$. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет.

± 0.06 , $\lg \beta_2 = 7.87 \pm 0.08$. Коэффициент экстинкции комплексов $\epsilon_1 = 5150$ и $\epsilon_2 = 5540$ моль/(л см).

На рис. 5 представлены спектры форм существующих частиц в системе с хлороводородной кислотой, которые можно наблюдать в области $\nu = (22.2\text{--}50.0) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 450\text{--}200$ нм). Они были получены на основе их оптической плотности A_i и концентрации C_x ($\epsilon = A_i/C_x l$). Спектры форм тиосемикарбазида (Tsc) наблюдаются при

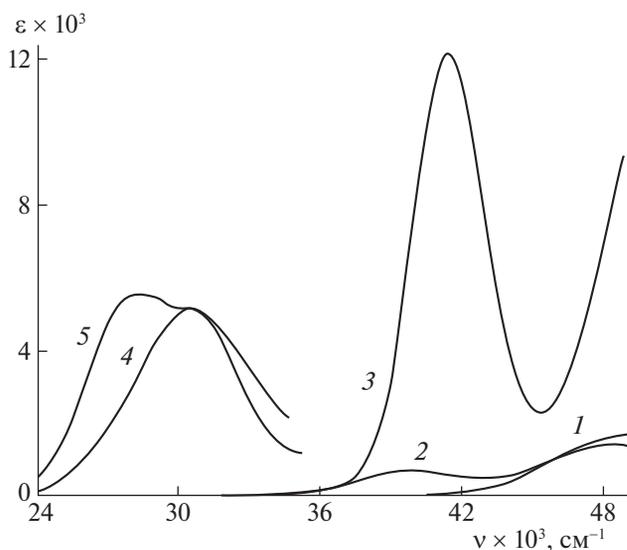


Рис. 5. Спектры форм: 1 – Cu^{2+} ; 2 – $[\text{CuCl}_i]^{+2-i}$; 3 – Tsc; 4 – $[\text{CuTscCl}_i]^{+2-i}$; 5 – CuTsc_2^{2+} в среде 1.0 М HCl, $l = 0.1$ см.

длине волны 241.0 нм с коэффициентом экстинкции $\epsilon = 12.16 \times 10^3$.

Таким образом, рассчитанные приведенными обоими методами константы устойчивости комплексов в перхлоратной системе обнаруживают удовлетворительную сходимость результатов, за исключением некоторых системных ошибок.

Таким образом, исследование процесса комплексообразования ионов меди(II) с тиосемикарбазидом (Тсс) в кислой водной среде (0.1 М HClO₄ и 1.0 М HCl) изучено потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. По данным спектрофотометрических исследований определено, что в среде 1.0 М HCl молекулы тиосемикарбазид ступенчато вытесняют хлорид ионы из внутренних координационных сфер ионов меди(II). Результаты исследования показали, что использование медного электрода в данной системе удовлетворительно в отличие от системы Cu²⁺ с тиомочевинной (Ту).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metwally M.A., Khalifa M.E., Koketsu M.* // American J. of Chemistry. 2012. V. 2. P. 38. <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20120202.09>
2. *Lobana T.S., Sharma R., Bawa G., Khanna S.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 977. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.004>
3. *Kasuga N.C., Sekino K., Ishikawa M. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2003. V. 96. P. 298. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00156-9)
4. *Rodriguez-Arguelles M.C., Touron-Touceda P., Cao R. et al.* // J. Inorg. Biochem., 2009. V. 103. P. 35.
5. *Chandra S., Gupta L.K.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2005. V. 62. P. 1089. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.04.005>
6. *Bhasin H., Bhatt V.* // J. of Chemistry and Chemical Sciences. 2018. V. 8. P. 595.
7. *Ewelina N., Marta S., Magdalena M. et al.* // Current Medicinal Chemistry. 2019. V. 26. № 4. P. 664. <https://doi.org/10.2174/0929867325666180228164656>
8. *Gholivand M.B., Niroomandi P., Yari A. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 538. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.059>
9. *Echegoyen Y., Suelves I., Lazaro M.J. et al.* // Appl. Cat. A. 2007. V. 333. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.012>
10. *Brindha G., Vijayanthimala R.* // J. Chem. Pharm. Res. 2015. V. 7. P. 225.
11. *Chandra S., Raizada S., Verma R.* // J. chem. and pharm. res. 2012. V. 4. P. 1612.
12. *Shikha Parmar S., Kumar Y.* // Chem. Pharm. Bull. 2009. V. 57. № 6. P. 603.
13. *Сергиенко В.С., Кокшарова Т.В., Суражская М.Д. и др.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 26. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18010038>
14. *Садиков Г.Г., Анцышкина А.С., Кокшарова Т.В. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 4. С. 597.
15. *Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 570.
16. *Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др.* // Там же. 2012. Т. 57. № 2. С. 210.
17. *Chattopadhyay S.K., Seth S., Thomas C. W. Mak.* // J. of Coordination Chemistry. 2002. V. 55. P. 259. <https://doi.org/10.1080/00958970211894>
18. *Нуралиева Г.А., Пиримова М.А.* // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 2(68). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8758>.
19. *Саматов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г., Степнова А.Ф.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 995. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2007017X>
20. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах / М.: Мир, 1983. 365 с.
21. *Mironov I.V., Kal'nyi D.B., Kokovkin V.V.* // J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 989. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0616-9>
22. *Mironov I.V., Tselodub L.D.* // Journal of Solution Chemistry. 1996. V. 25. P. 315. <https://doi.org/10.1007/BF00972529>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 548.73+54-165.3

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
КОБАЛЬТ–ПАЛЛАДИЙ И УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ
ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА

© 2021 г. М. Н. Ефимов^{а,*}, Д. Г. Муратов^а, А. А. Васильев^а, Г. П. Карпачева^а

^а Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

*e-mail: efimov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 16.11.2020 г.

Принята к публикации 19.11.2020 г.

Предложен метод синтеза монометаллических (Co, Pd) и биметаллических наночастиц Co–Pd, иммобилизованных в углеродном носителе на основе пиролизованного хитозана. Особенность метода – одновременное формирование металлических наночастиц и углеродного носителя в процессе термообработки прекурсора на основе совместного раствора полимера и соединений металлов под действием ИК-излучения. Показаны фазовый состав, морфология образцов, а также структурные особенности углеродного носителя в зависимости от природы использованных металлов.

Ключевые слова: металл-углеродные нанокомпозиты, кобальт–палладий, ИК-излучение, хитозан, биметаллические наночастицы

DOI: 10.31857/S004445372109003X

В настоящее время разработка методов синтеза и получение биметаллических наночастиц – предмет интереса многих научных групп [1]. Двухкомпонентные металлические системы показывают улучшенные функциональные свойства по сравнению с монометаллическими аналогами [2, 3]. Они находят применение в катализе, в сенсорных приложениях, хранении энергии, биомедицинских технологиях и других приложениях [1, 4–7]. Зачастую биметаллические системы применяются для удешевления синтезируемых материалов, где используется более доступный металл наряду с благородным, при сохранении свойств [8, 9]. С другой стороны, использование наночастиц благородных металлов в составе биметаллических систем обеспечивает эффективность таких материалов в качестве катализаторов химических реакций [10, 11].

Один из традиционных путей получения закрепленных на носителе наночастиц металлов – нанесение наночастиц или соединений металлов на готовый носитель: оксидный или углеродный [1, 12]. Более распространены оксидные носители (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и др.) ввиду их доступности и относительной дешевизны. Данные носители способны положительно влиять на активность и селективность металлических катализаторов [13]. Однако, в некоторых условиях они оказываются нестабильными, что негативно влияет на активность катализатора [14]. Кроме того, при исполь-

зовании оксидных носителей зачастую невозможно извлечение активных частиц металла для повторного использования, что особенно важно для благородных металлов ввиду их стоимости. Поэтому использование углеродных носителей в некоторых случаях выглядит более перспективным благодаря стойкости таких носителей к кислотным и щелочным средам, повышенным температурам, регулируемой пористости и возможности получения таких носителей в различном виде (гранулы, волокна, порошок) [15]. Также следует отметить, что свойства углеродных носителей могут быть скорректированы путем изменения структуры, морфологии, а также модификацией поверхности функциональными группами [16, 17]. Кроме того, углеродные носители позволяют извлекать металл из отработанных катализаторов путем их сжигания на воздухе. Таким образом, получить углеродный материал с необходимыми структурными и функциональными характеристиками возможно как на стадии приготовления данных носителей, так и путем подбора необходимого углеродсодержащего прекурсора.

В данной работе предложен метод формирования биметаллических наночастиц Co–Pd in situ в процессе пиролиза металл-полимерного прекурсора на основе хитозана. Хитозан – аминополимер, получаемый частичным дезацетилированием хитина, широко распространенного в природе полисахарида. В связи с этим хитозан представля-

ется перспективным заменителем синтетических полимеров для синтеза металл-углеродных нанокomпозитов с различными функциональными свойствами.

Как правило, наночастицы металлов, закрепленные на углеродном носителе получают через отдельную стадию нанесения металла на носитель (пропитывание раствором соединений металлов с последующим восстановлением, лазерное напыление или из паровой фазы и другие) [18, 19]. Ранее нами предложен подход к одновременному получению металлических наночастиц и углеродного носителя, где смесь углеродсодержащего прекурсора и соединений металлов подвергают термической обработке [20]. Данный подход исключает дополнительную стадию формирования углеродного носителя, обеспечивает большой выбор углеродсодержащих прекурсоров: как синтетических, так и природных полимеров, дает возможность регулировать структуру и свойства за счет изменения условий синтеза.

Данная работа посвящена исследованию формирования монометаллических наночастиц Co и Pd, а также биметаллических наночастиц Co–Pd в углеродной матрице на основе пиролизованного хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан ($C_6H_{11}NO_4$)_n, $M_w = 500$ кДа, степень дезацетилирования ~83% (“Биопрогресс”, Россия), уксусную кислоту $C_2H_4O_2$ (99.8%), диметилформамид C_3H_7NO (“х.ч.”), ацетилацетонат кобальта $Co(C_5H_7O_2)_2$, ацетат палладия $Pd(CH_3COO)_2$. Полимер растворяли в 2% растворе уксусной кислоты в бидистилляте. Соединения металлов растворяли в диметилформамиде ввиду их плохой растворимости в воде. Необходимое количество металла (10 мас. %) рассчитывали по отношению к углероду в полимере. Для композитов с биметаллическими частицами Co–Pd суммарное количество металла по отношению к углероду в полимере также составляло 10 мас. %. Атомное соотношение металлов составляло 9 : 1. После полного растворения компонентов растворы полимера и соединений металлов смешивали между собой и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Совместный раствор сушили при 80°C до постоянной массы. Полученную пленку измельчали и подвергали термообработке под действием ИК-излучения при 700°C в течение 2 мин. Скорость нагрева составляла 50 К/мин. Полученный порошок маркировали в зависимости от используемого металла: ХТ-Со, ХТ-Рd и ХТ-Со-Рd.

Ультразвуковую обработку растворов осуществляли с помощью гомогенизатора МЭФ93.Т (“МЭЛФИЗ Ультразвук”, Россия). Изучение фа-

зового состава и структуры нанокomпозитов проводили на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 при комнатной температуре на CrK_{α} -излучении. Расчет распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам проводили по методике Селиванова–Смыслова [21]. Морфологию образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония). По результатам электронно-микроскопических исследований проводили измерения размеров металлических наночастиц и строили гистограммы распределения частиц по размерам в программе “DEAM” [22]. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на Renishaw inVia Reflex с длиной волны 405 нм и мощностью <0.5 мВт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанный подход к формированию биметаллических наночастиц Co–Pd одновременно с их углеродным носителем на основе пиролизованного хитозана позволяет сократить количество стадий приготовления металл-углеродных нанокomпозитов. ИК-излучение, используемое для термической обработки материала, позволяет значительно сократить время нагрева и выдержки при заданной температуре, тем самым уменьшая время синтеза металл-углеродных нанокomпозитов [6, 23]. При пиролизе хитозана происходит его карбонизация с превращением его в углеродный материал с графитоподобной структурой [6, 24]. Среди продуктов пиролиза хитозана присутствуют водород и диоксид углерода, которые способствуют восстановлению металлов.

Синтезировали образцы трех составов ХТ-Со, ХТ-Со-Рd и ХТ-Рd. Первые два образца с одним загруженным металлом приготовили для сравнения структурных характеристик монометаллических частиц и биметаллических наночастиц Co–Pd, а также для исследования влияния каждого металла на структуру и морфологию углеродного носителя, формирующегося одновременно с металлическими наночастицами.

Для исследования изменения фазового состава и структурных характеристик металл-углеродных нанокomпозитов проводили рентгенофазовый анализ образцов. На рис. 1 представлены дифрактограммы трех образцов ХТ-Со, ХТ-Рd и ХТ-Со-Рd.

Как видно из рисунка, на всех трех дифрактограммах присутствует гало с максимумом в области ~39°, что соответствует плоскости d_{002} графита, т.е. данное гало характеризует структурные особенности углеродной матрицы нанокomпозитов. На дифрактограмме нанокomпозита ХТ-Со матрица образца имеет наиболее выраженный

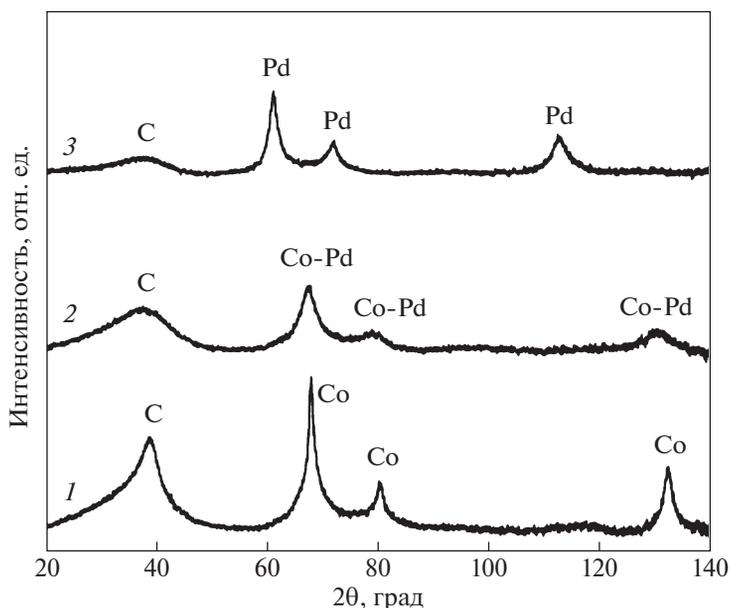


Рис. 1. Дифрактограммы образцов металл-углеродных наноконпозитов: 1 – XT-Co, 2 – XT-Co-Pd, 3 – XT-Pd.

максимум при более высокой интенсивности и меньшей полуширине, что указывает на более высокую степень карбонизации полимера. Такой эффект может быть связан с влиянием наночастиц металлического кобальта на формирующуюся углеродную матрицу. Кобальт наряду с некоторыми другими металлами (Fe, Ni) увеличивает степень графитизации, превращая аморфный углерод в графит [6, 25]. Для наноконпозита XT-Pd данный пик наименее выражен и представляет из себя широкое гало, так как присутствие палладия не приводит к значительному увеличению степени графитизации. Помимо этого, на дифрактограмме наноконпозита XT-Pd присутствуют пики при 61.2° , 71.8° и 112.8° , соответствующие фазе палладия. При сравнении фазового состава моно- и биметаллической системы (XT-Co и XT-Co-Pd) видно смещение в сторону меньших углов пиков, относящихся к фазе кобальта со значениями 67.9° , 80.4° и 132.4° до 67.4° , 79.2° и 130.4° .

В табл. 1 представлены значения периода решетки a металлической фазы для каждого из образцов. Для образцов XT-Co и XT-Pd периоды решетки равны 0.3538 и 0.3888 нм соответственно. Для образца XT-Co-Pd период решетки составил 0.3570 нм. Исходя из изменения периода решетки для образца XT-Co-Pd по сравнению с XT-Co можно утверждать об образовании твердого раствора C–Pd на основе кобальта. С применением методики определения параметра решетки для наночастиц твердого раствора [26, 27] было оценено соотношение компонентов в нем, которое составило Co : Pd = 93 : 7.

Таким образом, анализ показал, что преимущественно формируются наночастицы твердого раствора на основе кобальта. Отличие состава может быть связано с формированием наночастиц твердого раствора на основе палладия очень малого размера. С учетом низкого относительного содержания палладия в прекурсор это приводит к низкой интенсивности и сильному уширению рефлексов такой фазы на дифрактограммах, на что может указывать асимметрия в области малых углов рефлекса плоскости (111) твердого раствора Co–Pd на основе решетки кобальта.

По данным рентгеноструктурного анализа были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния металлической фазы для всех образцов. Показано, что наноконпозит XT-Co содержит наиболее крупные кристаллиты металлической фазы размером 7 нм. Следует отметить, что добавление 10 ат. % палладия приводит к уменьшению размера кристаллитов до 4 нм. Наноконпозиты XT-Pd также характеризуются меньшими по размеру кристаллитами размером 4 нм.

Характер распределения наночастиц по размерам подтверждается также и анализом микрофо-

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа и расчета средних значений размера наночастиц для образцов XT-Co, XT-Co-Pd и XT-Pd

Образец	$D_{\text{ОКР}}$, нм	$D_{\text{ПЭМ}}$, нм	a , нм
XT-Co	7	8	0.3538
XT-Co-Pd	4	6	0.3570
XT-Pd	4	5	0.3888

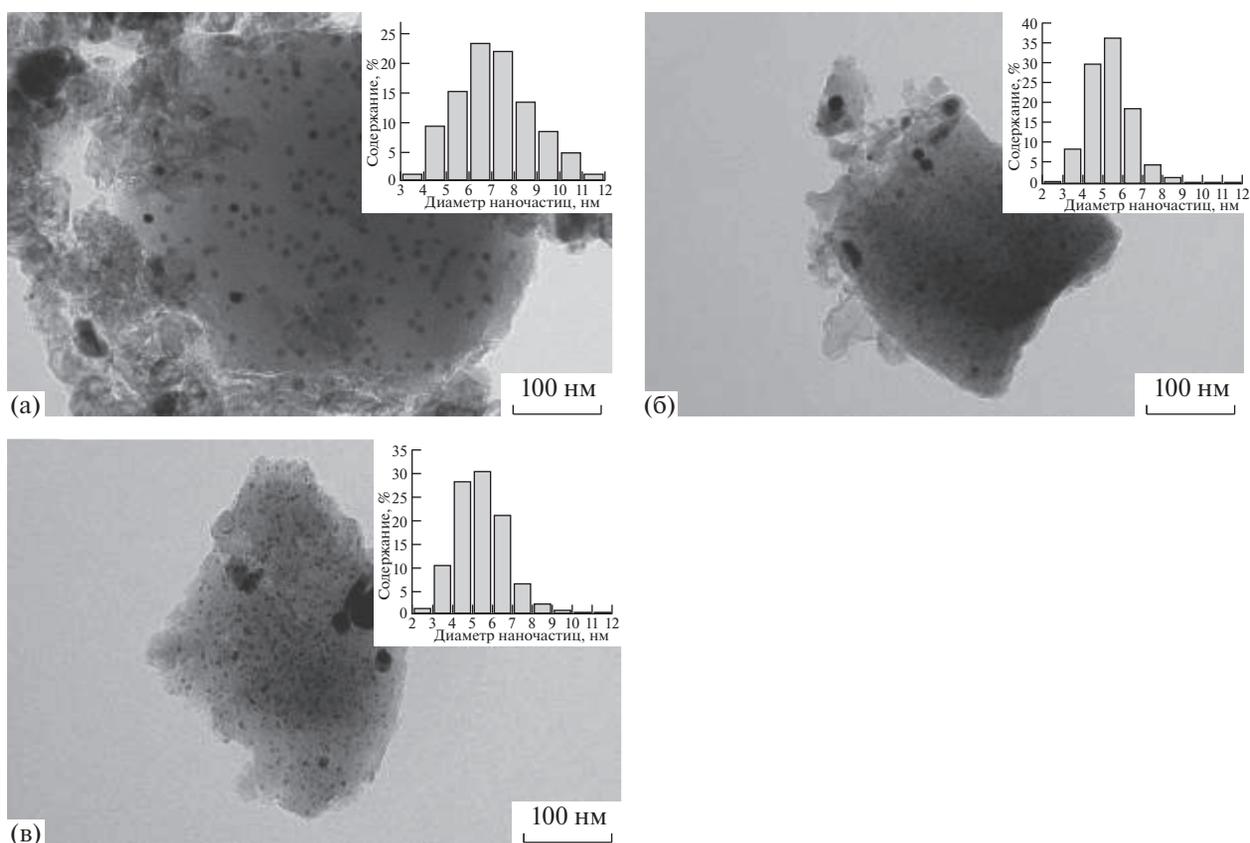


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ образцов ХТ-Со (а), ХТ-Со-Рд (б) и ХТ-Рд (в).

тографий ПЭМ образцов. На рис. 2 представлены микрофотографии ПЭМ для образцов ХТ-Со, ХТ-Со-Рд и ХТ-Рд. На врезках к микрофотографиям продемонстрированы гистограммы распределения наночастиц по размерам. Как видно из рисунков, наиболее крупные наночастицы характерны для нанокompозита, содержащего только один кобальт. Нанокompозиты, содержащие палладий в составе моно- или биметаллических наночастиц, характеризуются меньшим размером (5 и 6 нм соответственно) этих наночастиц. В табл. 1 представлены значения периода решетки a металлической фазы и средние размеры частиц, полученные из результатов РФА и ПЭМ, для каждого из образцов.

Как можно судить по микрофотографиям, морфология углеродной матрицы всех трех образцов отличается. Общая черта для всех материалов — высокая аморфность углеродной матрицы, в которой содержатся моно- и биметаллические наночастицы с доминирующим размером 5–8 нм. В то же время в образцах, содержащих кобальт, наблюдается значительное количество упорядоченных графитоподобных углеродных структур, тогда как в присутствии монометаллических наночастиц палладия подобных структур не обнаружено. Также следует отметить, что именно в этих

образованиях наблюдается повышенное содержание крупных наночастиц. По-видимому, формирование крупных наночастиц Со способствует активации процессов структуризации углерода на границе с ними за счет циклов “растворение углерода в металле — превышение предела растворимости — выделение упорядоченной графитоподобной фазы”. Причем процесс протекает до тех пор, пока частица не сформирует вокруг себя плотную замкнутую углеродную оболочку, препятствующую дальнейшему протеканию процесса. Увеличение доли таких углеродных структур проявляется в виде роста интенсивности и формирования более четкого максимума углеродного пика в области 39° на дифрактограмме нанокompозита ХТ-Со.

Микрофотография образца ХТ-Рд свидетельствует об отсутствии в структуре углеродного носителя заметного количества упорядоченных графитоподобных структур, подтверждая данные рентгенофазового анализа. Гистограмма распределения наночастиц палладия по размерам показывает, что доминирующий размер наночастиц — 5 нм.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния были сняты спектры образцов ХТ-Со,

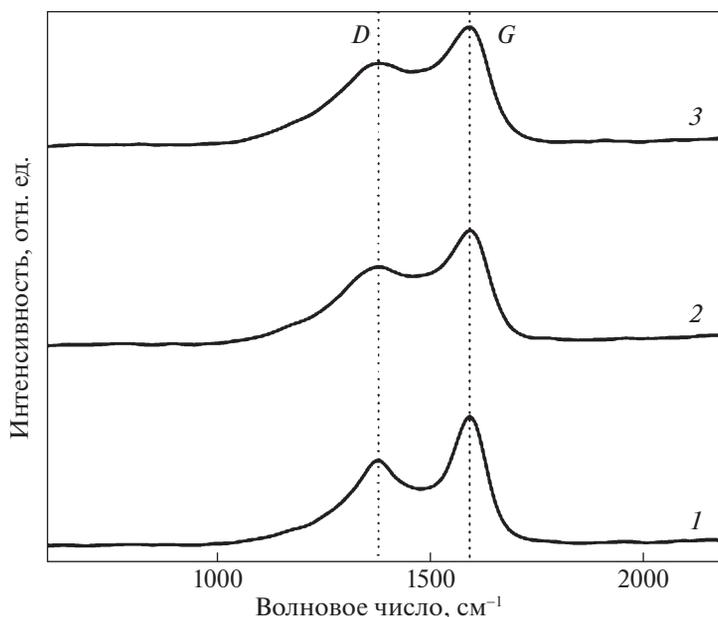


Рис. 3. КР-спектры для образцов ХТ-Со (1), ХТ-Со-Рд (2) и ХТ-Рд (3).

ХТ-Со-Рд и ХТ-Рд. На рис. 3 видны пики на 1378 и 1595 см^{-1} , относящиеся к *D*- и *G*-полосам соответственно. Полосы *D* и *G* соответствуют sp^3 - и sp^2 -гибридизации атомов углерода соответственно. Различие между спектрами подтверждают данные, полученные методами рентгенофазового анализа и ПЭМ. Так, исследование показало, что соотношение I_D/I_G для образцов ХТ-Со, ХТ-Со-Рд и ХТ-Рд равно 0.69, 0.88 и 0.93 соответственно. Меньшее значение соотношения I_D/I_G для образца ХТ-Со указывает на меньшее содержание структурных дефектов, которые характерны для более аморфной углеродной матрицы образца ХТ-Рд. Упорядоченные графитоподобные структуры, формирующиеся в присутствии кобальта, увеличивают интенсивность полосы *G*, что снижает значение соотношения I_D/I_G . Также необходимо отметить и высоту “седла” в области 1500 см^{-1} , которое может образовываться как за счет промежуточных полос, так и за счет наложения полос *D* и *G*. Высокое “седло” может свидетельствовать о значительной доли аморфного углерода в образце, что хорошо видно для образца ХТ-Рд. Для образца ХТ-Со напротив характерно относительно низкое “седло”, так как кобальт способствует формированию упорядоченных углеродных структур, которые хорошо видны на микрофотографии на рис 2а.

КР-спектр для образца ХТ-Со-Рд имеет промежуточный вид и хорошо коррелирует с данными рентгенофазового анализа и ПЭМ.

Таким образом, разработан одностадийный метод синтеза монометаллических (Со, Рд), а так-

же биметаллических наночастиц Со–Рд и углеродного носителя на основе карбонизованного хитозана. Показано различие структуры углеродного носителя в зависимости от используемого металла. При этом в присутствии биметаллической системы углеродный носитель на основе карбонизованного хитозана сочетает в себе признаки углеродной структуры обеих монометаллических систем. Добавление палладия приводит к уменьшению размера биметаллических наночастиц по сравнению с монометаллическим кобальтом.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 229. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>
2. Wang Y., Zhao Y., Yin J. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 1325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.002>
3. Mauriello F., Ariga-Miwa H., Paone E. et al. // *Catal. Today.* 2020. V. 357. P. 511. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.071>
4. Medina-Cruz D., Saleh B., Vernet-Crua A. et al. *Bimetallic Nanoparticles for Biomedical Applications: A Review BT – Racing for the Surface: Antimicrobial and Interface Tissue Engineering*, in: B. Li, T.F. Moriarty, T. Webster, M. Xing (Eds.), Springer International Publishing, Cham, 2020: P. 397–434. https://doi.org/10.1007/978-3-030-34471-9_16
5. Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Chudakova M.V. et al. // *Petroleum Chemistry.* 2018. V. 58. P. 32. <https://doi.org/10.1134/S096554411801005X>

6. *Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 730. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2019.05.034>
7. *Ragothaman M., Mekonnen B.T., Palanisamy T.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 253. P. 123405.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123405>
8. *Borchert H., Jürgens B., Nowitzki T. et al.* // J. Catal. 2008. V. 256. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.02.017>
9. *Feng Y.-S., Lin X.-Y., Hao J. et al.* // Tetrahedron. 2014. V. 70. P. 5249.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.05.083>
10. *Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
<https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>
11. *Firdous N., Janjua N.K., Wattoo M.H.S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 21573.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.167>
12. *Sharma G., Kumar A., Sharma S. et al.* // J. King Saud Univ.-Sci. 2019. V. 31. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012>
13. *Yang N., Bent S.F.* // J. Catal. 2017. V. 351. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.003>
14. *Lam E., Luong J.H.T.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3393.
<https://doi.org/10.1021/cs5008393>
15. *Rodríguez-Reinoso F.* // Carbon N. Y. 1998. V. 36. P. 159.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00173-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00173-5)
16. *Wang Y.-J., Fang B., Li H. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 82. P. 445.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.06.002>
17. *Peng G., Gramm F., Ludwig C., Vogel F.* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 3658.
<https://doi.org/10.1039/C5CY00352K>
18. *Chen C., Chen Y., Ali A.M. et al.* // Chem. Eng. Technol. 2020. V. 43. P. 719.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201900508>
19. *Frecha E., Torres D., Pueyo A. et al.* // Appl. Catal. A Gen. 2019. V. 585. P. 117182.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117182>
20. *Ефимов М.Н., Васильев А.А., Муратов Д.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1559. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 1766.
21. *Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 174.
22. *Васильев А.А., Карпачева Г.П., Дзидзигури Э.Л. и др.* Компьютерное приложение “DEAM” для определения размерных характеристик материалов и анализа данных: А.с. 2019660702. РФ. 2019. С. 1.
23. *Ефимов М.Н., Дзидзигури Э.Л., Васильев А.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 1078.
24. *Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N. et al.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 693. P. 012002.
25. *Marsh H., Crawford D., Taylor D.W.* // Carbon N. Y. 1983. V. 21. P. 81.
26. *Ефимов М.Н., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1327. *Efimov M.N., Dzidziguri E.L., Vasilev A.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. P. 1175.
<https://doi.org/10.1134/S0036024408070212>
27. *Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Земцов Л.М. и др.* Способ определения состава твердого раствора: Патент на изобретение 2597935 Российская Федерация. Заявка № 2015123269 17.06.15; опубл. 20.09.16 бюл. № 26.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.032,544.169

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МОДЕЛИ ПОЛЕВОЙ ЭМИССИИ
ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК К ИЗМЕНЕНИЮ
ИХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

© 2021 г. О. Б. Томилин^а, Е. В. Родионова^{а,*}, Е. А. Родин^а

^а Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

*e-mail: Rodionova_j87@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2020 г.

После доработки 28.10.2020 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

В рамках концепции эмиссионных молекулярных орбиталей, генерируемых *in plane*-электронным сопряжением в углеродных нанотрубках, исследовано влияние протяженности и диаметра модельных углеродных нанотрубок на их эмиссионные свойства в постоянном электрическом поле. Показано, что величина критической напряженности постоянного электрического поля, необходимой для появления полевой эмиссии электронов, асимптотически уменьшается при увеличении линейной протяженности нанотрубок. При увеличении диаметра нанотрубок критическая напряженность поля стремится к некоторому постоянному значению, величина которой определяется индексами хиральности нанотрубок. Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, полевая эмиссия электронов, сопряжение *p*-электронов, эмиссионная молекулярная орбиталь

DOI: 10.31857/S0044453721090296

Расширяющееся применение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве катодных материалов в различных приборах и устройствах поддерживает актуальность теоретического описания и моделирования эмиссионных свойств УНТ. В известном смысле практическая востребованность углеродных нанотрубок обогнала уровень развития теории холодной полевой эмиссии электронов из УНТ, оставляя проблемы совершенствования новых катодных материалов для эмпирических проб и ошибок.

В [1] представлен новый подход к описанию эмиссионных свойств углеродных нанотрубок, основанный на современных представлениях о строении сопряженной системы *p*-электронов в неплоских сопряженных молекулах [2, 3]. *In-plane*-электронное сопряжение в УНТ генерирует в энергетическом спектре вакантные молекулярные состояния с преимущественной локализацией электронной плотности на торцевых поверхностях углеродных нанотрубок – эмиссионные молекулярные орбитали (ЭМО). Энергия ЭМО чувствительна к внешнему постоянному электрическому полю, существенно уменьшаясь с увеличением напряженности поля. Перемещение ЭМО при некоторой критической величине напряженности электрического поля в зону валентных молекулярных орбиталей и их заполнение

электронами обеспечивает физическую основу для эмиссии электронов путем туннельного эффекта. В этом смысле описанный в [1] механизм холодной полевой эмиссии электронов из УНТ дополняет существующие модификации теории Фаулера–Нордгейма для УНТ [4, 5]. Сходный механизм рассматривался в [6].

Возможности предложенного в [1] механизма эмиссии электронов были продемонстрированы на одностенных модельных ультракоротких (линейной протяженностью ~ 1.2 нм) и ультратонких (диаметром ~ 0.45 нм.) УНТ. Однако, остается вне рассмотрения проблема адекватности полученных эмиссионных характеристик модельных УНТ характеристикам реальных углеродных нанотрубок. В связи с этим, в рамках представленного в [1] подхода в настоящей статье исследована зависимость эмиссионных свойств от линейной протяженности и диаметра модельных УНТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модель и метод исследования

В настоящей работе в качестве объектов для исследования были выбраны ультракороткие открытые углеродные нанотрубки хиральности (n,n) и $(n,0)$. Линейная протяженность модельных УНТ изменялась путем пошагового наращивания

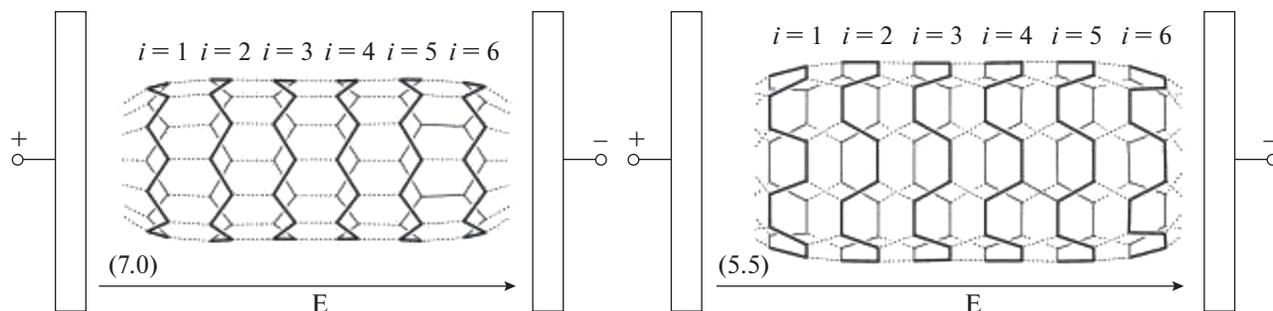


Рис. 1. Структура углеродных нанотрубок (7.0) и (5.5).

углеродного остова молекул. Углеродные нанотрубки можно представить как совокупность взаимодействующих элементарных фрагментов (l_i) — циклических *цис*-полиеновых (для УНТ типа “кресло”) или циклических *транс*-полиеновых цепочек (для УНТ типа “кресло”), перпендикулярно цилиндрической оси нанотрубки (рисунок 1). Протяженность модельных ультракоротких УНТ варьировалась от $i = 4$ до $i = 10$ (0.7–2.4 нм). Свободные валентности концевых атомов углерода были насыщены атомами водорода. Влияние диаметра (поперечного сечения) УНТ на их эмиссионные свойства рассматривалось на примере открытых УНТ ($n,0$) и (n,n) примерно одинаковой линейной протяженности ($i = 6$). Индексы хиральности для УНТ типа “зигзаг” равны $n = 5-9$; для УНТ типа “кресло” — $n = 3-5$ (диаметр варьировался в интервале 0.4–0.75 нм).

Расчеты электронного строения модельных молекул выполнены методом Хартри–Фока в рамках базисного набора 3-21G с использованием пакета прикладных программ FireFly [7].

Численное моделирование влияния постоянного однородного электрического поля на энергетический спектр углеродных нанотрубок осуществлялось в интервале напряженностей E электрического поля $0 \leq E \leq 2.1$ В/Å с шагом 0.1 В/Å с использованием опции EFIELD. Направление силовых линий поля совпадает с цилиндрической осью ультракоротких углеродных нанотрубок.

Таблица 1. Критические значения напряженности электрического поля $E_{кр.1}$ и $E_{кр.2}$ при изменении линейной протяженности модельных УНТ

l_i	УНТ (5.0)		УНТ(3.3)	
	$E_{кр.1}$, В/Å	$E_{кр.2}$, В/Å	$E_{кр.1}$, В/Å	$E_{кр.2}$, В/Å
4	1	1.7	0.5	1.7
6	0.7	1.3	0.4	1.1
8	0.7	1.2	0.4	0.9
10	0.6	1.1	0.3	0.8

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим влияние линейной протяженности модельных молекул на эмиссионные свойства нанотрубок на примере УНТ хиральности (5.0) и (3.3). Выбор индексов хиральности обуславливался примерно одинаковым диаметром УНТ, чтобы исключить данный геометрический фактор из рассмотрения.

Под воздействием постоянного электрического поля, независимо от хиральности и линейной протяженности модельных молекул, наблюдается значительное изменение энергий ЭМО, в то время как энергии ВЗМО и НВМО изменяются в меньшей степени. В электрическом поле происходит расщепление вырожденных по энергии эмиссионных орбиталей. Энергия одной из эмиссионных орбиталей ($\epsilon_{ЭМО1}$) уменьшается, и при некотором значении напряженности поля $E_{кр.1}$ величина энергии ЭМО достигает величины энергии НВМО ($\epsilon_{ЭМО1} = \epsilon_{НВМО}$), а затем при $E_{кр.2}$ — величины энергии ВЗМО ($\epsilon_{ЭМО1} = \epsilon_{ВЗМО}$). Величина $E_{кр.2}$ соответствует минимальной напряженности поля при которой будет наблюдаться процесс холодной эмиссии электронов [6]. Энергия второй эмиссионной орбитали в поле значительно увеличивается и не представляет интереса при описании эмиссионных свойств УНТ.

Как видно из данных табл. 1, при увеличении протяженности модельных ультракоротких УНТ (5.0) и УНТ (3.3) достижение критических значений напряженности электрического поля $E_{кр.1}$ и $E_{кр.2}$ осуществляется при меньших значениях E .

Экстраполяция зависимостей ($\epsilon_{ЭМО1} = \epsilon_{ВЗМО}$) = $f(l_i)$ степенными функциями позволяет спрогнозировать величину напряженности электрического поля, необходимого для наступления холодной эмиссии с достоверностью аппроксимации $r^2 = 0.964$ для УНТ (5.0) и $r^2 = 0.992$ для УНТ (3.3). Используя найденные уравнения экстраполяции ($3.16i^{-0.47}$ для УНТ (5.0) и $5.45i^{-0.85}$ для УНТ (3.3)), для углеродных нанотрубок протяженностью 5 мкм можно ожидать, что холодная эмис-

сия будет наблюдаться при напряженности внешнего электрического поля $E = 300$ В/мкм для УНТ (5.0) и 15 В/мкм для УНТ (3.3), что соответствует экспериментальным данным [8–10].

Проведем сравнение эмиссионных свойств модельных нанотрубок различной хиральности различного диаметра, но одинаковой линейной протяженности, а именно: число циклических углеродных колец при $i = 6$.

Из данных табл. 2 следует, что при увеличении диаметра величина критической напряженности электрического поля $E_{кр.2}$ в случае углеродных нанотрубок хиральности (n,n) практически не изменяется. В то же время, для углеродных нанотрубок хиральности $(n,0)$ эмиссионные свойства УНТ ухудшаются с увеличением диаметра, величина $E_{кр.2}$ для УНТ $(n,0)$ сходится к величине 2.1 В/Å.

Этот результат имеет простую интерпретацию. Увеличение диаметра УНТ приводит к уменьшению кривизны цилиндрической поверхности углеродного остова, тем самым ухудшаются условия для реализации *in plane*-электронного сопряжения — ключевого фактора генерации эмиссионных молекулярных орбиталей. *In plane*-электронное сопряжение УНТ трансформируется в π -электронное сопряжение графена.

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что в углеродных нанотрубках хиральности (n,n) появление полевой эмиссии электронов осуществляется в более слабых полях, чем в УНТ $(n,0)$, что находится в полном соответствии с экспериментальными данными [9]. Установленное асимптотическое соответствие теоретических оценок характеристик полевой эмиссии электронов в УНТ экспериментальным данным, является дополнительным подтверждением механизма хо-

Таблица 2. Критические значения напряженности электрического поля $E_{кр.1}$ и $E_{кр.2}$ при изменении диаметра модельных УНТ

Параметр	Индексы хиральности УНТ при $i = 6$							
	(5.0)	(6.0)	(7.0)	(8.0)	(9.0)	(3.3)	(4.4)	(5.5)
$E_{кр.1}$, В/Å	0.7	0.9	1.1	1.1	1.1	0.4	0.5	0.6
$E_{кр.2}$, В/Å	1.3	1.8	2.0	2.1	2.1	1.1	1.1	1.0

лодной полевой эмиссии в углеродных нанотрубках, предложенного в работе [1].

В заключение авторы выражают глубокую благодарность профессору А.В. Князеву за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томилин О.Б., Родионова Е.В., Родин Е.А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1242.
2. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. // ДАН СССР. 1973. Т. 209. С. 610.
3. Fokin A.A., Jiao H., Schleyer P.v.R. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 9364.
4. Елецкий А.В. // УФН. 2010. Т. 180. № 9. С. 897.
5. Parveen S., Kumar A., Husain S. et al. // Physica B. 2017. V. 505. P. 1.
6. Han S., Ihm J. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 24. P. 241402.
7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
8. Giubileo F., Bartolomeo D., Lemmo A. et al. // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 526.
9. Smith R.C., Cox D.C., Silva S.R.P. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 103112.
10. Passacantando M., Bussolotti F., Santucci S. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 395701.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.023.57

РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ ГЛЮКОЗЫ ПОВЕРХНОСТНО
ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ
СОРБЕНТАМИ

© 2021 г. И. С. Гаркушина^{а,*}, П. Ю. Морозова^а, А. А. Осипенко^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: irin-g16@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2020 г.

После доработки 21.11.2020 г.

Принята к публикации 22.11.2020 г.

Исследованы изотермы равновесной сорбции глюкозы поверхностно импринтированными органично-неорганическими сорбентами на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата. Показано, что модификация сополимера путем формирования импринт-сайтов приводила к снижению сродства сорбционной поверхности и реализации монослойной сорбции молекул глюкозы. При анализе соответствия экспериментальных данных, полученных в условиях проведения сорбции, соответствующих условиям формирования импринт-сайтов, теоретическим моделям сорбции выявлено, что введение 6 мол. % молекул глюкозы в качестве темплата приводило к формированию гомогенной сорбционной поверхности. На основе классификации экспериментальных изотерм сорбции Джайлза и теоретических моделей изотерм сорбции определена доступная для целевого сорбтива поверхность органично-неорганических сорбентов в системе “жидкость – твердое тело”.

Ключевые слова: изотермы сорбции, модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха, модель Брунауэра–Эмметта–Теллера, площадь поверхности, молекулярный импринтинг

DOI: 10.31857/S0044453721090053

Изучение равновесной сорбции целевого объекта основывается на исследовании изотерм сорбции, характеризующих зависимость равновесной сорбционной емкости q_{eq} от концентрации C_{eq} сорбируемого компонента при постоянной температуре. Характер изотерм сорбции позволяет установить природу межмолекулярных взаимодействий между сорбируемым веществом (сорбтивом) и сорбентом и определить наиболее оптимальные условия для связывания сорбированного вещества (сорбата). Большое внимание исследователей получили сорбенты различной структурной организации для высокоселективной сорбции целевых компонентов, такие как молекулярно-импринтированные [1–3], и органично-неорганические сорбенты, содержащие различные наночастицы [4–6]. Однако, внимание уделяется преимущественно синтезу и характеристике полученных полимеров и в меньшей степени их сорбционным свойствам. В то время как тонкости взаимодействия сорбтива с полимерной матрицей, например, ориентация молекул сорбтива, определение степени сродства, монослойности или полислойности сорбции, выявление характера распределения молекул сорбтива на

сорбционных сайтах в процессе сорбции, остаются малоизученными.

Одновременно определение удельной площади поверхности полимерных сорбентов осуществляется преимущественно по IUPAC, которые рекомендуют использовать метод Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) при анализе изотерм адсорбции газа N_2 [7]. В случае, если структура полимера не изменяется в сухом и набухом состоянии, то полученная площадь поверхности будет одинакова как в системе “газ–твердое тело”, так и в системе “жидкость–твердое тело”. Однако, для полимеров различной структурной организации обычным является набухание в растворе, используемом при сорбции [8, 9]. В результате этого происходит увеличение полимерной матрицы в среде термодинамически выгодного растворителя и образование гелевой пористости за счет взаимодействия поверхности полимера с молекулами растворителя [10, 11]. Кроме того, молекулы сорбтива, как правило, имеют размеры, превышающие размеры N_2 ($d = 0.36$ нм) [12] и соответственно не могут проникнуть в определенные виды пор (микропоры < 2 нм, мезопоры от 2 до 50 нм, макропоры > 50 нм). В результате поверхность, определенная адсорбцией N_2 , не будет адекватно

описывать сорбционную поверхность полимера, доступную для взаимодействия с более крупными молекулами.

Следовательно, определение площади поверхности в системе “жидкость—твердое тело” позволит выявить доступную для целевых молекул сорбтива площадь сорбционной поверхности. Кроме того, эта информация будет важной характеристикой полимерных сорбентов, создаваемых для высокоселективного выделения (извлечения) определенных молекул целевого сорбтива из культуральных или физиологических жидкостей.

Цель данной работы — изучение равновесной сорбции глюкозы поверхностно импринтированными органо-неорганическими сорбентами на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата. В качестве молекулы целевого объекта была выбрана глюкоза, поскольку она является гидрофильным гидроксильным гидроксидом, способным к образованию водородных связей, а также целевым метаболитом в крови при гипергликемии. Структурно молекула глюкозы представляет собой шестичленное кольцо с типичной длиной углерод—углеродной связи ~0.15 нм и размером молекулы ~1.0 нм, измеренным по длинной оси, и ~0.5 нм, измеренным по короткой оси.

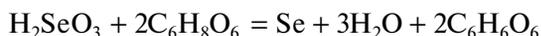
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Селенистая кислота H_2SeO_3 (99%, Ленреактив, Санкт-Петербург), аскорбиновая кислота $C_6H_8O_6$ (99%, Вектон, Санкт-Петербург), поливинилпирролидон (ПВП, $M_w = 55\ 000$, Aldrich, Германия), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА, 97%, Aldrich, Германия), этиленгликоль диметакрилат (ЭГДМА, 98%, Aldrich, Германия), персульфат аммония (99%, Реахим Санкт-Петербург), бутанол (97%, Вектон, Санкт-Петербург).

Синтез наночастиц Se, стабилизированных поли-N-винилпирролидоном

Наночастицы Se синтезированы в результате окислительно-восстановительной реакции:



в присутствии ПВП ($M = 55\ 000$) в качестве стабилизатора наночастиц в концентрационном соотношении ПВП/Se = 10 мас. %/1 мас. %. Подробное описание синтеза и морфологии образовавшегося комплекса представлено в работе [13].

В измерительную колбу объемом 50 мл с 5 мл 0.1 мас. % раствора ПВП последовательно вводили 3 мл воды, 1 мл 0.1635 мас. % раствора селенистой кислоты и 1 мл 0.447 мас. % раствора аскорбиновой кислоты. Синтез наночастиц Se осуществляли при постоянном перемешивании

(200 об/мин) при комнатной температуре в течение 20 мин. О завершении реакции синтеза свидетельствовало изменение окраски раствора от прозрачного до бледно-оранжевого.

Синтез поверхностно импринтированных органо-неорганических сорбентов

Синтез Se-содержащих полимерных сорбентов осуществляли методом свободной радикальной эмульсионной сополимеризации ГЭМА и ЭГДМА в присутствии наночастиц Se [14]. Общая концентрация мономеров в полимеризационной смеси составляла 30 мас. %, соотношение ГЭМА и ЭГДМА составляло 80 мол. % и 20 мол. % соответственно. Поверхностный сорбционный слой гибридной матрицы ГЭМА-ЭГДМА@Se/ПВП модифицировали методом молекулярного импринтинга путем введения темплатных молекул после начала формирования латексных частиц.

По окончании синтеза наночастиц Se, стабилизированных ПВП, в инертной атмосфере аргона в колбу последовательно вводили 1.2 г ГЭМА, 0.6 г ЭГДМА и 1.2 г ГЭМА вместе с молекулами глюкозы в качестве темплата в количестве 2, 6 и 10 мол. % (МИП-2, МИП-6 и МИП-10 соответственно). После введения инициаторной системы, состоящей из персульфата аммония и аскорбиновой кислоты (1 мас. %), и образования латекса в реакционную смесь вводили 4 мл бутанола. Синтез осуществляли при постоянном перемешивании (200 об/мин) при 37°C в течение 1 ч. После синтеза полимеры помещали в термостат на сутки при 37°C. Молекулы темплата из сформированных гранул удаляли многократной экстракцией этанолом и дистиллированной водой. Синтез контрольного полимера (КП) осуществляли аналогичным образом без введения молекул глюкозы в полимеризационную смесь. Для исследования физико-химических и сорбционных свойств использовали фракцию 160–315 мкм.

Методы исследования физико-химических свойств сорбентов

Насыпную плотность ρ_n сорбентов определяли весовым методом путем взвешивания на аналитических весах 1 см³ сорбента. Данная величина включает в себя истинную плотность сорбентов, пустоты (пористость) и межчастичное пространство. Истинную плотность ρ_i исследовали методом пикнометрии. Пикнометрию проводили при комнатной температуре. Для равномерного смачивания пикнометра жидкостью его тщательно мыли хромовой смесью, затем водой, ополаскивали дистиллированной водой, спиртом и ацетоном и высушивали. Далее пикнометр взвешивали, наполняли исследуемым сорбентом и определяли массу. Затем наполняли пикнометр

жидкостью (дистиллированной водой) сначала 0.5 объема для вытеснения воздуха, а далее до калибровочной метки и определяли массу пикнометра с сорбентом и водой. Для определения уточненного объема жидкость в пикнометре заливали до метки и взвешивали.

Истинную плотность $\rho_{\text{и}}$ сорбента рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{и}} = \frac{m_{\text{сорб}}}{V_{\text{сорб}}} = \frac{m_2 - m_1}{V_{\text{пж}} - V_{\text{ж}}} = \frac{(m_2 - m_1)\rho_{\text{ж}}}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)},$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность пикнометрической жидкости при температуре в условиях эксперимента (1 г/см³), г/см³; $V_{\text{пж}}$ и $V_{\text{ж}}$ – уточненный объем жидкости в пикнометре и объем измеряемой жидкости, мл; m_1, m_2, m_3 и m_4 – масса пикнометра, пикнометра с сорбентом, пикнометра с сорбентом и водой и жидкости с пикнометром, г.

Пористость сорбентов (%) рассчитывали, как:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{\text{и}}}{\rho_{\text{н}}}\right) \times 100.$$

Коэффициент набухания $K_{\text{наб}}^{\text{вода}}$ сорбентов определяли как отношение между объемом набухшего в течение 24 ч в дистиллированной воде сорбента $V_{\text{наб}}$ (мл) к объему сухого сорбента $V_{\text{сух}}$ (мл).

Равновесная сорбция глюкозы

Равновесную сорбцию глюкозы поверхностно-импринтированными гранульными сорбентами осуществляли из физиологического раствора (0.9% NaCl, pH 7.4). Набухшие гранулы сорбентов (30 мг) помещали во флаконы с растворами глюкозы различных концентраций: 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 5.0, 8.0, 9.0, 10.0 ммоль/л и объемами 10 мл. Далее флаконы помещали на перемешивающее устройство при постоянной температуре. Через 16 ч отбирали аликвоту из каждого флакона и измеряли равновесную концентрацию глюкозы.

Концентрацию глюкозы в растворе определяли спектрофотометрическим методом при предварительном окрашивании раствора О-толуидиновым реактивом [15]. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-256 УВИ при длине волны 630 нм. Калибровочная кривая зависимости оптической плотности от концентрации глюкозы в физиологическом растворе сохраняла линейность до 2.0 ммоль/л.

Сорбционную емкость сорбентов (q_{eq} , ммоль/кг) рассчитывали согласно формуле:

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})V}{m},$$

где C_0 и C_{eq} – исходная и равновесная концентрации глюкозы в растворе соответственно, ммоль/л; V – объем раствора, мл; m – масса сухого сорбента, г.

Аппроксимацию полученных изотерм сорбции глюкозы на поверхностно импринированных сополимерах осуществляли методом нелинейной регрессии с помощью программы OriginLab при использовании алгоритма Levenberg Marquardt. Для анализа использовали модели Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ.

Модель Ленгмюра подразумевает сорбцию молекул сорбтива на гомогенной сорбционной поверхности с образованием конечного монослоя и описывается следующим уравнением:

$$q_{\text{eq}} = \frac{q_{\text{max}}K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}},$$

где q_{max} – максимальная сорбционная емкость монослоя (ммоль/г), K_L – константа распределения (л/ммоль), соответствующая обратной равновесной концентрации сорбтива, при которой достигается насыщение половины максимальной емкости сорбента.

Модель Фрейндлиха основана на взаимодействии молекул сорбтива с гетерогенной сорбционной поверхностью и описывается уравнением:

$$q_{\text{eq}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n_f},$$

где K_F – константа Фрейндлиха, относящаяся к степени сродства (адсорбционная способность), $1/n_f$ – индекс (фактор) гетерогенности. Модель Фрейндлиха удовлетворительно применяется при низких концентрациях сорбтива. Большая величина константы Фрейндлиха K_F показывает меру максимальной сорбционной емкости. Обычно при сорбции фактор гетерогенности $1/n_f$ колеблется от 0 до 1, стремясь к 0 по мере повышения гетерогенности. Значение $1/n_f = 1$ показывает, что сорбционная поверхность гомогенна. Модель Фрейндлиха применима как для монослойной сорбции, так и для полислойной сорбции [16].

Модель БЭТ так же, как модель Ленгмюра подразумевает взаимодействие молекул сорбтива с гомогенной сорбционной поверхностью. Однако без учета взаимодействия между молекулами сорбата описывает послышное заполнение сорбционных центров молекулами сорбтива и выражается уравнением:

$$q_{\text{eq}} = q_{\text{max}} \frac{K_L C_{\text{eq}}}{(1 - K_U C_{\text{eq}})(1 - K_U C_{\text{eq}} + K_L C_{\text{eq}})},$$

где K_U – константа равновесия сорбции для верхних слоев (л/ммоль); K_L – константа равновесия сорбции для первого слоя (л/ммоль). В случае отсутствия верхних слоев молекул сорбтива, т.е. $K_U = 0$, уравнение модели БЭТ преобразуется в уравнение Ленгмюра.

Применимость теоретических моделей изотерм сорбции к полученным экспериментальным данным оценивали по функциям статистических

Таблица 1. Физико-химические свойства поверхностно импринтированных молекулами глюкозы органо-неорганических сорбентов

Сорбент	$\rho_{и}$	$\rho_{н}$	$\varepsilon, \%$	$K_{наб}^{вода}$
КП	1.37	0.57	59	2.4
МИП-2	1.10	0.62	44	2.0
МИП-6	1.03	0.54	48	2.2
МИП-10	1.07	0.63	41	2.5

погрешностей, рассчитываемых в OriginLab: скорректированному коэффициенту детерминации ($adj. R^2$) и приведенному критерию согласия (χ^2). Коэффициент R^2 используется для анализа степени соответствия теоретической модели экспериментальным данным, его значение варьируется от 0 до 1 [17]. Если значения R^2 стремятся к единице, то теоретические модели наиболее соответствуют экспериментальным кривым. При экспериментальных значениях q_{eq} , сопоставимых с теоретическими, критерий χ^2 близок к 0. Высокое значение χ^2 указывает на значительное несоответствие экспериментальных и теоретических данных. Следовательно, наиболее подходящей будет модель, при аппроксимации которой будет наблюдаться наименьшее значение χ^2 , а также значения R^2 будут стремиться к 1.

Площадь сорбционной поверхности в системе “жидкость–твердое тело” рассчитывали согласно следующему уравнению:

$$S_{уд} = S_{глю} N_{мол},$$

где $S_{глю}$ – площадь молекулы глюкозы в горизонтальной ориентации (0.393 нм^2), $N_{мол}$ – число молекул глюкозы (мол):

$$N_{мол} = N_A q_{max},$$

где N_A – число Авагадро ($6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства поверхностно импринтированных молекулами глюкозы органо-неорганических сорбентов

Синтезированные полимерные матрицы набухали в воде более чем в 2 раза (табл. 1). Следовательно, площади поверхностей исследуемых полимерных сорбентов, определенные в сухом состоянии (методом адсорбции N_2) не будут соответствовать площадям полимерных матриц, задействованных при осуществлении сорбции глюкозы из водного раствора. Кроме того, при синтезе МИПов в полимеризационную смесь вводили молекулы целевого объекта, вокруг которых происходило формирование полимерной

матрицы. В результате сформированные импринт-сайты модифицировали матрицу МИПов по сравнению с КП. При этом наблюдалось снижение $K_{наб}$ синтезированных МИПов по сравнению с КП, что свидетельствовало о формировании более жесткой сетчатой матрицы. Одновременно в ряду МИПов наблюдалось увеличение $K_{наб}$.

Изотермы сорбции глюкозы

По классификации Джайлза по типу кривой изотермы сорбции в системе “жидкость – твердое тело” можно интерпретировать механизм заполнения сорбционных центров молекулами сорбтива [18]. Введение глюкозы в полимеризационную смесь при синтезе привело к созданию специфичных сайтов связывания и, соответственно, к изменению сорбционной поверхности полимерной сетки ГЭМА–ЭГДМА. Это отразилось на изменении типа изотерм сорбции глюкозы синтезированными сорбентами при температуре сорбционной системы 293 К от *H3* (КП) через *L3* (МИП-2) и *L3a* (МИП-6) к *S3a* (МИП-10) (рис. 1). При слабых концентрациях молекулы сорбтива обладали сильным сродством к КП. При этом с ростом концентрации сорбтива на кривой изотермы наблюдался перегиб, который свидетельствовал о формировании монослоя. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдалось увеличение сорбции. Это свидетельствовало о способности сформированного монослоя взаимодействовать с несорбированными молекулами сорбтива. В результате при больших концентрациях сорбтива реализовывалась полислояная сорбция.

Формирование ипринт-сайтов при модификации сорбционной поверхности сополимера ГЭМА–ЭГДМА привело к снижению сродства молекул сорбтива к сорбционной поверхности. Одновременно незначительный рост сорбции на МИПах при больших концентрациях свидетельствовал о взаимодействиях сорбат–сорбат и реализации полислояной сорбции глюкозы. Модификация сорбционной поверхности введением 10 мол. %, по всей видимости, привела к созданию неполноценных сайтов связывания, тем самым снизив сродство полимера к молекулам глюкозы. Таким образом, формирование монослоя осуществлялось путем совместной сорбции, т.е. свободная молекула глюкозы в процессе сорбции одновременно взаимодействовала как с поверхностью сорбента, так и с сорбированной молекулой.

При сорбции глюкозы на синтезированных сорбентах при температуре 310 К (температуре синтеза) формы изотерм сорбции изменились (рис. 2). Так, сорбция на КП стала описываться изотермой типа *L4*, как и на МИП-2, на МИП-6 – *S2*, на МИП-10 – *S4*. При малых концентрациях

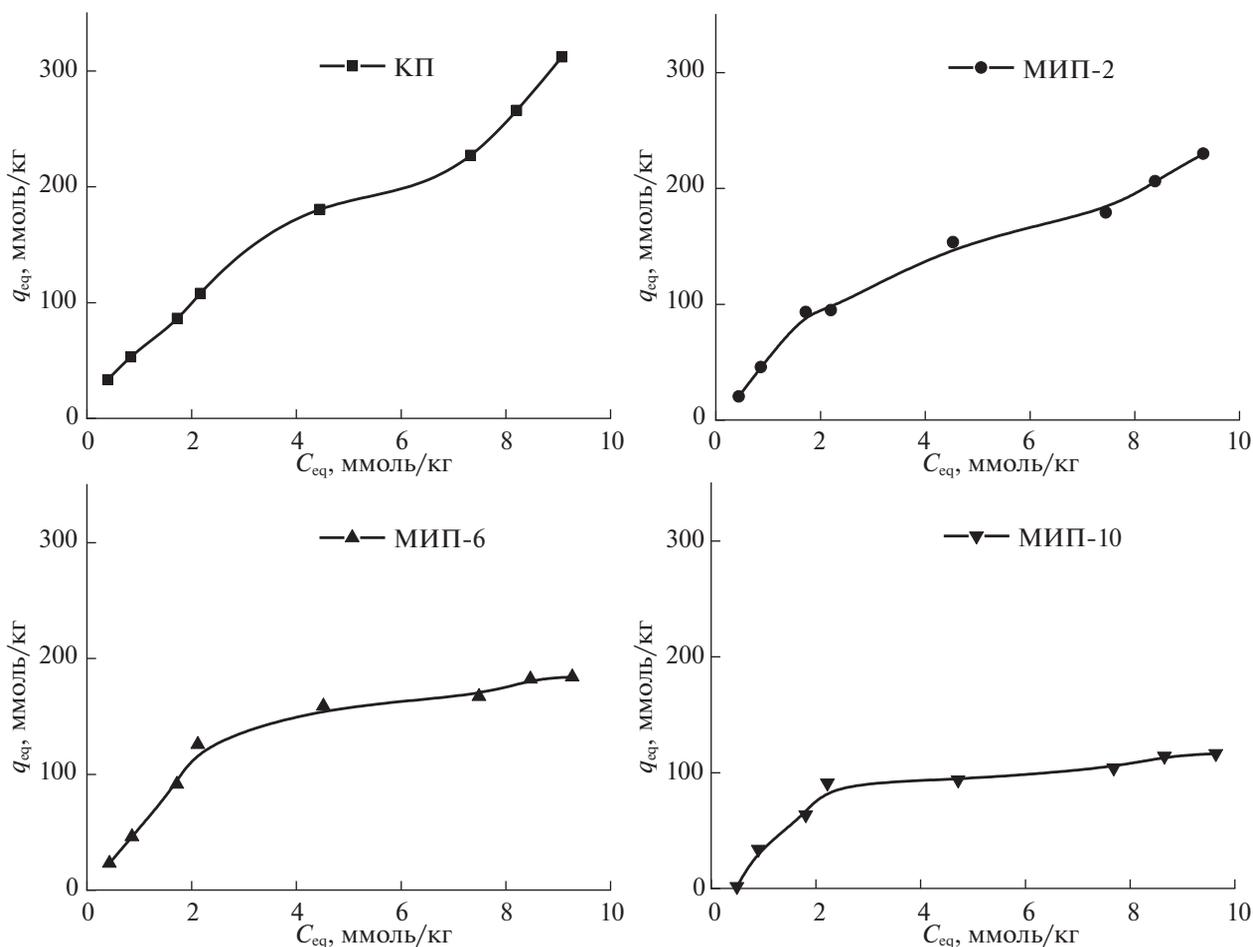


Рис. 1. Изотермы сорбции глюкозы поверхностно импринтированными сорбентами при температуре 293 К.

сорбтива в растворе сорбция на КП не зависела от температуры. Однако, при больших концентрациях наблюдалось формирование плато на кривой изотермы сорбции при 310 К. Это свидетельствовало о насыщении сорбента при меньших концентрациях сорбтива по сравнению с сорбцией при 293 К. При этом первое плато изотермы сорбции на МИП-2 было значительно короче, чем при сорбции на КП. Это свидетельствовало об увеличении сродства вновь сформированной сорбционной поверхности МИП-2 по сравнению с монослоем сформированным на КП. Изменение типа кривых изотерм сорбции глюкозы на МИП-6 от L к S свидетельствовало об улучшении доступности сорбционных центров при изменении температуры сорбции, причем доступность сорбционных центров МИП-6 увеличилась по сравнению с МИП-2. Увеличение сорбционных емкостей и доступность сорбционных центров поверхностно импринтированных гранул при 310 К по сравнению с сорбционными емкостями, полученными при сорбции в условиях пониженной температуры, также могло свидетельствовать

об улучшении специфичной сорбции в результате того, что при данной температуре, соответствующей температуре синтеза, импринт-сайты комплементарны молекулам глюкозы. Это также отразилось на значительном улучшении сорбции глюкозы на МИП-10 при температуре 310 К (рис. 2) по сравнению с сорбцией при 293 К (рис. 1). Одновременно наличие единственного плато на изотермах сорбции на МИПах свидетельствовало о реализации монослойной сорбции в сравнении с сорбцией на КП.

Анализ моделей изотерм сорбции

Расчет констант равновесной сорбции глюкозы органо-неорганическими поверхностно-импринтированными сорбентами посредством модельных изотерм осуществляли методом нелинейной регрессии с помощью программного обеспечения OriginLab (табл. 2). В качестве модельных изотерм использовали модели Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ.

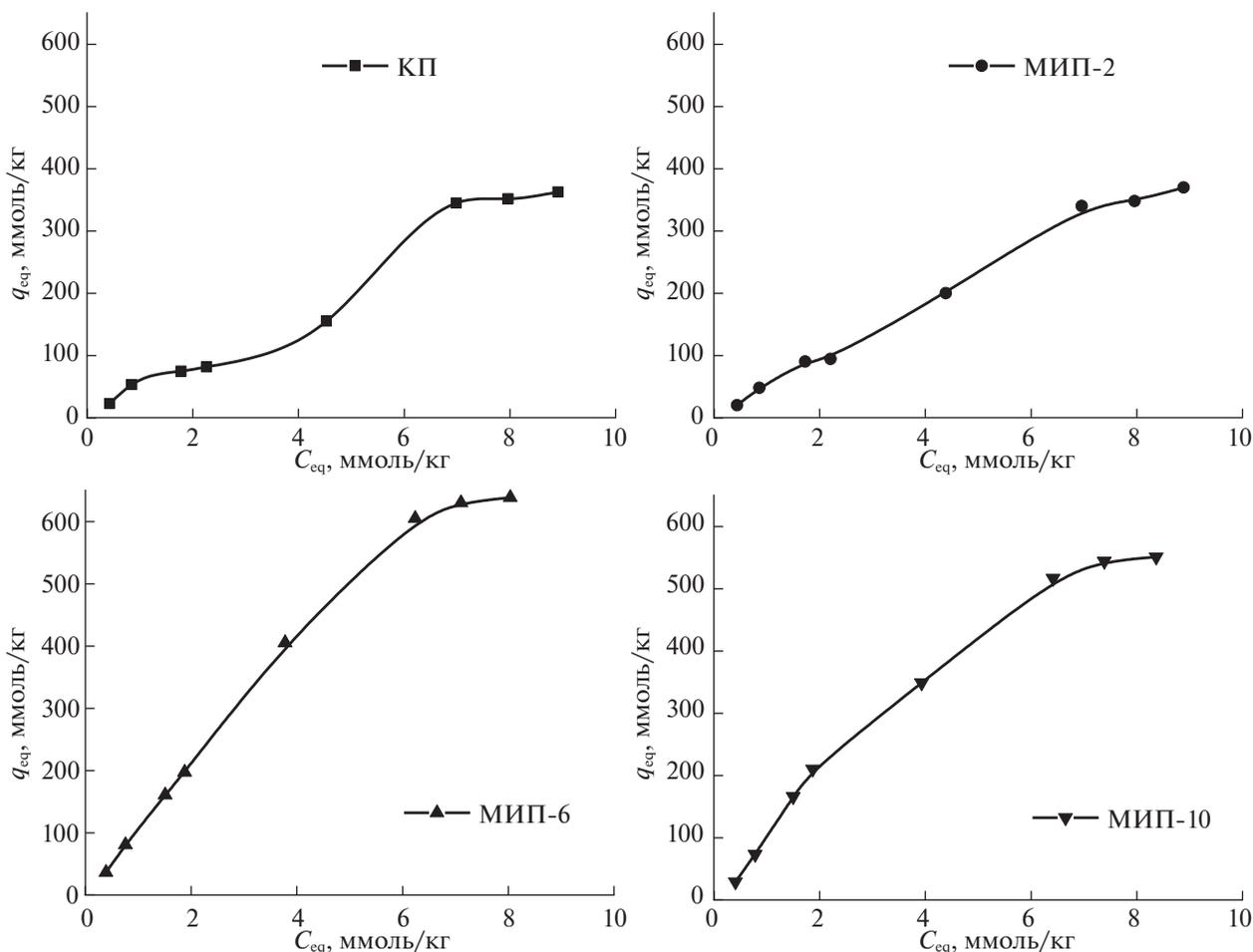


Рис. 2. Изотермы сорбции глюкозы поверхностно-импринтированными сорбентами при температуре 310 К.

Аппроксимация экспериментальных данных моделью Ленгмюра удовлетворительно осуществлялась при температуре 293 К до равновесной концентрации глюкозы – 7.5 ммоль/л при сорбции на всех исследуемых сорбентах; при температуре 310 К – до 2.2 ммоль/л на КП и МИП-2, 6.2 ммоль/л на МИП-6 и 7.4 ммоль/л на МИП-10. Поскольку модель Ленгмюра предполагает формирование монослоя, можно сделать вывод, что в случае сорбции глюкозы на исследуемых полимерных сорбентах формирование монослоя осуществлялось до указанных концентраций сорбтива. Однако при сорбции глюкозы на МИПах при температуре 310 К теоретическая кривая Ленгмюра не выходила на плато. Следовательно, несмотря на достаточно высокие значения R^2 и низкие значения показателя χ^2 (табл. 2), нельзя считать, что экспериментальные данные сорбции глюкозы удовлетворяют модели Ленгмюра. Возможно, это связано с совместной сорбцией молекул глюкозы на исследуемых МИПах.

Моделью Фрейндлиха экспериментальные данные изотерм сорбции глюкозы при 293 К удо-

влетворительно описывались до равновесной концентрации: для КП – 4.5 ммоль/л, МИП-2 – 1.8 ммоль/л, МИП-6 и МИП-10 – 2.2 ммоль/л; при 310 К до равновесной концентрации: КП и МИП-2 – 1.8 ммоль/л, МИП-6 – 3.8 ммоль/л и МИП-10 – 1.9 ммоль/л (табл. 2). При сорбции глюкозы на исследуемых полимерах при 293 К значения K_F (меры максимальной сорбционной емкости) снижались с ростом введенного темплатта. Однако для сорбции при 310 К наблюдалась обратная зависимость K_F от количества введенного темплатта.

Значения фактора гетерогенности $1/n_f$ при аппроксимации сорбции глюкозы на КП не зависели от температуры, были одинаковыми и меньше 1 (табл. 2). Это свидетельствовало о гетерогенной сорбционной поверхности КП. Однако для сорбции на МИП-2, МИП-6 и МИП-10 при обеих температурах значения $1/n_f$ были больше 1. Одновременно при 310 К (температура синтеза и формирования импринт-сайтов) значения $1/n_f$ были меньше, чем при 293 К, и в случае МИП-2 и

Таблица 2. Константы равновесной сорбции глюкозы поверхностно импринтированными сорбентами, рассчитанные посредством модельных изотерм методом нелинейной регрессии

Константы	КП	МИП-2	МИП-6	МИП-10	КП	МИП-2	МИП-6	МИП-10
	$T = 293 \text{ K}$				$T = 310 \text{ K}$			
Модель Ленгмюра								
K_L , л/ммоль	0.16	0.25	0.39	0.41	0.55	0.19	0.03	0.08
q_{\max} , ммоль/г	0.42	0.28	0.24	0.15	0.15	0.33	4.31	1.45
R^2	0.9947	0.9861	0.9657	0.8948	0.9511	0.9565	0.9981	0.9947
$\chi^2 \times 10^{-5}$	3.00	5.16	13.38	17.83	3.42	5.48	9.01	22.22
Модель Фрейндлиха								
K_F , л/ммоль	0.060	0.052	0.053	0.029	0.051	0.052	0.104	0.98
$1/n_f$	0.73	1.07	1.10	1.41	0.70	1.01	1.02	1.23
R^2	0.9977	0.9974	0.9883	0.9418	0.8656	0.9862	0.9996	0.9972
$\chi^2 \times 10^{-5}$	0.76	0.36	2.46	8.61	9.20	1.71	0.72	1.93
Модель БЭТ								
K_U , л/ммоль	0.06	0.03	0	0	0.11	0.07	0	0
K_L , л/ммоль	0.59	0.44	0.39	0.42	0.98	0.25	0.03	0.08
q_{\max} , ммоль/г	0.16	0.17	0.24	0.14	0.09	0.22	4.34	1.45
R^2	0.9895	0.9819	0.9650	0.8952	0.9975	0.9959	0.9975	0.9935
$\chi^2 \times 10^{-5}$	11.27	10.47	13.66	17.58	3.49	5.85	1.19	27.34
Модель Ленгмюра как частный случай БЭТ ($K_U = 0$)								
K_L , л/ммоль	0.16	0.25	–	–	0.55	0.20	–	–
q_{\max} , ммоль/г	0.42	0.28	–	–	0.15	0.33	–	–
R^2	0.9948	0.9860	–	–	0.9012	0.9556	–	–
$\chi^2 \times 10^{-5}$	2.92	5.18	–	–	6.81	5.57	–	–

МИП-6 свидетельствовали об их гомогенных сорбционных поверхностях. В то время как при сорбции на МИП-10 как при 293 К, так и при 310 К значения $1/n_f$ были больше 1 и свидетельствовали о физических взаимодействиях при сорбции, которые, по всей видимости, могли быть обусловлены связыванием молекул глюкозы с сорбентом в результате совместной адсорбции. С одной стороны, значения $1/n_f$, стремящиеся к 1, указывают на гомогенную сорбционную поверхность, с другой стороны, введение большого количества темплата при синтезе могло привести к созданию неполноценных импринт-сайтов на поверхности МИП-10, в результате чего была сформирована модифицированная сорбционная поверхность с низким сродством к темплату, требующая дополнительного взаимодействия для связывания сорбата.

Экспериментальные данные изотерм сорбции при 293 К удовлетворительно аппроксимировались уравнением БЭТ на всех исследуемых полимерах во всем диапазоне концентраций. Однако при 310 К сорбция глюкозы на КП и МИП-2 удовлетворительно аппроксимировалась уравнением БЭТ до равновесной концентрации 7.0 ммоль/л,

на МИП-6 – 6.2 ммоль/л и на МИП-10 – 7.4 ммоль/л (табл. 2). Для сравнения с моделью Ленгмюра, т.е. $K_U = 0$, аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась до тех же равновесных концентраций, что и при аппроксимации уравнением Ленгмюра.

При сорбции глюкозы на КП и МИП-2 экспериментальные данные хорошо описывались уравнением БЭТ как при 293 К, так и при 310 К во всем диапазоне исследуемых концентраций, что свидетельствовало о полислойной сорбции (табл. 2). Описание моделью БЭТ экспериментальных данных сорбции глюкозы при температуре 293 К и при 310 К на МИП-6 и МИП-10 указывало на формирование монослоя, поскольку $K_U = 0$. При этом данные, полученные при расчете по модели БЭТ, были сопоставимы с рассчитанными по модели Ленгмюра. Однако теоретическая кривая модели БЭТ при сорбции глюкозы на МИП-6 и МИП-10 при 310 К не выходила на плато, как и при аппроксимации моделью Ленгмюра. Следовательно, сорбция глюкозы на МИП-6 и МИП-10 не удовлетворяла как модели БЭТ, так и модели Ленгмюра, соответствие которым свидетельствует о формировании монослоя молекул сорбата на

Таблица 3. Площади сорбционной поверхности гранульных поверхностно-импринтированных органо-неорганических сорбентов

Сорбент	$T = 293 \text{ K}$			$T = 310 \text{ K}$		
	q_{max} , ммоль/г	$N \times 10^{20}$, мол/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	q_{max} , ммоль/г	$N \times 10^{20}$, мол/г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
КП	0.42	2.53	99	0.15	0.90	35
МИП-2	0.28	1.69	66	0.33	1.99	78
МИП-6	0.24	1.44	57	—	—	—
МИП-10	0.14	0.84	33	—	—	—

гомогенной поверхности. Одновременно эти модели не учитывают взаимодействия молекул сорбата между собой, как в случае сорбции молекул глюкозы на МИП-10 (S-тип), а также распределение молекул сорбтива к вновь открывающимся сорбционным центрам, как в случае сорбции на МИП-6 (C-тип).

Одновременно с помощью модели БЭТ были рассчитаны значения q_{max} , характеризующие монослойное заполнение сорбционной поверхности молекулами сорбата, и величины $S_{\text{уд}}$ исследуемых сорбентов (табл. 2, 3). При 293 К при введении молекул глюкозы в качестве темплата сорбционная поверхность сополимера ГЭМА–ЭГДМА уменьшалась. Однако при температуре 310 К величина $S_{\text{уд}}$ (МИП-2) была практически в 2 раза выше, чем для КП. Полученные с помощью модели БЭТ значения q_{max} для сорбции глюкозы на МИП-6 и МИП-10 при температуре 310 К не могут быть проанализированы и использованы для расчета $S_{\text{уд}}$, так как несмотря на то, что, согласно модели Фрейндлиха, МИП-6 имел гомогенную сорбционную поверхность, а МИП-10 — модифицированную поверхность со слабым сродством к сорбату, что было подтверждено типом изотермы сорбции, теоретические кривые модели БЭТ и модели Ленгмюра не выходили на плато.

Таким образом, равновесная сорбция глюкозы поверхностно-импринтированными гранульными Se-содержащими сорбентами представляет значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В результате проведенных исследований показано, что увеличение сорбционных емкостей МИП-6 и реализация монослойной сорбции глюкозы при температуре 310 К, с одной стороны, обусловлены увеличением доступности сорбционных центров (C-тип изотерм сорбции). С другой стороны, происходило улучшение сорбции в результате того, что при данной температуре, соответствующей температуре синтеза, импринт-сайты были комплементарны молекулам глюкозы. Увеличение количества вводимого темплата приводило, с одной стороны, к снижению сродства и $S_{\text{уд}}$ сорбционной поверхности сополимера ГЭМА–ЭГДМА

при сорбции 293 К, а, с другой стороны, способствовало созданию условий для реализации монослойной сорбции молекул глюкозы при температуре 310 К. Знание природы и характера связывания глюкозы с полимерной матрицей позволило определить доступную величину $S_{\text{уд}}$ сорбентов для целевого сорбата в системе “жидкость–твердое тело”, а также равновесные параметры, необходимые для определения условий динамической сорбции метаболита на гемосорбционных колонках при экстренной эфферентной терапии гипергликемии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00835.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Venkataraman A.K., Clegg J.R., Peppas N.A. // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 8. № 34. P. 7685. <https://doi.org/10.1039/d0tb01627f>
2. Saad E.M., El Gohary N., Abdel-Halim M. et al. // Food Chem. 2021. V. 335. P. 127644. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127644>
3. Zhang Z., Zhang X., Niu D. et al. // J. Hazard. Mater. 2017. V. 328. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.003>
4. Fernandes R.S., Dinc M., Raimundo I. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 264. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.019>
5. Wei Z.H., Zhang R.R., Mu L.N. et al. // Eur. Polym. 2019. V. 121. P. 109301. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109301>
6. Li M., Zhao M., Zhai J. et al. // Kexue Tongbao/Chinese Science Bulletin. 2019. V. 64. № 13. P. 1321. <https://doi.org/10.1360/N972018-01086>
7. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
8. Kappert E.J., Raaijmakers M., Tempelman K. et al. // J. Memb. Sci. 2019. V. 569. P. 177. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.059>
9. Hernandez-Martínez A.R., Lujan-Montelongo J.A., Silva-Cuevas C. et al. // React. Funct. Polym. 2018. V. 122. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.11.008>

10. Jeřábek K. // Anal. Chem. 1985. V. 57. № 8. P. 1598.
<https://doi.org/10.1021/ac00285a023>
11. Garkushina I., Polyakova I., Pisarev O. et al. // Sep. Sci. Technol. 2020. V. 55. № 2. P. 377.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577452>
12. Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P. et al. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition. Elsevier Inc., 2013. 626 p.
<https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>.
13. Valueva S.V., Titova A.V., Borovikova L.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 9. P. 1633.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415090356>
14. Polyakova I.V., Borovikova L.N., Kipper A.I. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 6. P. 901.
<https://doi.org/10.1134/s1070427217060106>
15. Otto J. // Chemie unserer Zeit. 1987. V. 21. № 6. P. 208.
<https://doi.org/10.1002/ciuz.19870210608>
16. Yang C. // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 208. № 2. P. 379.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5843>
17. Jasper E.E., Ajibola V.O., Onwuka J.C. et al. // Appl. Water Sci. 2020. V. 10. № 6. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y>
18. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N. et al. // J. Chem. Soc. 1960. P. 3973.
<https://doi.org/10.1039/jr9600003973>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723:66.081.32

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ 4-ГИДРОКСИ-3-МЕТОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ NORIT GAC 1240W В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. А. А. Сушкова^а, А. Ю. Шолохова^б, Т. В. Елисеева^{а,*}, И. В. Воронюк^а

^а ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

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

*e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.12.2020 г.

После доработки 05.12.2020 г.

Принята к публикации 03.01.2021 г.

Проведена оценка равновесных характеристик сорбции 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина) активированным углем Norit GAC 1240W при различных температурах. Выявлено, что в исследуемом диапазоне температур поглощение данного замещенного гидроксibenзальдегида активированным углем имеет мономолекулярный характер и описывается уравнением Ленгмюра. Получены значения термодинамических характеристик сорбции ванилина применяемым сорбентом и установлено, что процесс является экзотермическим. Показано, что при поглощении рассматриваемого гидроксibenзальдегида гранулированным углем Norit энтропийный фактор вносит определяющий вклад в свободную энергию процесса. В работе исследовано влияние температуры на кинетику сорбции ванилина, определено время достижения равновесия в системе сорбент–сорбат. Экспериментальными методами установлено, что стадия внешней диффузии сорбата лимитирует процесс поглощения ванилина активированным углем Norit во всем диапазоне исследуемых температур.

Ключевые слова: ванилин, сорбция, гранулированный активированный уголь, кинетика, равновесие

DOI: 10.31857/S0044453721090259

4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин) широко применяется в кондитерской и пищевой промышленности, в парфюмерии. За счет наличия в структуре молекулы гидроксильной, метоксильной и альдегидной групп данный замещенный бензальдегид может служить исходным соединением для получения на его основе целого ряда новых химических веществ, обладающих ценными и полезными свойствами. Его также используют при синтезе и модификации полимерных материалов [1, 2]. Натуральный ванилин, выделяемый из стручков растения семейства Орхидных, является дорогостоящим и не позволяет удовлетворять увеличивающийся мировой спрос на данный ароматизатор, поэтому большая часть используемого продукта производится синтетическим путем из эвгенола, гваякола и лигнинсодержащего сырья [3, 4]. В связи с этим актуальной задачей представляется разработка способов извлечения ванилина из производственных растворов, содержащих помимо него значительное количество различных примесей. Одним из эффективных методов выделения орга-

нических веществ является сорбция, лежащая в основе многих известных технологических процессов.

Ванилин, как известно из литературы, может быть выделен из жидких сред с использованием различных сорбентов. Установлена возможность использования неионогенных сорбентов для его извлечения из водных растворов по механизму физической адсорбции [5, 6]. Специальное модифицирование может способствовать увеличению емкости сорбента по гидроксibenзальдегиду. В частности, в работе [7] проведено модифицирование макропористого хлорметилированного полистирола различными количествами анизола и установлено, что повышенная адсорбционная способность таких сорбентов по отношению к ванилину обусловлена образованием водородной связи между гидроксильной группой молекулы сорбата и атомом кислорода метоксигруппы анизола.

Селективность по отношению к гидроксibenзальдегидам проявляют низкоосновные анионообменники [8, 9]. Их поглощение такими анионообменниками осуществляется за счет химиче-

ского взаимодействия между карбонильной группой гидроксibenзальдегида и первичными, а также вторичными аминогруппами сорбента с образованием ковалентных связей (хемосорбция). Дополнительный вклад в поглощение вносят водородные связи, образующиеся между гидроксильными группами ванилина и третичными аминогруппами сорбента.

Имеются данные по извлечению ванилина из водных растворов высокоосновными анионообменниками [10]. В этом случае основной механизм поглощения – перезарядка молекулы ванилина в щелочной среде внутреннего раствора фазы сорбента с образованием ванилат-ионов с последующим ионным обменом ванилат-ионов с функциональными группами анионообменника. Возможны также взаимодействия за счет слабых физических сил.

Изучение особенностей сорбции ванилина на активированном угле является малоизученной и актуальной задачей. Оно необходимо для оценки возможности применения и эффективности активированного угля как сорбента в промышленной технологии для извлечения и выделения ароматических альдегидов из технологических растворов. Активированные угли не являются селективными сорбентами, однако могут эффективно извлекать органические вещества из смесей с минеральными солями. При этом они имеют достаточно высокую емкость и отличаются более низкой ценой, по сравнению, в частности, с функциональными полимерными материалами.

Цель данной работы – установление влияния температуры на равновесные и кинетические параметры сорбции ванилина гранулированным активированным углем Norit в статических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента в работе использован гранулированный активированный уголь Norit GAC 1240W. Данный уголь активируется паром, характеризуется высокой твердостью, что позволяет проводить его реактивацию. Общая площадь поверхности 1100 м²/г, эффективный размер частиц 0.6–0.7 мм.

Изотермы сорбции ванилина получали методом переменных концентраций [11] при температурах 298 ± 2 и 348 ± 2 К. Навески угля массой около 0.5 г, взятые с точностью ±0.0002 г, заливали 200.0 см³ раствора ванилина с концентрациями в интервале от 0.5 до 24.0 ммоль/дм³ и выдерживали до установления равновесия в системе сорбент-раствор сорбата при постоянном пере-

мешивании. После достижения равновесия в системе определяли концентрацию ванилина во внешнем растворе методом спектрофотометрии (прибор СФ-2000).

Изучение кинетики сорбции проводили в статических условиях с использованием метода ограниченного объема. Навески активированного угля массой около 0.5 г, взятые с точностью ±0.0002 г, помещали в водный раствор ванилина объемом 200.0 см³ с заданной концентрацией и выдерживали при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки времени спектрофотометрическим методом определяли концентрацию ванилина в растворе до установления в исследуемой системе равновесия. Количество поглощенного сорбентом ванилина рассчитывали по его убыли во внешнем растворе. По полученным данным строили кинетические кривые в координатах $F-t$, где $F = Q_t/Q_{\max}$ – степень достижения равновесия сорбции; Q_t – емкость сорбента в момент времени t , ммоль/г, Q_{\max} – емкость сорбента в состоянии равновесия для данной концентрации исходного раствора $C_{\text{исх}}$, ммоль/г, t – время, мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки равновесных характеристик сорбции ванилина активированным углем в статических условиях получены изотермы сорбции при температуре 298 ± 2 и 348 ± 2 К, которые представлены на рис. 1.

Для описания равновесия сорбции использованы уравнения моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина соответственно [12]:

$$Q = Q_{\max} \frac{K_s C_{\text{равн}}}{1 + K_s C_{\text{равн}}},$$

$$Q = \beta_{\text{ф}} C_{\text{равн}}^{1/n},$$

$$F = \frac{1}{\alpha} \ln K_s C_{\text{равн}},$$

где $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ванилина в растворе, моль/дм³; Q – величина емкости при данной равновесной концентрации $C_{\text{равн}}$, моль/г; Q_{\max} – величина предельной сорбции, соответствующая формированию мономолекулярного слоя, моль/г; $F = Q/Q_{\max}$ – степень завершения процесса, K_s – коэффициент сорбционного равновесия, дм³/моль; α , $\beta_{\text{ф}}$, n – константы сорбции.

Полученные в работе изотермы сорбции с наибольшим коэффициентом корреляции описываются уравнением типа Ленгмюра ($R^2 = 0.997$), следовательно, поглощение ванилина активированным углем в исследуемом диапазоне температур носит мономолекулярный характер. Наличие

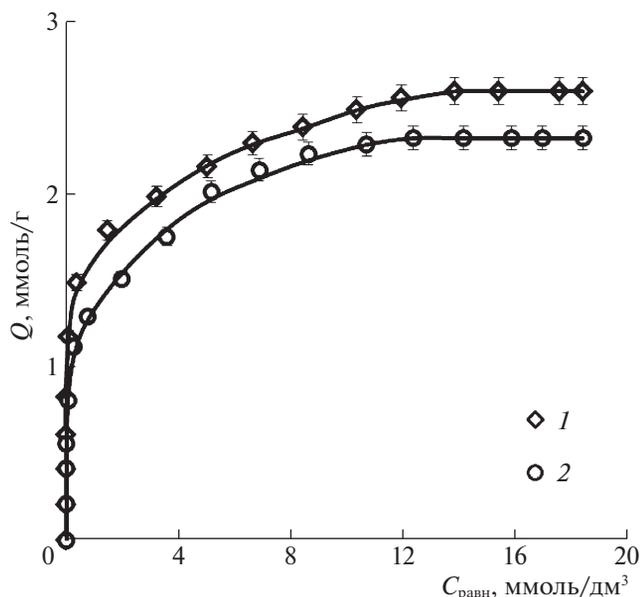


Рис. 1. Изотермы сорбции 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина) активированным углем Norit GAC 1240W при различных температурах: 298 (1), 348 К (2).

на поверхности гранулированного активированного угля GAC Norit 1240 карбонильных и гидроксильных функциональных групп показано в работе [13]. Вероятно, значительный вклад в поглощение ванилина активированным углем вносят водородные связи с участием гидроксильных и карбонильных групп как гидроксибензальдегида, так и сорбента.

Рассчитанные на основе изотерм сорбции коэффициенты распределения ванилина между активированным углем и раствором (K_d) имеют достаточно высокие значения. С увеличением концентрации ванилина во внешнем растворе наблюдается закономерное уменьшение коэффициента распределения, обусловленное стерическими затруднениями при сорбции ванилина из более концентрированных растворов. Зависимости логарифма коэффициента распределения ванилина в системе раствор сорбата – сорбент от концентрации внешнего раствора при температурах 298 ± 2 и 348 ± 2 К представлены на рис. 2.

Таблица 1. Равновесные параметры сорбции 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида (ванилина) гранулированным активированным углем Norit GAC 1240W, рассчитанные по уравнению Ленгмюра

T , К	Q_{\max} , ммоль/г	K_s
298	2.58	2882.4
348	2.36	2201.9

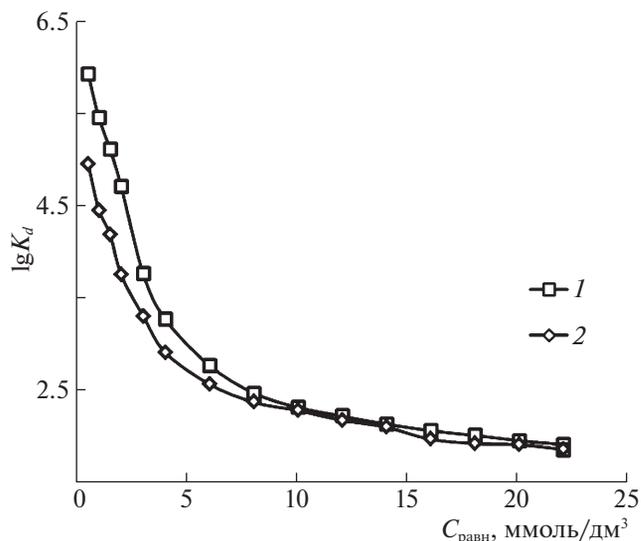


Рис. 2. Зависимости логарифма коэффициента распределения ванилина в системе раствор сорбата – сорбент (гранулированный активированный уголь Norit) от концентрации ванилина во внешнем растворе при 298 (1) и 348 (2) К.

Величина коэффициента сорбционного равновесия K_s и емкость моно слоя Q_{\max} при температуре 298 ± 2 и 348 ± 2 К определены из линеаризованной модели Ленгмюра и представлены в табл. 1.

Отмечено, что увеличение температуры приводит к уменьшению величин данных равновесных параметров сорбции ванилина на активированном угле. Сравнение полученных результатов с данными, представленными в работе [10], показывает, что активированный уголь обладает большей емкостью по ванилину по сравнению с неионогенным сверхсшитым полистирольным полимерным сорбентом MN-202, не имеющим в своей структуре функциональных групп. В то же время, емкость угля по гидроксибензальдегиду ниже по сравнению с емкостью макропористого высокоосновного анионообменника АВ-17-2П в гидроксильной форме с функциональными группами четвертичного аммониевого основания.

Рассчитаны термодинамические параметры сорбции ванилина активированным углем – кажущаяся энергия мономолекулярной сорбции, энтальпия и энтропия сорбционного процесса соответственно:

$$\Delta G' = -RT \ln K,$$

$$\Delta H' = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}},$$

Таблица 2. Термодинамические характеристики сорбции ванилина активированным углем Norit при различной температуре

T, K	$-\Delta G',$ кДж/моль	$-\Delta H',$ кДж/моль	$T\Delta S',$ кДж/моль
298	19.69	5.35	14.33
348	22.09		16.73

$$\Delta G' = \Delta H' - T\Delta S',$$

значения которых приведены в табл. 2.

Здесь $\Delta G'$ – кажущаяся энергия процесса сорбции, кДж/моль, K_T – константа сорбционного равновесия при температуре T_i ; $R = 8.314$ Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная.

Процесс сорбции ванилина активированным углем является экзотермическим и сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, свидетельствующим о самопроизвольности процесса. Кажущаяся энергия сорбции ($-\Delta G'$) ниже, чем при использовании высокоосновных анионообменников; это обусловлено различным механизмом сорбции ванилина на активированном угле и высокоосновных анионообменниках. При сорбции ванилина активированным углем наблюдается возрастание энтропии, и вклад энтропийного фактора определяет свободную энергию процесса. Поглощение ванилина приводит к нарушению упорядоченности системы за счет разрушения водородных связей, образуемых гидрофильными группами в структуре активированного угля Norit, в частности, гидроксильными группами с молекулами растворителя, а также

разрушением гидратной оболочки молекулы ванилина при вхождении в поры сорбента. В случае сорбции ароматического альдегида на высокоосновных анионообменниках свободную энергию процесса определяет энтальпийный фактор [10].

В работе также рассмотрено влияние температуры на кинетические характеристики сорбции ванилина из раствора с исходной концентрацией 6.0 ммоль/дм³. Кинетические кривые при температурах $298, 323$ и 348 ± 2 К, представлены на рис. 3.

Установлено, что с увеличением температуры уменьшается время достижения равновесия в исследуемой системе, так, при 298 К оно достигается за 780 минут, а при 348 К – за 135 мин. При увеличении температуры от 298 до 348 К наблюдается уменьшение сорбционной способности угля к ванилину с 1.84 до 1.56 ммоль/г.

Следует отметить, что полная емкость по ванилину высокоосновного анионообменника АВ-17-2П с функциональными группами четвертичного аммониевого основания выше в сравнении с активированным углем, и процесс сорбции ароматического альдегида протекает значительно быстрее. Однако активированный уголь не склонен к органическому отравлению в растворе ванилина, в отличие от высокоосновного анионообменника [14]. При этом сорбционная способность угля Norit по отношению к ванилину несколько больше емкости неионогенного полимерного сорбента MN-202 [10]. Это согласуется с данными, полученными при рассмотрении равновесных параметров сорбции. Данные закономерности объясняются различной структурой сорбентов, от которой непосредственно зависят их емкостные характеристики.

Установление влияния стадии внешней диффузии сорбата на общую скорость процесса сорбции проводили, оценивая ее зависимость от экспериментальных факторов. Начальные участки кинетических кривых сорбции ванилина активированным углем при различной скорости перемешивания раствора представлены на рис. 4. Увеличение интенсивности перемешивания внешнего раствора приводит к возрастанию скорости поглощения ванилина углем. Наличие такой зависимости является весомым критерием внешнедиффузионного механизма кинетики.

Для доказательства лимитирующей стадии сорбционного процесса проведен опыт с прерыванием контакта сорбента с раствором гидроксибензальдегида. Соответствующие кинетические кривые сорбции ванилина углем Norit при исходной концентрации раствора 6.0 ммоль/дм³, полученные без прерывания контакта сорбента с раствором ванилина и с прерыванием контакта данных фаз, представлены на рис. 5.

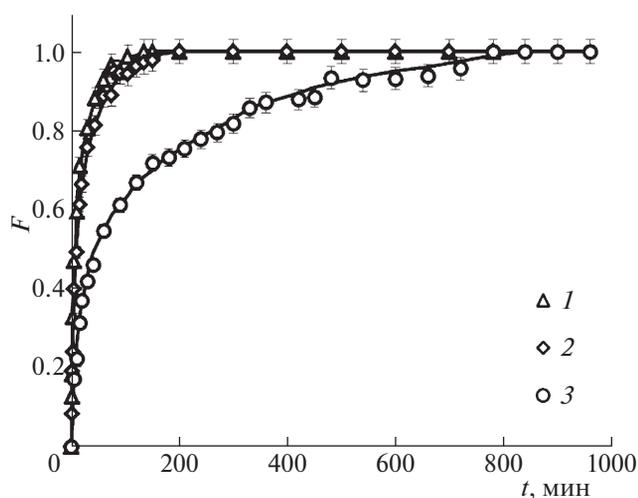


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ванилина активированным углем Norit из раствора с $C_{исх} = 6.0$ ммоль/дм³ при различных температурах: 348 (1), 323 (2), 298 (3) К.

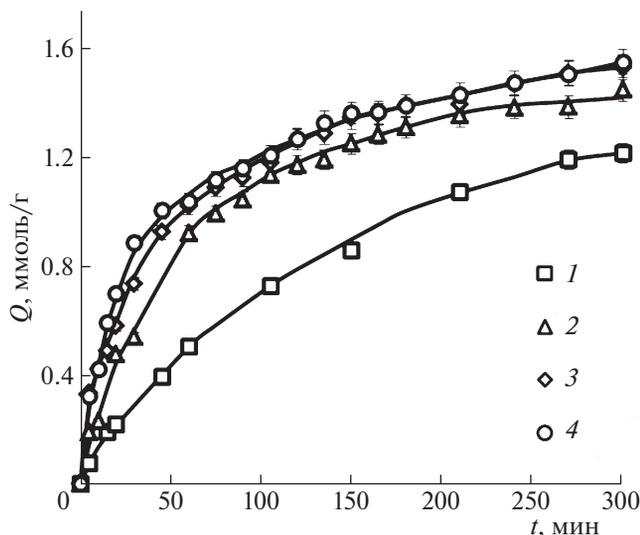


Рис. 4. Начальные участки кинетических кривых сорбции ванилина активированным углем Norit при различной скорости перемешивания внешнего раствора ($C_{исх} = 6.0$ ммоль/дм³): 150 (1), 175 (2), 200 (3), 250 (4) об./мин.

Как видно из полученных зависимостей, после возобновления контакта фаз скорость сорбционного процесса не изменяется, что также доказывает преобладание внешнедиффузионного механизма кинетики при исследуемой концентрации ванилина.

Таким образом, на основании полученных изотерм сорбции установлено, что поглощение ванилина активированным углем Norit GAC 1240W имеет мономолекулярный характер. Рассчитаны значения термодинамических параметров сорбции ванилина исследуемым углем, установлено, что процесс является экзотермическим. При этом свободную энергию процесса определяет вклад энтропийного фактора. Кажущаяся энергия сорбции имеет значения, характерные для молекулярной адсорбции. Значительный вклад в поглощение ванилина вносят, вероятно, водородные связи с участием карбонильных и гидроксильных групп сорбата и сорбента.

Установлено, что увеличение температуры сопровождается уменьшением времени достижения равновесия в системе сорбент–раствор сорбата и снижением полной емкости активированного угля по ванилину.

На основе влияния экспериментальных факторов на скорость сорбции проведена оценка лимитирующей стадии сорбционного процесса и установлено, что процессом, контролирующим скорость сорбции гидроксибензальдегида акти-

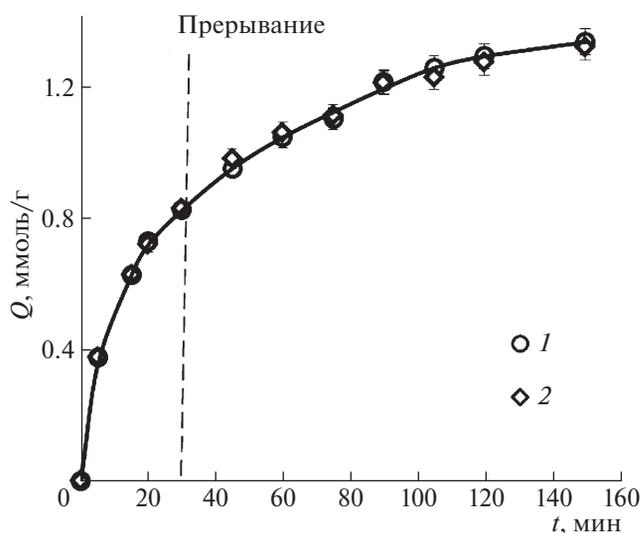


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции ванилина активированным углем Norit ($C_{исх} = 6.0$ ммоль/дм³): 1 – без прерывания, 2 – с прерыванием контакта фаз.

вированным углем Norit, является внешняя диффузия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jiang H., Sun L., Zhang Y. et al. // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. V. 160. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.007>
- Mora A.S., Tayouo R., Boutevin B. et al. // *Green Chem*. 2018. V. 20. № 17. P. 4075. <https://doi.org/10.1039/C8GC02006J>
- Евстигнеев Э.И., Майорова Е.Д., Платонов А.Ю. // *Химия древесины*. 1990. № 6. С. 41.
- Фенгел Д., Вегенер Г. *Древесина (химия, ультраструктура, реакции)*. М.: Лесная промышленность, 1988. 512 с.
- Шолохова А.Ю., Патрушев Ю.В., Елисеева Т.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 2. С. 916. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/500>
- Samah R. A., Zainol N., Abd-Aziz S. et al. // *Adsorption Science and Technology*. 2013. V. 31. № 7. P. 599. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.7.599>
- Jin X., Huang J. // *Advances in Polymer Technology*. 2013. V. 32. № S2. P. 221. <https://doi.org/10.1002/adv.21268>
- Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Ищенко К.Ю. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. № 2. С. 260.

9. *Лобова Н.А., Родионова Д.О., Воронюк И.В. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 6. С. 1040.
10. *Шолохова А.Ю.* Физико-химические особенности сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2018. 143 с.
11. *Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др.* Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. 160 с.
12. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.
13. *Gunjate J.K.* // International Journal of Applied Environmental Sciences. 2017. V. 12. № 6. P. 1045.
14. *Шолохова А.Ю., Шашков М.В., Елисеева Т.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. С. 47.
<https://doi.org/10.31857/S0044/85619060299>

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ
РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544.5.068.7

**РЕКУРРЕНТНАЯ АППРОКСИМАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ
N-ЗАМЕЩЕННЫХ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОАМИДОВ В ОБРАЩЕННО-
ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИХ ГИДРАТОВ**

© 2021 г. И. Г. Зенкевич^{а,*}, Д. А. Никитина^а, Т. А. Корнилова^а^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г.

После доработки 21.02.2021 г.

Принята к публикации 24.02.2021 г.

Рекуррентная аппроксимация времен удерживания в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии, $t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b$, где C – концентрация ацетонитрила в составе элюента, ΔC – постоянный “шаг” ее варьирования, на примере шести специально синтезированных N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов подтверждает наличие аномалий, выявленных ранее для некоторых сложных полифункциональных органических соединений. Причина таких аномалий – присутствие в молекулах сульфонамидных фрагментов $-\text{SO}_2-\text{NH}$, что приводит к гидратированию сорбатов в водных растворах, точнее – к изменению соотношения их негидратированных и гидратированных форм вследствие смещения положений равновесия $X + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons X \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*) в результате изменения состава элюента. Об этом же эффекте свидетельствует сильная антибатная зависимость индексов удерживания $\text{RI}(C)$ всех охарактеризованных сульфонамидов; коэффициенты $d\text{RI}/dC$ варьируют в диапазоне от -1.9 до -4.0 , что по абсолютным величинам значительно больше, чем у не образующих гидраты соединений. Независимым дополнительным подтверждением трансформации сорбатов при вариациях состава элюента служит зависимость относительных оптических плотностей $A_{\text{отн}} = A(254)/A(220)$ от содержания ацетонитрила в элюенте. Это свидетельствует об изменениях химической природы хромофоров в молекулах сульфонамидов в зависимости от положения равновесия (*).

Ключевые слова: N-замещенные *n*-толуолсульфонамиды, обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография, рекуррентная аппроксимация параметров удерживания, отклонения от линейности, образование гидратов

DOI: 10.31857/S0044453721090326

Особенность высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) состоит в том, что разделяемые компоненты выходят из хроматографической колонки в потоке элюентов, которые в обращенно-фазовом варианте (ОФ) этого метода содержат воду. Это определяет возможность образования сорбатами (X) их гидратов (чаще всего $n = 1$):



В отличие от гидратов неорганических соединений (прежде всего, солей), образование не менее многочисленных гидратов органических соединений принимают во внимание относительно редко, что, в том числе, обусловлено нестабильностью многих из них. Характеристикой образования гидратов служат константы гидратации

($K_{\text{равн}}$), однако из-за экспериментальных сложностей, прежде всего, низкой растворимости многих органических соединений в воде и их летучести, они определены лишь для небольшого числа соединений [1]:

$$K_{\text{равн}} = [\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}] / \{[\text{X}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n\}. \quad (2)$$

Если значения $K_{\text{равн}} \ll 1$, то присутствием гидратов в водных растворах можно пренебречь, а исходные (негидратированные) сорбаты могут быть выделены из таких растворов в неизменном виде, но если $K_{\text{равн}} \gg 1$, то пренебречь можно уже наличием безводных форм аналитов. При этом существует некоторая область значений $K_{\text{равн}} \approx 1$, когда в ОФ ВЭЖХ соотношение гидратированных и негидратированных форм сорбатов в соответствии с равновесием (1) может в заметной сте-

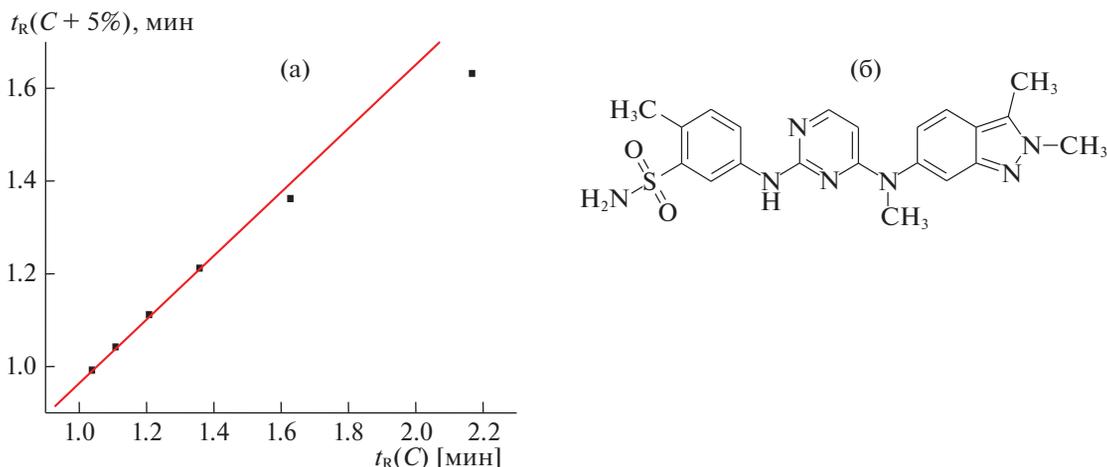


Рис. 1. (а) Типичный вид графика, соответствующего рекуррентной аппроксимации времен удерживания образующего гидрат сорбата: точки, соответствующие наибольшим значениям t_R и, следовательно, максимальному содержанию воды в элюенте, отклоняются “вниз” от линии регрессии; использованы данные для соединения с тривиальным названием “Пазопаниб”, содержащего фрагмент $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ [2]; (б) структурная формула пазопаниба.

пени изменяться при вариациях содержания воды в элюенте в рабочих диапазонах (от ~90 до 10 об. %). Для некоторых соединений это приводит к аномалиям хроматографического удерживания.

Рассмотрение особенностей хроматографического удерживания в ОФ ВЭЖХ нескольких лекарственных препаратов [2], относящихся к сложным полифункциональным органическим соединениям, позволило выявить структурный фактор, определяющий возможность образования их гидратов: присутствие в молекуле сульфонамидных фрагментов $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ или $-\text{SO}_2-\text{NH}-$. Образование гидратов хорошо известно для многих препаратов, относящихся к классу сульфонамидов [3–7]. Многие из них образуют устойчивые кристаллогидраты, следовательно, в водных растворах (при избытке воды) такие соединения тем более существуют в форме гидратов.

Нелинейные зависимости параметров удерживания (t_R) от концентрации органического компонента элюента (C) аппроксимируют различными уравнениями, в том числе Снейдера ($\lg t'_R = a + bC$), Снейдера–Сочевинского, Скотта–Кучеры ($1/t'_R = a + bC$) и другими, $t'_R = t_R - t_0$, t_0 – время удерживания несорбируемого компонента. Однако для выявления образования гидратов целесообразнее всего оказалось их представление с использованием линейных рекуррентных соотношений [8–10]:

$$t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b, \quad (3)$$

где $\Delta C = \text{const}$ – постоянный “шаг” изменения концентрации органического модификатора в

составе элюента, a и b – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов. К преимуществам рекуррентной аппроксимации можно отнести отсутствие необходимости экспериментального определения или оценки значений t_0 .

Рекуррентные соотношения применимы к монотонным функциям целочисленных или равноотстоящих значений аргументов и обладают рядом необычных математических свойств. Например, они сочетают свойства арифметических и геометрических прогрессий, а их математическими эквивалентами служат полиномы переменных степеней [8–10]. Применимость к функциям равноотстоящих значений аргументов распространяется на свойства, зависящие от температуры, давления или концентраций компонентов смесей; в нашем случае это концентрации органического компонента в составе элюента (C). Каждая точка на графиках рекуррентных зависимостей соответствует двум последовательным значениям, а значения аргумента на таких графиках вовсе не представлены.

Типичный вид графика, соответствующего рекуррентной аппроксимации параметров удерживания образующего гидрат сорбата приведен на рис. 1 (использованы данные для соединения с тривиальным названием “Пазопаниб” [2]). Две точки, соответствующие наибольшим значениям t_R и, следовательно, максимальному содержанию воды в элюенте, отклоняются “вниз” от линии регрессии, причем при увеличении содержания воды в элюенте отклонения увеличиваются (крайняя правая точка на графике).

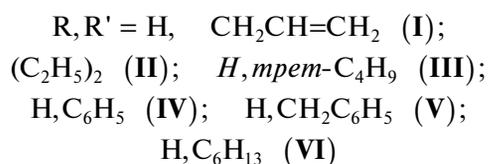
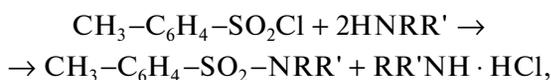
Подобные аномалии на графиках рекуррентных зависимостей (3) наблюдались только для соединений, содержащих фрагменты $-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ или $-\text{SO}_2-\text{NH}-$, т.е. для двух из пяти охарактеризованных в работе [2] сорбатов. Иные аномалии, например, у соединения с тривиальным названием “Иматиниб” [2] в области высоких содержания ацетонитрила, обусловлены другими причинами. Для подтверждения того, что наличие сульфонамидных фрагментов в молекуле — главная причина образования гидратов в условиях ОФ ВЭЖХ (что и приводит к аномалиям рекуррентной аппроксимации параметров удерживания), были специально синтезированы и охарактеризованы в [11] три соединения, относящиеся к ряду N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов (не содержат никаких функциональных групп, кроме сульфонамидных). Однако для их разделения был использован элюент, содержащий не ацетонитрил, а метанол, способный к образованию водородных связей с сорбатами, что усложняет проявление эффектов гидратации. Возможно, что в результате этого только для одного из таких сульфонамидов (N,N-диэтил-) была выявлена зависимость (3), подобная приведенной на рис. 1.

Настоящая работа посвящена подробной характеристике особенностей рекуррентной аппроксимации параметров удерживания в режиме ОФ ВЭЖХ шести N-замещенных сульфонамидов с целью выявления возможного образования их гидратных форм в системе вода/ацетонитрил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, получение реакционных смесей и их подготовка к анализу

n-Толуолсульфонамиды синтезировали из *n*-толуолсульфохлорида (99%, ACROS ORGANICS, Бельгия) как самого доступного реагента класса сульфонилов, и следующих аминов: аллил- (I, “ч.д.а.”, Берлин-Адлерхоф, ГДР), диэтил- (II, “х.ч.”, Ангарский химический завод), трет-бутил- (III, 99%, ACROS ORGANICS, Бельгия), анилин (IV, ХЧ, Березниковский химический завод), бензиламин (V, Merck, Дармштадт, Германия) и *n*-гексиламин (VI, доступен в виде гидрохлорида, Реахим, Москва):



Гидрохлорид *n*-гексиламина предварительно переводили в свободное основание добавлением к его водному раствору избытка гидроксида натрия. Гексиламин экстрагировали (дважды) из водного раствора хлористым метиленом (“х.ч.”, “Вектон”, Санкт-Петербург) и сушили над гидроксидом калия. К раствору *n*-толуолсульфохлорида с концентрацией 0.06 М в хлористом метилене добавляли 2.5-кратный избыток каждого из аминов и выдерживали в течение 10 мин. Далее анализировали непосредственно реакционные смеси, так как избытки аминов и их солей не мешают УФ-детектированию продуктов реакции, которые (за исключением анилина) не поглощают в ближней УФ-области. О некоторых количествах *n*-толуолсульфокислоты (в форме аниона) свидетельствует появление пиков в области времени удерживания несорбируемого компонента. В качестве реперных соединений для определения индексов удерживания и сравнения различных способов аппроксимации параметров удерживания использовали *n*-алкилфенилкетоны $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_n\text{H}_{2n+1}$ с $1 \leq n \leq 3$ (“ч.д.а.”, Sigma-Aldrich Rus LLC, Россия).

Приготовление образцов для хроматографического анализа

Для приготовления подвижных фаз использовали деионизованную воду (удельное сопротивление 18.2 мОм м), полученную на установке Milli-Q (Millipore, США), и ацетонитрил (HPLC-gradient grade, Panreac, Испания). Дегазирование элюента осуществляли фильтрованием под вакуумом и обработкой приготовленных водно-ацетонитрильных смесей ультразвуком с использованием установки Сапфир ТТЦ, 420 Вт (Сапфир, Россия). Перед анализом 10 мкл реакционных смесей разбавляли 10 мл смеси вода-ацетонитрил в соотношении 50 : 50 (объемн.), т.е. в 10^3 раз. Смесь трех реперных *n*-алкилфенилкетонов разбавляли в 10^5 раз.

Условия хроматографического анализа

Хроматографические эксперименты выполняли на жидкостном хроматографе высокого давления Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором при сканировании в диапазоне длин волн 220–340 нм; обработку хроматограмм проводили для длин волн 220 и 254 нм. Для характеристики хроматографического поведения N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов в различных изократических режимах использовали колонку Agilent Poroshell 120 EC-CN, 100×3.0 мм (размер частиц сорбента 2.7 мкм). Последовательно увеличивали концентрацию ацетонитрила с шагом в 5%. Расход элюента 0.5 мл/мин. Температура колонки 40°C, объем дозируемых проб 5 мкл. Для

Таблица 1. Абсолютные времена удерживания (t_0 , мин) N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов и реперных алкилфенилкетонв в различных режимах изократического элюирования (*C* – содержание CH_3CN в элюенте)

<i>C</i> , об. %	Заместители при атоме азота						$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_3\text{H}_7$	t_0 (мин)
	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (I)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (II)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (III)	$-\text{C}_6\text{H}_5$ (IV)	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (V)	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (VI)				
85	2.31	2.79	2.58	2.43	2.51	3.20	2.38	2.62	2.89	0.35
80	2.43	3.08	2.78	2.62	2.73	3.72	2.50	2.84	3.24	0.57
75	2.60	3.46	3.05	2.86	3.03	4.42	2.63	3.08	3.62	0.38
70	2.82	3.97	3.41	3.20	3.45	5.42	2.79	3.38	4.11	0.27
65	3.13	4.70	3.92	3.72	4.06	6.92	3.01	3.79	4.80	0.37
60	3.55	5.73	4.62	4.43	4.96	9.21	3.28	4.33	5.73	0.13
55	4.17	7.31	5.70	5.56	6.37	12.96	3.65	5.08	7.08	0.08
50	5.11	9.87	7.39	7.42	8.76	19.75	4.10	6.12	9.12	-0.06

Примечание. Значения t_0 вычислены по временам удерживания трех гомологов *n*-алкилфенилкетонв по формуле (4).

дозирования использовали автосамплер SN G1329A. Для каждого образца в каждом из режимов проводили по три параллельных определения; разброс времен удерживания в большинстве случаев не превышал 0.01–0.02 мин. Времена удерживания несорбируемого компонента в каждом из режимов вычисляли по временам удерживания трех гомологов реперных *n*-алкилфенилкетонв; полученные значения отличаются от экспериментальной оценки, определенной по 0.1 М водному раствору бромида калия (“х.ч.”, Sigma-Aldrich), равной 0.94 мин для содержания ацетонитрила в составе элюента 50 об. %.

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 (версии 4.1 и 8.1) с шагом варьирования концентраций ацетонитрила в элюенте $\Delta C = 5\%$. Времена удерживания N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов и реперных алкилфенилкетонв, а также вычисленные по ним значения t_0 для различных режимов изократического элюирования приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристика не образующего гидрат сорбата

Обсуждение результатов целесообразно начать со сравнения различных способов аппроксимации параметров удерживания соединений, не образующих гидратов в водных растворах. При этом нет необходимости выбирать дополнительные сорбаты, так как для этого вполне подойдет один из реперных *n*-алкилфенилкетонв, используемых для определения индексов удерживания, например, бутирофенон. Если значение $K_{\text{равн}}$ (2) гидратации ацетофенона составляет $\sim 6.6 \times 10^{-6}$ [1], то для бутирофенона оно меньше из-за электронодонорных свойств алкильных групп, следовательно, образованием его гидрата в водных растворах можно пренебречь.

В уравнениях Снайдера–Сочевинского и Скотта–Кучеры, описывающих зависимости $t_R(C)$ в ОФ ВЭЖХ, фигурируют значения исправленных времен удерживания (t'_R), что требует предварительного экспериментального определения или оценки времени удерживания несорбируемого компонента (“мертвое” время, t_0). Простейший способ вычисления таких оценок основан на временах удерживания трех последовательных гомологов одного и того же ряда (метод Петерсона и Хирша [8, 12]); в газовой хрома-

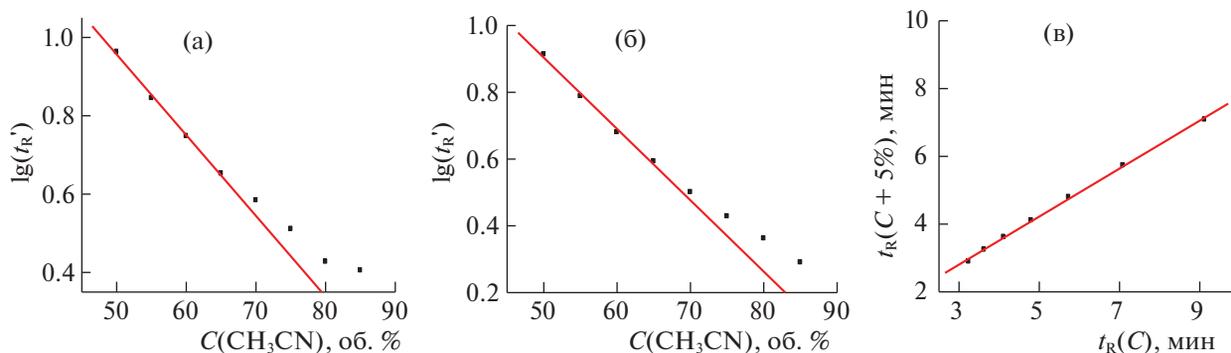


Рис. 2. (а) Зависимости логарифмов времен удерживания ($\lg t'_R$, мин) бутирофенона от содержания ацетонитрила в элюенте (C , об. %), значения t'_R вычислены при оценке величин t_0 по соотношению (4); (б) то же при использовании одинакового для всех режимов экспериментально определенного значения $t_0 = 0.94$ мин; (в) не имеющий аномалий во всем диапазоне $50 \leq C \leq 85\%$ график рекуррентной зависимости (3) для бутирофенона, $R = 0.9993$.

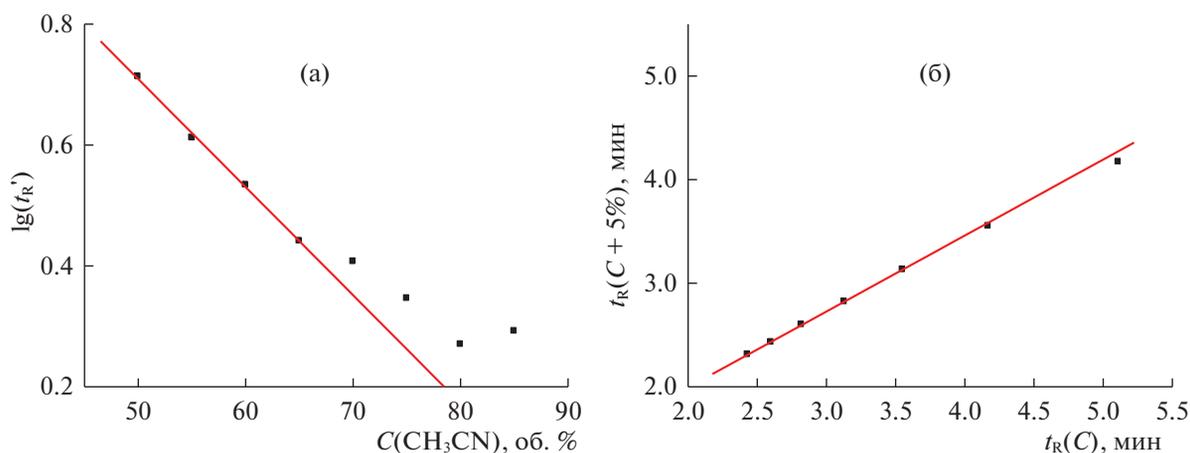


Рис. 3. (а) Зависимости логарифмов времен удерживания ($\lg t'_R$, мин) N-аллил-*n*-толуолсульфонамида (I) от содержания ацетонитрила в элюенте (C , об. %), параметры линейной регрессии вычислены по четырем наибольшим значениям $\lg t'_R$: $a = -0.0179 \pm 0.0006$, $b = 1.60 \pm 0.03$, $R = -0.998$, $S_0 = 0.007$; (б) линейная рекуррентная зависимость $t_R(C + 5\%) = at_R(C) + b$, параметры линейной регрессии: $a = 0.733 \pm 0.004$, $b = 0.53 \pm 0.01$, $R = 0.99995$, $S_0 = 0.004$. Отклонения от линии регрессии двух точек, отвечающих минимальным концентрациям CH_3CN 55–60 и 50–55%, составляют -0.05 и -0.11 , соответственно.

тографии чаще всего используют *n*-алканы, а в ОФ ВЭЖХ то же можно сделать при выборе *n*-алкилфенилкетонов:

$$t_0 \approx (t_n t_{n+2} - t_{n-1}^2) / (t_n + t_{n+2} - 2t_{n+1}). \quad (4)$$

Времена удерживания *n*-алкилфенилкетонов и вычисленные по этим данным значения t_0 приведены в табл. 1. Они варьируют в широких пределах (от 0.57 до -0.06 мин) и отличаются от экспериментальной величины 0.94 мин, определенной по бромиду калия для элюента с соотношением вода/ацетонитрил 50 : 50. График зависимости $\lg t'_R(C)$ для бутирофенона, построенный с учетом вычисленных значений t_0 , приведен на рис. 2а. Примечательно, что на нем отчетливо выявляют-

ся два линейных участка в интервалах концентраций 50–65 и 65–80% с перегибом между ними при $C \approx 65\%$, а также некоторая аномалия (завышение) значения $\lg t'_R$ ($C = 85\%$).

Особенность зависимости $\lg t'_R(C)$ при высоком содержании ацетонитрила (85%) можно было бы объяснить проявлением так называемого гидрофильного режима хроматографического разделения [13], если бы не ее исчезновение при использовании фиксированного экспериментально определенного значения $t_0 = 0.94$ мин (рис. 2б). Аномалия точки $\lg t'_R$ при $C = 85\%$ при этом исчезает, однако сохраняется перегиб в области $C \approx 65\%$. Рассмотрение причин появления такого перегиба выходит за рамки настоящего обсужде-

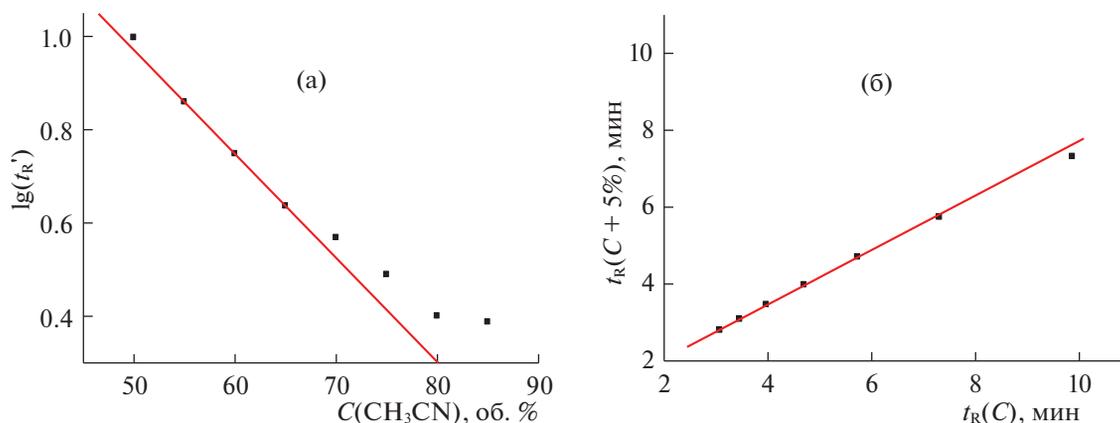


Рис. 4. (а) Зависимости логарифмов времен удерживания ($\lg t'_R$, мин) N,N-диэтил-*n*-толуолсульфонамида (II) от содержания ацетонитрила в элюенте (C , об. %), параметры линейной регрессии вычислены по трем значениям $\lg t'_R$: $a = -0.0223 \pm 0.0001$, $b = 2.086 \pm 0.003$, $R = -1.000$, $S_0 = 0.0004$; (б) линейная рекуррентная зависимость $t_R(C + 5\%) = at_R(C) + b$, параметры линейной регрессии: $a = 0.719 \pm 0.002$, $b = 0.59 \pm 0.01$, $R = 0.99999$, $S_0 = 0.01$. Отклонения от линии регрессии двух точек, отвечающих минимальным концентрациям CH_3CN 55–60 и 50–55%, составляют -0.16 и -0.52 , соответственно.

ния, но важно отметить, что рекуррентное представление (3) параметров удерживания бутирофенона (рис. 3в) демонстрирует отсутствие каких-либо аномалий, а коэффициент корреляции зависимости (3) при этом составляет 0.9993. Таким образом, пример соединения, не образующего гидратных форм в водных растворах, подтверждает отсутствие аномалий рекуррентных зависимостей (3).

Выявление корреляций между параметрами удерживания аналитов различной химической природы в ОФ ВЭЖХ и составом элюента – наиболее распространенная форма характеристики хроматографических свойств как аналитов, так и сорбентов хроматографических колонок [14–19]. При этом интерпретация линейных зависимостей значительно предпочтительнее, чем нелинейных. В таких случаях особый интерес представляют отклонения от линейности, так как чаще всего они связаны с проявлениями каких-либо свойств органических соединений. Так, наиболее подробно рассмотренным примером является использование ОФ ВЭЖХ для определения констант диссоциации органических кислот [20–23]:



В случае рассматриваемых нами N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов такие кислотно-основные равновесия можно не принимать во внимание, так как значения (как экспериментальные, так и расчетные) pK_a сульфонамидов $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{NHR}$ значительно превышают pH элюента: 10.3 ± 0.2 ($R = \text{H}$), 11.7 ± 0.3 ($R = \text{CH}_3$), 10.9 ($R = \text{C}_2\text{H}_5$), 11.8 ($R = \text{C}_3\text{H}_7$) и т.д.

Рекуррентная аппроксимация времен удерживания как способ выявления образования гидратов N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов

Особенность следующего фрагмента обсуждения состоит в том, что для иллюстрации образования гидратов, так же как и в работах [2, 11], нагляднее всего графическое представление рекуррентных зависимостей $t_R(C + 5\%) = at_R(C) + b$ вида (3). Поэтому на рис. 3–8 представлены такие графики для всех шести рассматриваемых N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов (I–VI). На рисунках (а) приведены “традиционные” зависимости $\lg t'_R(C)$, а на рисунках (б) – соответствующие им рекуррентные “эквиваленты” вида (3).

Сравнение рис. 3–8 показывает, что зависимости (а) для всех шести сульфонамидов имеют идентичный вид, полностью соответствующий этой зависимости для бутирофенона (рис. 2а). На всех графиках проявляется перегиб в области $C \approx 65\%$ и аномалии точек, отвечающих концентрации ацетонитрила 85%, обусловленные, как было показано выше, вариациями параметра t_0 , в наибольшей степени влияющими на минимальные значения времен удерживания, т.е. при высоких содержаниях ацетонитрила в элюенте. На рис. 3б–8б для всех *n*-толуолсульфонамидов (I–VI) приведены графики рекуррентных зависимостей (3), которые также однотипны. Важно, что для всех сорбатов не наблюдается никаких аномалий в области высоких содержаний ацетонитрила в элюенте (от ~ 85 до 60%), так что коэффициенты корреляции линейных регрессий вида (3) для этих участков составляют от 0.9997 до 0.99999. Что же касается точек, соответствующих сочетаниям концентраций ацетонитрила 60–55 и 55–

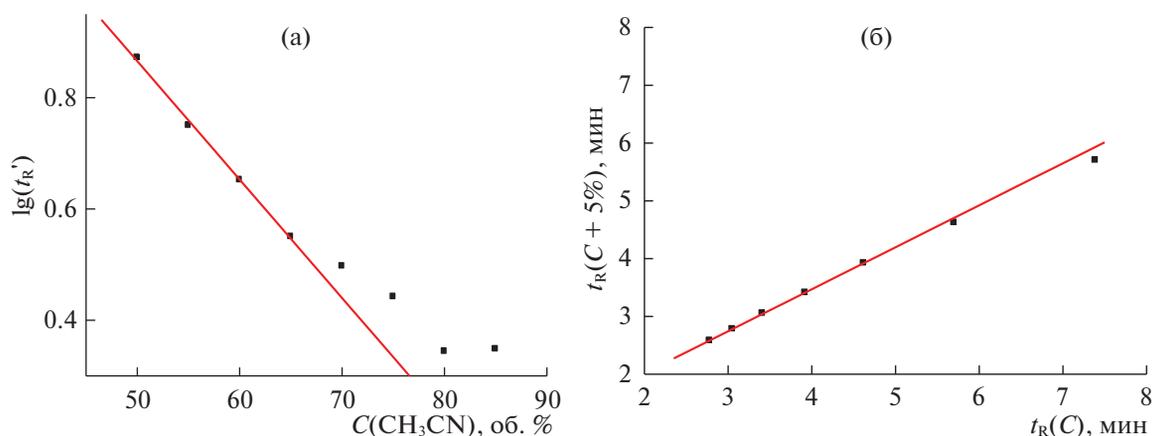


Рис. 5. (а) Зависимости логарифмов времен удерживания ($\lg t_R'$, мин) *N*-проп-бутил-*n*-толуолсульфонамида (III) от содержания CH_3CN в элюенте (C , об. %), параметры линейной регрессии вычислены по четырем наибольшим значениям $\lg t_R'$: $a = -0.0213 \pm 0.0007$, $b = 1.93 \pm 0.04$, $R = -0.998$, $S_0 = 0.008$; (б) линейная рекуррентная зависимость $t_R(C+5\%) = at_R(C) + b$, параметры линейной регрессии: $a = 0.56 \pm 0.01$, $b = 0.727 \pm 0.004$, $R = 0.99996$, $S_0 = 0.005$. Отклонения от линии регрессии двух точек, отвечающих минимальным концентрациям CH_3CN 55–60 и 50–55%, составляют -0.12 и -0.32 , соответственно.

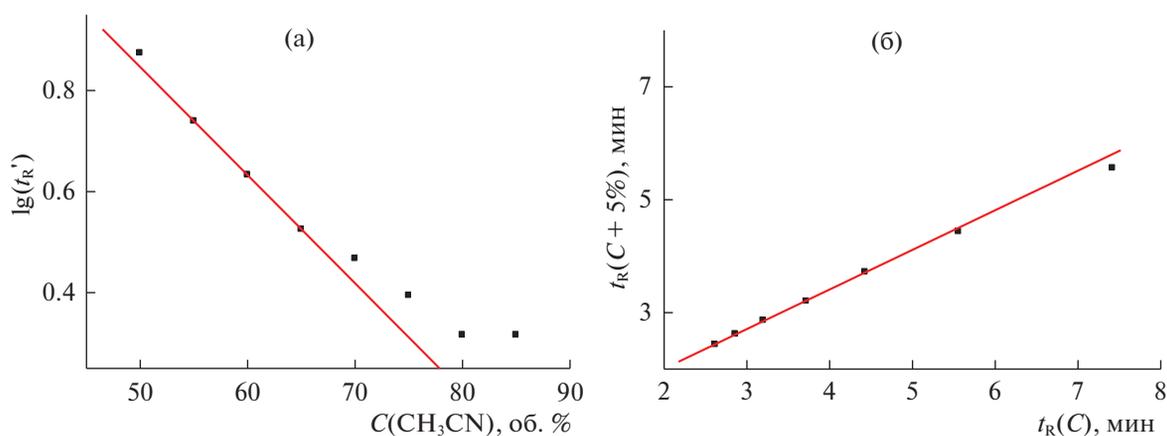


Рис. 6. (а) Зависимости логарифмов времен удерживания ($\lg t_R'$, мин) *N*-фенил-*n*-толуолсульфонамида (IV) от содержания CH_3CN в элюенте (C , об. %), параметры линейной регрессии вычислены по трем значениям $\lg t_R'$: $a = -0.0214 \pm 0.0001$, $b = 1.916 \pm 0.007$, $R = -0.99999$, $S_0 = 0.0008$; (б) линейная рекуррентная зависимость $t_R(C+5\%) = at_R(C) + b$, параметры линейной регрессии: $a = 0.70 \pm 0.01$, $b = 0.59 \pm 0.01$, $R = 0.9997$, $S_0 = 0.01$. Отклонения от линии регрессии двух точек, отвечающих минимальным концентрациям CH_3CN 55–60 и 50–55%, составляют -0.11 и -0.37 , соответственно.

50%, то они, хоть и незначительно, но (различно даже визуально) отклоняются “вниз” от линии регрессии. Для первой из них такие отклонения по вертикали составляют от -0.05 до -0.40 мин, а для второй – от -0.11 до -1.62 мин. Величины отклонений симбатны абсолютным временам удерживания сорбатов, т.е. минимальны для *N*-аллилсульфонамида, а максимальны для *N*-гексилсульфонамида.

Подобные аномалии полностью аналогичны наблюдаемым для двух синтетических лекар-

ственных препаратов, содержащих фрагмент структуры $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ (Бозентан и Пазопаниб) [2], а также для *N,N*-диэтил-*n*-толуолсульфонамида в системе вода/метанол [11]. Подобные отклонения точек (занижение параметров удерживания по сравнению с зависимостью $t_R(C+5\%) = at_R(C) + b$ для более высоких содержаний ацетонитрила), соответствующих минимальным содержаниям ацетонитрила и, следовательно, максимальным содержаниям воды, означают, что формы сорбатов в элюенте в этой области более

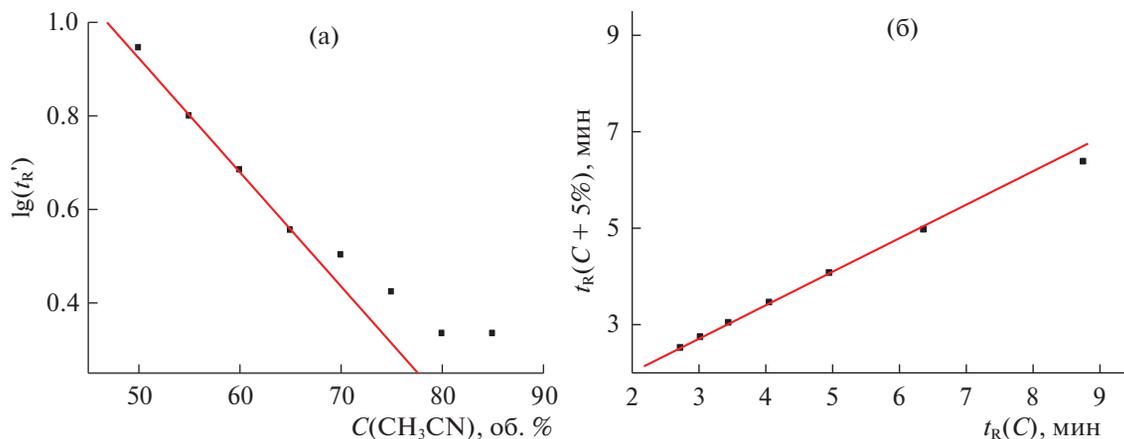


Рис. 7. (а) Зависимости логарифмов времен удерживания ($\lg t_R'$, мин) N-бензил-*n*-толуолсульфонамида (V) от содержания CH_3CN в элюенте (C , об. %), параметры линейной регрессии вычислены по трем значениям $\lg t_R'$: $a = -0.0244 \pm 0.0008$, $b = 2.14 \pm 0.05$, $R = -0.9994$, $S_0 = 0.006$; (б) линейная рекуррентная зависимость $t_R(C+5\%) = at_R(C) + b$, параметры линейной регрессии: $a = 0.694 \pm 0.006$, $b = 0.63 \pm 0.02$, $R = 0.9999$, $S_0 = 0.01$. Отклонения от линии регрессии двух точек, отвечающих минимальным концентрациям CH_3CN 55–60 и 50–55%, составляют -0.13 и -0.49 , соответственно.

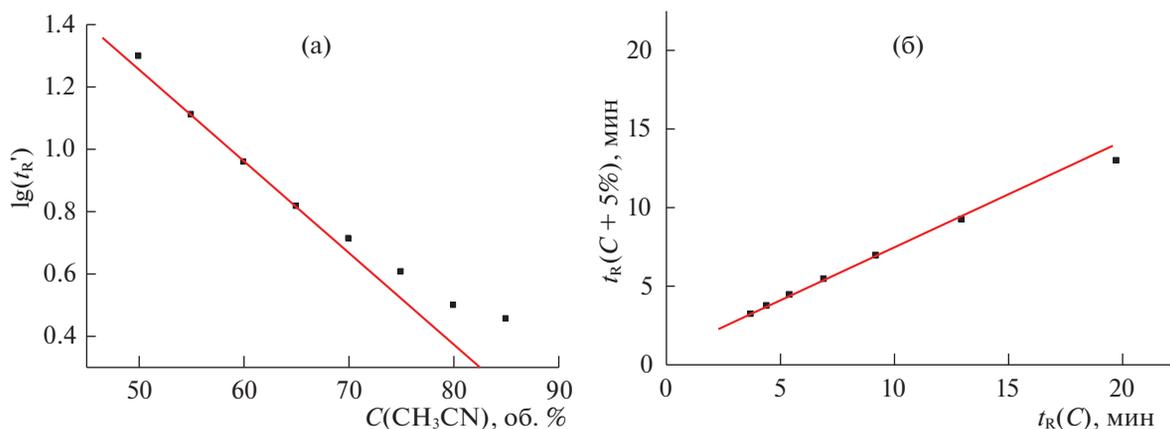


Рис. 8. (а) Зависимости логарифмов времен удерживания ($\lg t_R'$, мин) N-гексил-*n*-толуолсульфонамида (VI) от содержания CH_3CN в элюенте (C , об. %), параметры линейной регрессии вычислены по трем значениям $\lg t_R'$: $a = -0.0294 \pm 0.0006$, $b = 2.72 \pm 0.03$, $R = -0.9998$, $S_0 = 0.004$; (б) линейная рекуррентная зависимость $t_R(C+5\%) = at_R(C) + b$, параметры линейной регрессии: $a = 0.675 \pm 0.008$, $b = 0.73 \pm 0.05$, $R = 0.9997$, $S_0 = 0.04$. Отклонения от линии регрессии двух точек, отвечающих минимальным концентрациям CH_3CN 55–60 и 50–55%, составляют -0.40 и -1.62 , соответственно.

гидрофильны, чем при высоких содержаниях ацетонитрила. Увеличение гидрофильности согласуется со смещением равновесия (1) вправо, т.е. с возрастанием концентраций гидратов анализируемых соединений в элюенте. Таким образом, данные для модельных соединений ряда N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов подтверждают эффект, впервые выявленный для более сложных объектов [2].

В целом же рассматриваемый эффект образования гидратов сорбатов в элюенте проявляется в

достаточно слабой степени. Так, отклонения точки, соответствующей сочетанию концентраций ацетонитрила 60–55%, для пяти из шести сульфонамидов составляют всего (-0.05) – (-0.16) мин и только для N-гексилсульфонамида достигают -0.40 мин. Это означает, что они могут быть выявлены только при достаточно высокой точности измерения параметров удерживания (в нашем случае на уровне ± 0.01 – 0.02 мин). При худшей воспроизводимости экспериментальных данных

Таблица 2. Индексы удерживания (RI) N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов в различных режимах изократического элюирования и параметры уравнений $RI = aC + b$

C, об. %	Заместители при атоме азота					
	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (I)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (II)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (III)	$-\text{C}_6\text{H}_5$ (IV)	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (V)	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (VI)
85	769	964*	884*	822	864*	1103
80	778	961	884	836	867	1102
75	793	972	894	854	892	1121
70	806	982	904	872	910	1140
65	817	991	914	892	930	1151
60	829	1000	924	908	949	1168
55	840	1010	935	927	969	1181
50	855	1020	948	948	990	1194
$a = dRI/dC$	-2.45 ± 0.04	-1.94 ± 0.02	-2.10 ± 0.04	-3.62 ± 0.06	-4.01 ± 0.06	-3.03 ± 0.11
b	977 ± 3	1117 ± 2	1051 ± 3	1126 ± 4	1190 ± 4	1348 ± 7
R	-0.9990	-0.9996	-0.9998	-0.9992	-0.9994	-0.997
S_0	1.4	0.6	1.1	1.9	1.6	2.8

* Курсивом выделены минимальные значения RI, не учитываемые при вычислении параметров линейных регрессий $RI = aC + b$.

рассматриваемый эффект может остаться незамеченным.

Особенности индексов удерживания N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов

Образование гидратов анализируемых соединений может быть выявлено только в результате рекуррентного представления времен удерживания. В сравнении с этим небезынтересно проверить, как образование гидратов сказывается на таких характеристиках как индексы удерживания (RI)¹:

$$RI = RI_n + (RI_{n+z} - RI_n) \frac{[f(t_{R,x}) - f(t_{R,n})]}{[f(t_{R,n+z}) - f(t_{R,n})]}, \quad (5)$$

где $t_{R,x}$, $t_{R,n}$ и $t_{R,n+z}$ – времена удерживания характеризующего сорбата и реперных компонентов “*n*” и “*n + z*” с постулированными индексами удерживания RI_n и RI_{n+z} ; $f(t_R)$ – функция, приводящая зависимость $RI(n)$ к линейному виду.

¹ Для обозначения индексов удерживания система IUPAC рекомендует однобуквенный символ “I”. Однако он оказывается слишком многозначным (сила тока, интенсивность излучения, интенсивности пиков в масс-спектрах, и др.), в результате чего в хроматографии возможно появление соотношений, содержащих разные по смыслу символы “I”. По этой причине авторы предпочитают использовать двухбуквенное обозначение RI.

В изократических условиях элюирования в ОФ ВЭЖХ $f(t_R) = \lg(t'_R)$, $t'_R = t_R - t_0$, t_0 – время удерживания несорбируемого компонента; в качестве реперных компонентов обычно используют *n*-алкилфенилкетоны [24, 25].

Концепцию индексов широко применяют в ГХ [16, 17], но в ОФ ВЭЖХ – в меньшей степени [26, 27]. Это обусловлено влиянием значительно большего числа экспериментальных условий на значения RI в ВЭЖХ, что приводит в результате к их худшей межлабораторной воспроизводимости и, следовательно, меньшей информативности для хроматографической идентификации. Однако в отдельных случаях их рассмотрение полезно.

Интерполяционная формула (5) в изократических условиях элюирования эквивалентна линейному соотношению $RI = a \lg(t'_R) + b$. В нашем случае в качестве реперных компонентов мы использовали ацетофенон ($RI_n = 800$) и бутирофенон ($RI_{n+z} = 1000$), что дает возможность вычислять RI во всем диапазоне от t_0 (экстраполяцией) до ~1200. Полученные значения для всех N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов во всех режимах анализа приведены в табл. 2.

Главной особенностью RI сульфонамидов оказывается их сильно выраженная зависимость от состава элюента, которую с высокой точно-

стью можно аппроксимировать линейным уравнением:

$$RI = aC + b. \quad (6)$$

Коэффициенты корреляции зависимости (6) для пяти сульфонамидов превышают по абсолютной величине 0.999 и только для наиболее гидрофобного N-гексильного производного несколько меньше (все значения RI вычислены экстраполяцией). Значения так называемой генеральной дисперсии S_0 (в интервале от 0.6 до 2.8 ед. индекса) подтверждают высокую среднюю точность аппроксимации RI по уравнению (6). Коэффициенты a в соотношении (6), $a = dRI/dC$, фактически отражающие зависимость RI от содержания органической составляющей элюента, варьируют от -1.9 до -4.0 (табл. 2). В газовой хроматографии подобные отрицательные величины dRI/dT , где T – температура принципиально невозможны, а столь большие по абсолютной величине положительные значения dRI/dT присущи только полициклическим ароматическим углеводородам, содержащим не менее 5–6 циклов в молекулах. Скорее всего, именно существенные отрицательные значения $a = dRI/dC$ и служат характерным признаком сорбатов, образующих гидраты в условиях ОФ ВЭЖХ и полностью согласуются с аномалиями времен удерживания, выявляемыми в результате рассмотрения рекуррентных зависимостей. Действительно, увеличение концентрации воды в элюенте приводит к образованию гидратов и увеличению полярности сорбатов относительно реперных компонентов системы RI (менее полярных n -алкилфенилкетон) и, следовательно, к увеличению их индексов удерживания.

Подобные существенные изменения параметров удерживания образующих гидраты соединений (по сравнению с менее склонными к этому сорбатами) при вариациях состава элюента отмечали и ранее. Так, например, увеличение концентрации ацетонитрила в элюенте с 10 до 30% уменьшает время удерживания фенола с 23.8 до 6.7 мин (т.е. в 3.6 раза), тогда как время удерживания дигидрохверцетина (практически нацело гидратированного в водных растворах) – с 68.6 до 4.5 мин (т.е. в 15.2 раза) [24]. Более отчетливо выраженные вариации индексов удерживания по сравнению с временами удерживания означают, что они предъявляют меньшие требования к точности измерений, что, следовательно, делает возможным использование более простых хроматографов.

Дополнительное подтверждение образования гидратов. Зависимость относительных оптических плотностей от состава элюента

Таким образом, изменение соотношения негидратированных и гидратированных форм некоторых органических соединений в результате смещения равновесия (1) при изменении содержания воды в элюентах в ОФ ВЭЖХ проявляется как в аномалиях времен удерживания (выявляется в результате их рекуррентной аппроксимации), так и в больших отрицательных значениях коэффициентов зависимости индексов удерживания от состава элюента, dRI/dC . Несмотря на это представляется весьма желательным подтвердить изменение соотношения негидратированных и гидратированных форм N-замещенных n -толуолсульфонамидов дополнительным независимым способом.

Образование гидратов $X \cdot nH_2O$ может изменять химическую природу хромофоров в молекулах, хотя детали таких процессов принимают во внимание сравнительно редко. Так, например, в известных публикациях, посвященных гидратации сульфонамидов [3–7], характер связывания воды остается неопределенным. Тем не менее, можно полагать, что, по крайней мере, в отдельных случаях вариации УФ-спектральных характеристик сорбатов в элюентах разного состава заметны настолько, что их можно проследить экспериментально. Для таких целей пригоден УФ-спектральный параметр, предложенный для повышения надежности идентификации сорбатов в ВЭЖХ – относительные оптические плотности $A_{отн}$ [28]. Основанная на таких характеристиках концепция идентификации была реализована в некоторых отечественных хроматографах серии “Милихром”:

$$A_{отн} = A(\lambda_1)/A(\lambda_2) \approx S(\lambda_1)/S(\lambda_2), \quad (7)$$

где оптическая плотность $A = \lg(I_0/I)$ – логарифм отношения интенсивностей падающего и прошедшего через образец монохроматического излучения, S – площади хроматографических пиков характеризуемого компонента. Значения длин волн λ_1 и λ_2 желательнее выбирать стандартными, причем их разность не должна быть слишком малой (не менее 30 нм), так как это снижает информативность критерия. Допустимо использование длин волн 254 и 220 нм, т.е. вычисление отношений $A(254)/A(220)$. Такие отношения для шести рассматриваемых N-замещенных n -толуолсульфонамидов во всех изократических режимах разделения приведены в табл. 3.

Стандартные отклонения площадей хроматографических пиков (S) при разных длинах волн составляют менее 1%, что объясняет хорошую воспроизводимость отношений (7). “Естественным” ограничением применимости параметров

Таблица 3. Относительные оптические плотности $A_{\text{отн}} = A(254)/A(220)$ N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов в различных режимах изократического элюирования

C, об. %	Заместители при атоме азота					
	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (I)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (II)	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (III)	$-\text{C}_6\text{H}_5$ (IV)	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (V)	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (VI)
85	0.062	0.283	<i>0.108*</i>	—	<i>0.200*</i>	0.069
80	<i>0.072*</i>	0.282	0.102	<i>0.337*</i>	<i>0.199*</i>	0.069
75	0.064	0.283	0.100	<i>0.337*</i>	0.139	0.072
70	0.062	0.283	0.099	<i>0.239*</i>	0.146	0.071
65	0.065	0.284	0.101	0.296	0.158	0.073
60	0.068	0.284	0.104	0.299	0.159	0.074
55	0.068	0.283	0.104	0.296	0.165	0.074
50	0.075	0.284	0.106	0.294	0.166	0.075
$a = dA_{\text{отн}}/dC$	$(-3.3 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	—	$(1.8 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	—	$(-11 \pm 2) \times 10^{-4}$	$(-1.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$
<i>R</i>	-0.866	—	-0.772	—	-0.957	-0.953
Среднее значение $A_{\text{отн}}$	—	0.283 ± 0.001	0.102 ± 0.003	0.296 ± 0.002	—	—

* Курсивом выделены значения $A_{\text{отн}}$, искаженные за счет очевидного перекрытия пиков сульфонамидов с пиками примесей и по этой причине не учитываемые при вычислении параметров линейных регрессий $A_{\text{отн}} = aC + b$.

$A_{\text{отн}}$ для идентификации является перекрытие пиков целевых компонентов с примесями, что наиболее вероятно при минимальных временах удерживания, т.е. при высоком содержании ацетонитрила в элюенте. Именно по этой причине несколько значений $A_{\text{отн}}$ в табл. 3 исключены из рассмотрения. Характер последующей обработки значений $A_{\text{отн}}$ зависит от диапазона их вариаций при изменении содержания ацетонитрила в элюенте. Если эти отношения практически не зависят от *C* (для соединений II, III и IV), то наиболее

рационально вычисление их средних арифметических значений и стандартных отклонений. Однако для трех других сульфонамидов (I, V и VI) вариации $A_{\text{отн}}$ (*C*) более заметны, что позволяет обработку данных методом наименьших квадратов с вычислением параметров регрессионного уравнения $A_{\text{отн}} = aC + b$. Наибольшие диапазоны вариаций и максимальные абсолютные значения коэффициентов корреляции выявлены у наиболее гидрофобных сульфонамидов – N-бензил и N-гексил. Зависимости $A_{\text{отн}} = aC + b$ для N-гек-

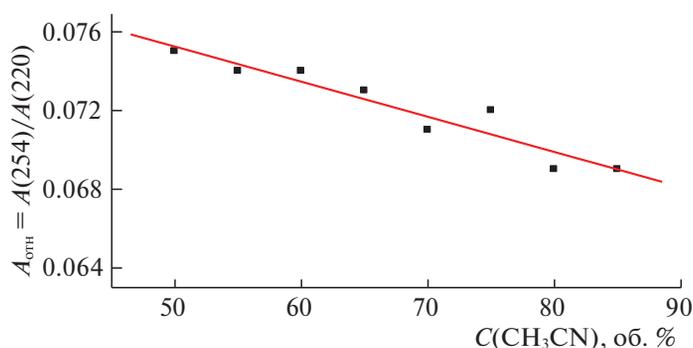


Рис. 9. Зависимость относительной оптической плотности N-гексил-*n*-толуолсульфонамида (VI) от содержания CH_3CN в элюенте (*C*, об. %), из параметров линейной регрессии $A_{\text{отн}} = aC + b$ в табл. 3 приведены только значения $a = dA_{\text{отн}}/dC$ и коэффициенты корреляции *R*.

сил-*n*-толуолсульфонамида приведены на рис. 9. Важно заметить, именно для этого соединения отмечены наибольшие аномалии рекуррентной аппроксимации времен удерживания. Следовательно, образование гидратов (точнее, изменение соотношения негидратированных и гидратированных форм в результате вариаций состава элюента) для гидрофобных сульфонамидов выражено сильнее, чем у гидрофильных представителей ряда. Эта особенность объясняет, почему рассматриваемые эффекты оказались выраженными в наибольшей степени у сложных полифункциональных лекарственных препаратов, для которых они и были выявлены впервые [2].

Таким образом, рассмотрение зависимостей параметров удерживания шести специально синтезированных N-замещенных *n*-толуолсульфонамидов от содержания ацетонитрила в элюенте подтверждает, что причиной аномалий их рекуррентной аппроксимации действительно является изменение соотношения негидратированных и гидратированных форм сорбатов при изменении состава элюента. Этот вывод дополнительно подтвержден существенной антибатной зависимостью индексов удерживания сульфонамидов от концентрации ацетонитрила в элюенте; коэффициенты dRI/dC варьируют в интервале от -1.9 до -4.0 . Кроме того, для трех из шести рассмотренных сульфонамидов выявлено влияние содержания ацетонитрила в элюенте на относительные оптические плотности $A_{\text{отн}} = A(254)/A(220)$, что свидетельствует об изменениях химической природы хромофоров в молекулах в зависимости от положения равновесия $X + H_2O \rightleftharpoons X \cdot H_2O$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rawn J.D., Quellette R.* Organic Chemistry. 2nd Edn. New York: Acad. Press. 2019. 1056 p.
2. *Зенкевич И.Г., Никитина Д.А.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 2. С. 285. <https://doi.org/10.31857/S004445372102028X>
3. *Guo M.-L.* // Crystallogr. Commun. 2004. V. 60. Part 4. P. 574. <https://doi.org/10.1107/S1600536804005446>
4. *Suchetan S.F., Foro S., Gowda B.T., Prakash M.S.* // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online. 2012. V. E68. № 1. P. o46. <https://doi.org/10.1107/S1600536811051932>
5. *Kompella A., Kasa S., Balina V.S., et al.* // Science J. Chem. 2014. V. 2. № 6–1. P. 9. <https://doi.org/10.11648/j.sjc.s.2014020601.12>
6. *Jatezak M., Sidoryk K., Kossykowska M. et al.* // Chromatographia. 2016. V. 79. P. 1131–1141. <https://doi.org/10.1007/s10337-016-3124y>
7. *Jurczak E., Mazurek A.H., Szeleszczuk L. et al.* // Pharmaceuticals. 2020. V. 12. 25 p. <https://doi.org/10.3390/pharmaceuticals12100959>
8. *Zenkevich I.G.* // J. Chemometr. 2009. V. 23. P. 179. <https://doi.org/10.1002/cem.1214>
9. *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.
10. *Zenkevich I.G.* // J. Chemometr. 2010. V. 24. P. 158. <https://doi.org/10.1002/cem.1297>
11. *Корнилова Т.А., Деруши А., Зенкевич И.Г.* // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 4. С. 315. <https://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.4.006>
12. *Peterson M.L., Hirsch J.* // J. Lipid Res. 1959. V. 1. P. 132.
13. *Патрушев Ю.В., Сотникова Ю.С., Сидельников В.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 53. <https://doi.org/10.31857/S004418561906024X>
14. *Lanin S.N., Ledenkova M.Y., Nikitin Y.S.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 797. P. 3. [https://doi.org/10.1016/S0021-9873\(97\)01206-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9873(97)01206-5)
15. *Zapala W.* // J. Chromatogr. Sci. 2003. V. 41. № 7. P. 289.
16. *Чиркин В.А., Карнов С.И., Селеменов В.Ф.* // Журн. анал. химии. 2013. Т. 68. № 4. С. 369. <https://doi.org/10.1134/S10619348113020056>
17. *Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Ильин М.М.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 3. С. 373. <https://doi.org/10.1134/S0036024414030224>
18. *Сайфутдинов Б.Р., Даванков В.А., Петухова Г.А. и др.* // Докл. РАН. 2015. Т. 462. № 6. С. 675. <https://doi.org/10.1134/S0012501615060056>
19. *Савченкова А.С., Буряк А.К., Курбатова С.В.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1450. <https://doi.org/10.1134/S0036024415090277>
20. *Canals I., Portal J.A., Roses M., Bosch E.* // Chromatographia. 2022. V. 55. № 9/10. P. 565–571.
21. *Sanli N., Sanli S., Ozkan G., Denizli A.* // J. Braz. Chem. Soc. V. 21. № 10. P. 1952.
22. *Remko M.* // J. Molec. Struct. THEOCHEM. 2010. V. 941. P. 34. doi: .theochem.2009.12.017. <https://doi.org/10.1016/j>
23. *Caine B.A., Bronzato M.B., Popelier L.A.* // J. Chem. Sci. 2019. V. 10. P. 6368. <https://doi.org/10.1039/c9sc01818b>
24. *Zenkevich I.G., Kochetova M.V., Larionov O.G. et al.* // J. Liquid Chromatogr. & Related Technol. 2005. V. 28. P. 2141. <https://doi.org/10.108/JLC-200064000>
25. Kovats' Retention Index System. In Encyclopedia of Chromatography. Ed. *J. Cazes*. 3rd Edn. New York: Taylor & Francis. 2010. 2850 p. V. 2. P. 1304–1310.
26. Retention and Selectivity in Liquid Chromatography. J. Chromatogr. Libr., V. 57. Ed. *R.M. Smith*. Amsterdam: Elsevier. 1995. 462 p. P. 93–144.
27. Руководство по газовой хроматографии. Под ред. Э. Лейбница и Х.Г. Штрuppe. Пер. с нем. М.: Мир, 1988. В 2-х тт. (Handbuch der Gaschromatographie. Herausgegeben von E. Leibnitz, H.G. Struppe. Leipzig, Akademische Verlag, 1984.).
28. *Зенкевич И.Г., Косман В.М.* // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 11. С. 1861.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

© 2021 г. Е. Г. Калинина^{a,b,*}, Е. Ю. Пикалова^{b,c}

^a Российская академия наук, Уральское отделение, Институт электрофизики, Екатеринбург, Россия

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

^c Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург, Россия

*e-mail: jelen456@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2021 г.

Цитратно-нитратным методом синтезирован порошок протонпроводящего электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY_{Yb}O). Исследован дисперсный состав в суспензии BCZY_{Yb}O в смешанной дисперсионной среде (изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %). Определено влияние ультразвуковой обработки и центрифугирования на распределение агрегатов по размерам и эффективный гидродинамический диаметр. Установлено, что суспензия характеризуется бимодальным распределением агрегатов по размерам. Значение дзета-потенциала было определено для суспензий одинаковой концентрации (15 г/л): в базовой суспензии BCZY_{Yb}O (+7 мВ), при добавлении молекулярного йода концентрацией 0.4 г/л к базовой суспензии (+7 мВ), при модификации состава исходного порошка добавкой 1 мас. % оксида меди BCZY_{Yb}O_CuO (+11 мВ). Установлено, что добавка йода не повлияла на величину дзета-потенциала, но оказала влияние на pH суспензии. ЭФО из базовой суспензии BCZY_{Yb}O не происходило, в отличие от модифицированных суспензий. Предложено уточнение механизма ЭФО из неводной суспензии с участием йода и следового содержания воды, связанное с изменением концентрации адсорбированных на частицах ионов H^+ и I^- в суспензии BCZY_{Yb}O.

Ключевые слова: электрофоретическое осаждение (ЭФО), допированный церато-цирконат бария, дзета-потенциал, кинетика осаждения

DOI: 10.31857/S0044453721090077

Одной из современных тенденций в развитии технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является поиск способов понижения рабочих температур до 550–700°C без существенной потери в энергоэффективности [1, 2]. Среди перспективных направлений можно выделить разработку тонкопленочных технологий формирования слоев электролита для снижения омических потерь в устройствах со сниженной рабочей температурой [3]. Актуальным, в частности, является получение пленок на основе смешанных оксидов в системе $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$, поскольку данные материалы рассматриваются как стабильные и высокопроводящие электролиты среднетемпературных ТОТЭ [4–9]. Несмотря на появление электронной проводимости в данных материалах в воздушной атмосфере, церато-цирконаты бария являются чисто ионными проводниками в восстановительной атмосфере и, благодаря высоким электрическим свойствам, могут быть перспективными не только как моноэлектролиты, но

и в качестве защитных анодных слоев в сочетании с электролитами на основе CeO_2 в ТОТЭ с многослойными электролитными мембранами [10, 11]. В качестве недостатка Zr-содержащих протонпроводящих электролитов следует отметить, что как компакты, так и пленки на их основе спекаются при высокой температуре (выше 1600°C) [12]. В качестве спекающих добавок к порошковым материалам на основе цирконатов и цератоцирконатов бария для снижения температуры спекания применяют добавки оксидов переходных металлов [13–17].

Применение электрофоретического осаждения (ЭФО) является перспективным методом формирования тонкопленочных слоев электролита в технологии ТОТЭ [18, 19]. Электрофоретическое осаждение происходит в суспензии частиц осаждаемого материала, которые под действием внешнего электрического поля движутся к электроду, на котором происходит процесс осаждения

и формируется слой осадка, который после сушки и спекания образует слой спеченной керамики.

Одной из ключевых задач, требующей решения при реализации ЭФО, является приготовление суспензий на основе порошкового материала, при применении которых возможно проведение процесса ЭФО. В литературе представлены методы стабилизации суспензий на основе порошковых протонпроводящих материалов при помощи введения полиакриловой кислоты [20] и молекулярного йода [21, 22]. Стоит отметить, что в работах Bartolomeo и др., а также Itagaki и др. не показано влияние йода на величину дзета-потенциала и не определен механизм ЭФО с участием йода. В работе Chen и др. [23] показано применение добавки молекулярного йода (до 1 г/л) в неводную суспензию кислородионного электролита на основе диоксида циркония, а именно, изучено влияние йода на увеличение дзета-потенциала. Показано, что происходит увеличение дзета-потенциала со значения вблизи нуля до величины более 20 мВ в различных дисперсионных средах. Механизм взаимодействия молекулярного йода с различными органическими средами представлен в работах [23, 24], в которых объясняется увеличение дзета-потенциала за счет формирования положительного заряда на частицах в результате выделения в среду протонов при взаимодействии йода и растворителя.

Необходимо отметить, что, на наш взгляд, фундаментальные закономерности ЭФО, а именно механизмы, определяющие влияние добавки йода на свойства суспензий и эффективность осаждения, требуют уточнения и дополнения. В настоящей работе представлено исследование ЭФО из суспензий микроразмерных порошков протонпроводящего электролита на основе $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY_{Yb}O) при осаждении на модельный электрод. Основной задачей работы являлось определение способов модифицирования базовой суспензии путем введения молекулярного йода в жидкую среду, а также при добавке оксида меди к исходному порошку, на основе которого была приготовлена суспензия BCZY_{Yb}O_CuO. В частности, мы обнаружили отсутствие влияния добавки йода на значение дзета-потенциала изученных неводных суспензий BCZY_{Yb}O, причем добавка йода обеспечила проведение устойчивого процесса осаждения при достаточно низком дзета-потенциале. Основываясь на полученных результатах, в настоящей работе нами предложено уточнение механизма ЭФО, связанного с локальным изменением pH суспензии вблизи электрода с участием адсорбированных на частицах ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошка электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY_{Yb}O) осуществляли цитратно-нитратным методом с добавлением различного количества лимонной кислоты. Для приготовления порошка BCZY_{Yb}O в качестве исходных реагентов использовали карбонат бария BaCO_3 , оксид иттрия Y_2O_3 , оксид иттербия Yb_2O_3 , кристаллогидрат нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гидроксокарбонат циркония $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (все – квалификация “ч.д.а.”). Для удаления адсорбированных влаги и газов BaCO_3 , Yb_2O_3 и Y_2O_3 предварительно прокаливали в течение 10 часов при температурах 400, 600, 1000 и 1100°C соответственно. Азотную кислоту HNO_3 использовали для растворения исходных реагентов. Лимонную кислоту применяли в качестве хелатного агента и органического топлива при пиролизе реагирующей смеси. Полученную смесь реагентов отжигали на воздухе последовательно в несколько пятичасовых стадий при 1050 и 1150°C, с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. Скорость нагрева/охлаждения печи составляла 200 К/ч. Финальная стадия спекания проходила при температуре 1150°C в течение 10 ч. По данным РФА было установлено, что образец порошка BCZY_{Yb}O являлся однофазным и имел ромбоэдрическую кристаллическую решетку с пространственной группой $R\text{-}3c$ и параметрами решетки $a = 6.1373 \text{ \AA}$, $b = 6.1373 \text{ \AA}$, $c = 14.993 \text{ \AA}$. Удельная поверхность порошка BCZY_{Yb}O была определена методом БЭТ и составила $S_{\text{уд}} = 1.3 \text{ м}^2/\text{г}$. Спекующую добавку оксида меди CuO в количестве 1 мас. % вводили в готовый порошок электролита путем добавления спиртового раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”) [25], проводя тщательное перемешивание, высушивание и последующее разложение (400°C, 1 ч).

Для получения тонких пленок твердого электролита методом электрофоретического осаждения необходимо приготовление суспензий на основе порошковых электролитных материалов. Для приготовления суспензий была выбрана смешанная дисперсионная среда изопропанол (“ос.ч.”)/ацетилацетон (имп., Merck) (70/30 об. %). Суспензии концентрацией 15 г/л готовили по точной навеске порошков и обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН в течение 125 мин. Удаление неразрушенных крупных агрегатов при ультразвуковой обработке в суспензии порошка BCZY_{Yb}O проводили методом центрифугирования с помощью центрифуги Hermle Z383 со скоростью 1500 об/мин в течение 3 мин. Были приготовлены следующие составы суспензий в изопропанол/ацетилацетоне (70/30 об. %): 15 г/л BCZY_{Yb}O

с последующей добавкой йода (0.4 г/л) и суспензия концентрацией 15 г/л $\text{BCZY}\text{YbO}_2\text{-CuO}$.

Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной компьютеризированной установке, обеспечивающей режимы постоянства напряжения, которая была разработана и изготовлена в ИЭФ УрО РАН. ЭФО выполняли, используя ячейку с вертикальным расположением электродов, при котором осаждение осуществляется в горизонтальном направлении. Модельным катодом, на котором формировалось электролитное покрытие, служила пластинка из Ni-фольги площадью 1 см², анодом – Ni-фольга такой же площади, расстояние между электродами составляло 1 см.

Рентгенофазовый анализ порошка проводили на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработку выполняли с использованием программы TOPAS-3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров. Удельную поверхность порошка определяли объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Измерения размеров частиц в суспензиях проводили с помощью анализатора частиц Brookhaven Zeta-Plus (США), использующего метод динамического рассеяния света. Электрокинетические измерения ζ -потенциала электроакустическим методом проводили на анализаторе DT-300 (Dispersion Technology). Измерение силы тока проводили с помощью цифрового мультиметра UT71E с автоматической передачей данных на компьютер. Все измерения для суспензий проводили в изотермических условиях на воздухе при 298 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение дисперсного состава суспензий на основе порошка BCZYYbO_2

На основе смешанной дисперсионной среды – изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) была приготовлена суспензия 15 г/л BCZYYbO_2 . Проведена оценка дисперсности частиц и зависимости эффективного гидродинамического диаметра агрегатов ($d_{\text{эф}}$) для суспензии порошка BCZYYbO_2 (концентрация 1 г/л) от времени ультразвуковой обработки (УЗО) с непрерывным охлаждением суспензии методом динамического рассеяния света. Исходное значение $d_{\text{эф}}$ для суспензии на основе порошка BCZYYbO_2 $d_{\text{эф}}$ составляет 1154 нм. После 25 мин УЗО происходит увеличение эффективного гидродинамического диаметра агрегатов до 1270 нм. При дальнейшем увеличении времени УЗО размер агрегатов понижается, уменьшение эффективного гидродинамического

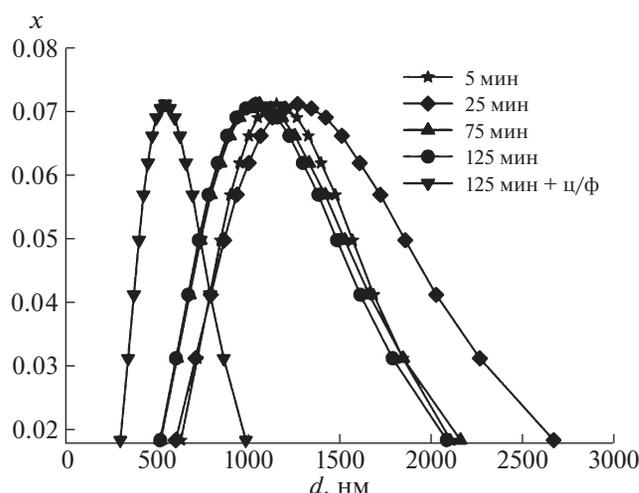


Рис. 1. Унимодальные распределения в суспензии BCZYYbO_2 после УЗО в течение 5, 25, 75, 125 мин и центрифугирования (3 мин со скоростью 1500 об./мин).

диаметра происходит при времени УЗО до 75 мин, а затем выходит на плато. Таким образом, УЗО в течение 125 мин для суспензий BCZYYbO_2 несколько снизила эффективный гидродинамический размер агрегатов до 1040 нм.

На рис. 1 представлены унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния неводных суспензий BCZYYbO_2 после обработки ультразвуком в течение 5, 25, 75, 125 мин и после последующего центрифугирования в течение 3 мин со скоростью 1500 об./мин. После 25 мин УЗО произошло уширение распределения, однако при дальнейшем увеличении времени УЗО наблюдалось сужение распределений, что подтверждается значениями стандартного геометрического отклонения (GSD). Так, для суспензий BCZYYbO_2 после УЗО в течение 5 мин, 25 мин, 75 мин и 125 мин GSD составило 1.441, 1.570, 1.539 и 1.525, соответственно. Длительность УЗО повлияла на эффективный гидродинамический диаметр частиц BCZYYbO_2 , который уменьшился с 1154 нм до 1040 нм. При последующем центрифугировании удалось исключить крупную фракцию частиц, при этом распределение частиц стало более узким (GSD = 1.433) и эффективный гидродинамический диаметр уменьшился и составил 546 нм.

По результатам исследования фракционного состава для суспензий порошка BCZYYbO_2 было определено, что исходная суспензия (после 5 мин УЗО) содержала одну фракцию агрегатов размером 1330 нм. После 25 мин УЗО удалось понизить средний размер агрегатов первой фракции до 738 нм (79%), однако появилась вторая фракция с более крупными агрегатами размером 2814 нм, при этом ее содержание составило 21%. Последу-

Таблица 1. Параметры суспензий: значение дзета-потенциала (ζ), pH и возможность проведения ЭФО

Суспензия	ζ , мВ	pH	Реализация ЭФО
BCZY _{Yb} O/без йода	+7	5.5	Осаждения нет
BCZY _{Yb} O/с йодом	+7	4.1	Осаждение есть
BCZY _{Yb} O_CuO	+11	6.1	Осаждение есть

ющая УЗО в течение 75 и 125 мин понизила содержание крупной фракции до 7% и уменьшила размер крупной фракции с 2814 до 1962 нм, при этом размер более мелкой фракции агрегатов практически не изменялся (среднее значение – 745 нм). После 125 мин УЗО и последующего центрифугирования в суспензии остались агрегаты размером 733 нм (99%), и появилась фракция частиц размером 253 нм (1%).

Исследование электрокинетических свойств суспензий, реализуемости и параметров процесса ЭФО

С целью исследования электрокинетических свойств полученных суспензий BCZY_{Yb}O и BCZY_{Yb}O_CuO были измерены значения дзета-потенциала, pH и определена возможность электрофоретического осаждения электролитных покрытий (таблица 1). Из таблицы 1 видно, что изученные суспензии характеризуются низкими значениями дзета-потенциала и кислой средой. Для полученных суспензий микроразмерных порошков характерна агрегативная устойчивость, что подтверждается стабильностью фракционного состава суспензий. В базовой суспензии порошка BCZY_{Yb}O без добавления йода процесс ЭФО не происходил, тогда как добавка йода (0.4 г/л) позволила провести осаждение слоя электролита. Стоит заметить, что добавка йода в случае суспензии BCZY_{Yb}O на значение дзета-потенциала не повлияла, однако pH сместился в более кислую сторону. В случае суспензии BCZY_{Yb}O_CuO для реализации ЭФО добавка йода не потребовалась. Суспензия данного состава характеризуется несколько более высоким значением дзета-потенциала (+11 мВ) по сравнению с базовой суспензией BCZY_{Yb}O (+7 мВ), что может быть связано с изменением поверхностного слоя частиц за счет добавки оксида меди к порошку BCZY_{Yb}O. Таким образом, модификация суспензии при добавке оксида меди к порошку играет роль не только спекающей добавки, как отмечено авторами работ [13, 17], но и позволяет проводить процесс ЭФО, не прибегая к добавке йода.

Дальнейшим этапом работы являлось исследование параметров ЭФО из полученных суспензий порошков BCZY_{Yb}O и BCZY_{Yb}O_CuO на модельную подложку – Ni-фольгу. Были получе-

ны вольтамперные характеристики (ВАХ) и исследована кинетика изменения силы тока для суспензий 15 г/л BCZY_{Yb}O с добавкой йода (0.4 г/л) и для суспензий 15 г/л BCZY_{Yb}O_CuO. Для ВАХ суспензии BCZY_{Yb}O с йодом характерна небольшая нелинейность и гистерезис при повышении и понижении напряжения на ячейке. Похожее поведение ВАХ было нами обнаружено при исследовании суспензии микроразмерного порошка VCGCuO (10 г/л) с добавлением йода (0.4 г/л) [26]. Нелинейности и гистерезиса ВАХ при исследовании суспензии BCZY_{Yb}O_CuO не было обнаружено. Линейный характер ВАХ соответствует постоянной электрофоретической подвижности частиц в суспензии.

На рис. 2 представлены зависимости силы тока от времени (напряжение 50 В и 80 В) для суспензии BCZY_{Yb}O с йодом – (а) и для суспензии BCZY_{Yb}O_CuO (напряжение 80 В) – (б) при электрофоретическом осаждении тонкопленочных покрытий. Для суспензий BCZY_{Yb}O с йодом видна общая тенденция при различных напряжениях по уменьшению тока, однако присутствует колебательное изменение тока со временем, причем при увеличении напряжения на ячейке (с 50 до 80 В) амплитуда колебаний тока увеличивается. Начальное и среднее значение тока при 80 В закономерно выше по сравнению с током при 50 В приблизительно в 1.5 раза (рис. 2а). Для суспензии BCZY_{Yb}O_CuO видна явная тенденция уменьшения силы тока со временем (рис. 2б). Среднее значение тока в случае суспензии BCZY_{Yb}O_CuO приблизительно в 10 раз ниже, чем для суспензии BCZY_{Yb}O с йодом при одинаковом напряжении осаждения.

При осаждении покрытий BCZY_{Yb}O и BCZY_{Yb}O_CuO варьировали напряжение осаждения от 20 до 100 В при постоянном времени осаждения в течение 1 мин (рис. 3). Из рис. 3 можно сделать вывод, что добавка йода в суспензию порошка BCZY_{Yb}O увеличивает осажденную массу приблизительно в 3 раза по сравнению с суспензией BCZY_{Yb}O_CuO. Например, при напряжении осаждения 100 В и времени 1 мин масса (толщина) сухого покрытия составили 24.2 мг/см² (42.5 мкм) из суспензии BCZY_{Yb}O с йодом и 7.7 мг/см² (13.5 мкм) из суспензии BCZY_{Yb}O_CuO. Несмотря на более низкую скорость осаждения из суспензии BCZY_{Yb}O_CuO, получаемая масса и толщина покрытия вполне достаточна для формирования тонкопленочных слоев твердого электролита при дальнейшем применении в технологии ТОТЭ. Осажденная масса из суспензии BCZY_{Yb}O_CuO при повышении напряжения нелинейно возрастает, в отличие от осаждения из суспензии BCZY_{Yb}O с йодом, для которой характерно линейное увеличение массы покрытия с ростом напряжения.

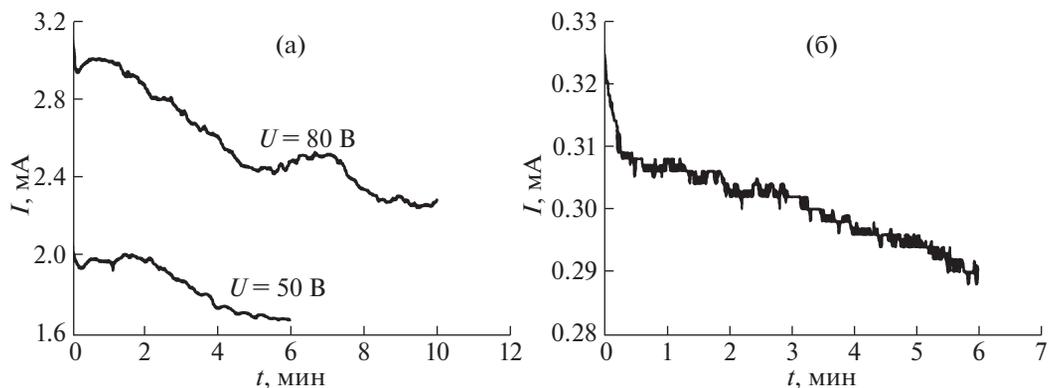
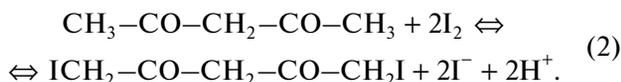


Рис. 2. Зависимости силы тока от времени при ЭФО: а – из суспензии BCZYYbO (15 г/л) с добавкой I_2 (0.4 г/л) (напряжение 50 и 80 В); б – из суспензии $\text{BCZY}\text{YbO}_{\text{CuO}}$ (15 г/л) (напряжение 80 В).

Осаждение из суспензии BCZYYbO с йодом происходит значительно интенсивнее по сравнению с осаждением из суспензии $\text{BCZY}\text{YbO}_{\text{CuO}}$, несмотря на одинаковую концентрацию и более низкий дзета-потенциал суспензии BCZYYbO с йодом, что позволяет высказать предположение о том, что дзета-потенциал не является основным параметром, определяющим кинетику ЭФО в случае добавления йода в суспензию. Как было отмечено выше, добавление йода в суспензию BCZYYbO приводит к значительному увеличению тока (приблизительно в 10 раз) по сравнению с осаждением из суспензии $\text{BCZY}\text{YbO}_{\text{CuO}}$, тогда как увеличение массы произошло \sim в 3 раза, что свидетельствует о значительной роли ионного тока в переносе заряда при ЭФО. Можно предположить, что в случае добавки молекулярного йода в суспензию BCZYYbO реализуется механизм осаждения частиц, связанный с электрохимической реакцией на катоде с участием протонов:

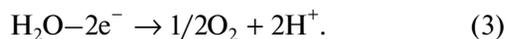


и изменением вблизи электрода локального значения pH [27]. Добавление йода генерирует в объеме суспензии, как ионы H^+ , так и ионы I^- , благодаря реакции йода с ацетилацетоном [23]:



В объеме суспензии в диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) вокруг частиц порошка могут содержаться как противоионы (I^-), так и со-ионы (H^+), причем для рассматриваемой дисперсной системы (суспензия BCZYYbO) добавка йода не изменяет эффективный заряд на частицах и, следовательно, их дзета-потенциал, поскольку происходит одновременный рост концентрации ионов I^- и H^+ в ионной атмосфере, окружающей частицы, в соответствии с реакцией (2). Под действием внешнего электрического по-

ля частицы перемещаются по направлению к катоду, что вызывает изменение состава ионной атмосферы вокруг частиц, а именно, обеднение числа ионов I^- (их дрейф в сторону анода) и преимущественное содержание ионов H^+ , с участием которых реализуется реакция (1). Возникает сжатие ДЭС в области вблизи катода и происходит осаждение частиц на электроде. На аноде происходит электрохимическая реакция (3) с участием следового количества воды, присутствующего в дисперсионной среде:



Под действием добавки йода увеличивается концентрация адсорбированных на частицах протонов, и процесс осаждения происходит более интенсивно.

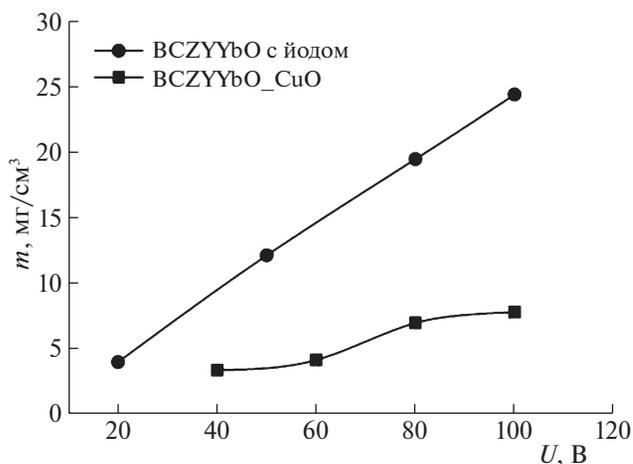


Рис. 3. Зависимости осажденной массы покрытий BCZYYbO и $\text{BCZY}\text{YbO}_{\text{CuO}}$ от напряжения осаждения при постоянном времени ЭФО (1 мин).

Таким образом, порошковый материал протон-проводящего электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ был получен цитратно-нитратным методом. Методом динамического рассеяния света изучен дисперсный состав суспензии BCZYYbO в смешанной дисперсионной среде (изопропанол/ацетилацетон 70/30 об. %) и показано, что ультразвуковая обработка позволяет несколько снизить эффективный гидродинамический размер агрегатов до 1040 нм. Установлено, что суспензия характеризуется бимодальным распределением агрегатов по размерам. Сочетание УЗО и центрифугирования позволило сузить распределение агрегатов по размерам и эффективный гидродинамический диаметр уменьшился до 546 нм. Было определено значение дзета-потенциала в базовой суспензии BCZYYbO , при добавлении молекулярного йода концентрацией 0.4 г/л к базовой суспензии, а также при модификации состава исходного порошка добавкой 1 мас. % оксида меди ($\text{BCZY}\text{YbO-CuO}$). Показано, что изученные суспензии характеризуются низкими значениями дзета-потенциала (+7 мВ и +11 мВ) и кислой средой (рН 4.1–6.1). Добавка йода не повлияла на величину дзета-потенциала. Важно отметить, что из базовой суспензии BCZYYbO ЭФО не происходило, в отличие от суспензии с добавкой йода и из суспензии $\text{BCZY}\text{YbO-CuO}$. Небольшая добавка оксида меди к составу исходного порошка позволила эффективно проводить процесс ЭФО, так при напряжении 100 В в течение 1 мин осажденная масса и толщина составили 7.7 мг/см² и 13.5 мкм, соответственно. Применение оксида меди может рассматриваться не только как спекающая добавка, но и как добавка, позволяющая эффективно реализовать процесс ЭФО при невысоком значении дзета-потенциала. Полученные нами результаты показали, что дзета-потенциал не является основным критерием, характеризующим процесс ЭФО. Предложено уточнение механизма ЭФО из неводной суспензии с участием йода и следового содержания воды, связанное с изменением концентрации адсорбированных на частицах ионов H^+ и I^- в суспензии BCZYYbO .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-03-00151). Исследование электрокинетических характеристик суспензий выполнено в рамках государственного задания (тема № АААА-А19-119061090040-7) с использованием оборудования ЦКП ИЭФ УрО РАН. Авторы благодарят д.ф.-м.н., проф. А.П. Сафронова за исследование размеров агрегатов в суспензиях методом динамического рассеяния света.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hossain S., Abdalla A.M., Jamain S.N.B. et al.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 79. P. 750. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.147>
2. *Tarancón A.* // *Energies.* 2009. V. 2. № 4. P. 1130. <https://doi.org/10.3390/en20401130>
3. *Pikalova E., Kalinina E.* // *J. of Energy Prod. and Mgm.* 2019. V. 4. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.2495/EQ-V4-N1-1-27>
4. *Medvedev D.A., Ricote S.* // *J. Solid State Electrochem.* 2020. V. 24. P. 1445. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04655-6>
5. *Lyagaeva J., Antonov B., Dunyushkina L. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 192. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.144>
6. *Lyagaeva J., Vdovin G., Hakimova L. et al.* // *Ibid.* 2017. V. 23. P. 554. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.149>
7. *Zhang Y., Xie D., Chi B. et al.* // *Asia Pac. J. Chem. Eng.* 2019. V. 14. № 4. P. e2322. <https://doi.org/10.1002/apj.2322>
8. *Medvedev D., Lyagaeva J., Plaksin S. et al.* // *J. Power Sources.* 2015. V. 273. P. 716. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.116>
9. *Yang L., Wang S., Blinn K. et al.* // *Science.* 2009. V. 326. № 5949. P. 126. <https://doi.org/10.1126/science.1174811>
10. *Shri Prakash B., Pavitra R., Senthil Kumar S. et al.* // *J. Power Sources.* 2018. V. 381. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.003>
11. *Пикалова Е.Ю., Калинина Е.Г.* // *Успехи химии.* 2021. Т. 90. В печати. *Pikalova E. Yu., Kalinina E.G.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. in press. <https://doi.org/10.1070/RCR4966>
12. *Ananyev M., Medvedev D., Gavriilyuk A. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 125. P. 371. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.161>
13. *Gao D., Guo R.* // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 493. № 1–2. P. 288. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.082>
14. *Afif A., Radenahmad N., Zaini J. et al.* // *Process. Appl. Ceram.* 2018. V. 12. № 2. P. 180. <https://doi.org/10.2298/PAC1802180A>
15. *Wang B., Bi L., Zhao X.S.* // *J. Power Sources.* 2018. V. 399. P. 207. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.087>
16. *Lyagaeva Y.G., Medvedev D.A., Demin A.K. et al.* // *Semiconductors.* 2014. V. 48. P. 1353. <https://doi.org/10.1134/S1063782614100182>
17. *Dai H., Kou H., Wang H., Bi L.* // *Electrochem. Commun.* 2018. V. 96. P. 11. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.001>
18. *Pikalova E. Yu., Kalinina E.G.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019. V. 116. P. 109440. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109440>
19. *Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю.* // *Успехи химии.* 2019. Т. 88. № 12. С. 1179. <https://doi.org/10.1070/RCR4889>

20. *Argirusis C., Grosse-Brauckmann J., Sourkouni G. et al.* // Key Eng. Mater. 2009. V. 412. P. 125.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.412.125>
21. *Bartolomeo E.D., Zunic M., Chevallier L. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 25. № 2. P. 577.
<https://doi.org/10.1149/1.3205569>
22. *Itagaki Y., Yamamoto Y., Aono H. et al.* // J. Ceram. Soc. Japan. 2017. V. 125. № 6. P. 528.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.17048>
23. *Chen F., Liu M.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. № 2. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00195-3)
24. *Ishihara T., Sato K., Takita Y.* // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 4. P. 913.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08525.x>
25. *Kleinlogel C., Gauckler L.J.* // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 567.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00437-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00437-9)
26. *Kalinina E., Kolchugin A., Shubin K. et al.* // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 18. P. 6535.
<https://doi.org/10.3390/app10186535>
27. *De D., Nicholson P.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 11. P. 3031.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02198.x>

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ГАДОЛИНИЯ (III)
С 2,5-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ**

© 2021 г. М. А. Назаренко^а, С. Н. Иванин^{а,*}, А. И. Офлиди^а, В. Ю. Бузько^а, М. Е. Соколов^а,
В. Т. Панюшкин^а, М. Х. Мутузова^б

^а Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

^б ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет», Грозный, 364024 Россия

*e-mail: Ivanin18071993@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принята к публикации 12.02.2021 г.

Методом электрохимического синтеза получено новое координационное соединение гадолиния(III) с 2,5-диметоксибензойной кислотой. Состав координационного соединения исследовали методами С,Н-анализа, рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа. По данным спектров люминесценции полученного металлокомплекса определен триплетный уровень 2,5-диметоксибензойной кислоты. По спектрам ЭПР порошка металлокомплекса определены параметры тонкой структуры.

Ключевые слова: гадолиний, комплексные соединения, триплетный уровень, ЭПР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453721090181

Как известно [1] ионы лантаноидов, обладая высокими координационными числами (более 7), образуют с органическими лигандами сложные по составу и структуре координационные соединения, зачастую имеющие би-, три- и полиядерное строение. Особенное электронное строение ионов лантаноидов, связанное с экранированием электронов 4f-орбиталей и запретом на электронные переходы между состояниями различной мультиплетности (переходы с изменением спинового момента) объясняет уникальные свойства соединений лантаноидов – парамагнетизм (до семи неспаренных электронов на один ион лантаноида для соединений гадолиния), большое время существования возбужденных состояний, наличие электронных переходов от ультрафиолетового до длинноволнового диапазона и т.д. Эти свойства открывают возможности использования соединений лантаноидов при изготовлении органических транзисторов, сверхпроводящих магнитов, фотоэлектрических батарей, органических светоизлучающих диодов, термоэлектрических элементов, спинтронных устройств хранения информации, генераторов лазерного излучения, в качестве компонента контрастных реагентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ), а также в качестве меток и зондов при изучении процессов обмена веществ в живых объектах [2–6].

Комплексы Gd^{3+} с ароматическими карбоновыми кислотами используются для экспериментального определения триплетных уровней лигандов с целью установления их фотофизических свойств и прогнозирования эффективности люминесценции комплексов с другими ионами лантаноидов [7–10]. Тем самым появляется возможность вести синтез комплексных соединений лантаноидов с заданными люминесцентными характеристиками [11].

Также большое внимание уделяется исследованию магнитных свойств как моно- так и полиядерных комплексных соединений $Gd(III)$ [12, 13], а в работах [14–16] исследовались зависимости магнитной и диэлектрической проницаемости металлокомплексов $Gd(III)$ от частоты приложенного электромагнитного излучения.

При использовании классических химических методов синтеза координационных соединений лантаноидов (основанных на реакциях ионного обмена) не всегда удается получить вещества, полностью удовлетворяющие предъявляемым к ним требованиям, из-за возможных процессов гидролиза, гидратации, загрязнения целевого вещества побочными продуктами реакции. Как было показано [17], данных недостатков лишен метод электрохимического синтеза, который позволяет проводить процессы в одну стадию, получать

безводные соединения, не содержащие постоянных ионов, а также варьировать состав целевого продукта и направление синтеза [17].

Электрохимический синтез относится к прямым методам синтеза, суть которых заключается в образовании координационной сферы за счет окисления металлов в нулевой степени окисления и лигандов. Основным его преимуществом является синтез тех координационных соединений, которые невозможно получить другими классическими методами, а также проведение синтеза в мягких условиях с относительно высокими выходами целевого продукта [18].

Целью данной работы является исследование строения и характеристик нового комплексного соединения гадолиния(III) с 2,5-диметоксибензойной кислотой полученного методом электрохимического синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве металла-комплексобразователя использовался гадолиний металлический в пластинах (чистота – 99.9%). В качестве лиганда при синтезе координационного соединения использовалась 2,5-диметоксибензойная кислота “х.ч.” (2,5-MeOBenzH).

Прямой электрохимический синтез координационного соединения гадолиния (III) осуществлялся методом растворимого анода [18]. Схема установки для проведения синтеза координационных соединений включает электрохимическую ячейку, источник постоянного тока, кулонометр, амперметр, вольтметр. Электрохимическая ячейка для анодного синтеза безводных комплексных соединений описана в [17].

В качестве неводного растворителя при электрохимическом синтезе использовался обезвоженный ацетонитрил “ч.д.а.”. Время синтеза комплекса определяли, исходя из начальной концентрации лиганда (0.01 М) по закону Фарадея, оно составляло 2.5 ч. Процессы осуществляли в инертной атмосфере в герметичной системе.

Растворимый комплекс гадолиния (III) с 2,5-диметоксибензойной кислотой предварительно выделяли путем высаливания смесью толуола и хлороформа. При этом выпадал белый осадок комплексного соединения, который отфильтровывали на фильтре Шотта и затем сушили до постоянной массы.

Содержание гадолиния (III) в полученном комплексе определяли методом комплексометрического титрования и энергодисперсионного микроанализа (ЭДА) выполненного с помощью приставки “INCA x-sight” на растровом электронном микроскопе “JEOL JSM-7500F”, а содержание углерода и водорода определяли методом элементного микроанализа на C,H,N,S-

анализаторе “VARIO MICRO CUBE” в токе кислорода при температуре печи 1200°C.

Для определения микроструктуры порошка исследуемого комплекса использовался метод растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа “JEOL JSM-7500F”.

Термический анализ выполняли на синхронном термическом анализаторе “NETSCH STA 409 PC/PG”. Анализ вели в атмосфере воздуха от 25 до 1000°C со скоростью нагрева 10 К /мин.

ИК-спектры комплекса и лиганда записывали на ИК-фурье-спектрометре “VERTEX 70 (Bruker)” в области 4000–400 см⁻¹ в твердом виде с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом. Оптическая система ИК-фурье-спектрометра “VERTEX 70” вакуумирована, за счет чего достигается максимальная чувствительность в ближнем, среднем и дальнем инфракрасном диапазоне. Также исключено перекрытие слабых сигналов полосами поглощения воды или углекислого газа.

При снятии ИК-спектров измерительная головка протирается спиртом, чтобы исключить попадание посторонних примесей. Затем немного порошка исследуемого соединения шпателем наносится на измерительную головку, после чего производится запись ИК-спектров.

Спектр люминесценции комплекса регистрировали на спектрофлуориметре “Флюорат – 02 Панорама” (Люмэкс) с использованием оптоволоконной приставки для измерения спектров твердых образцов при параметрах прибора: задержка 20 мкс, длительность 4000 мкс. Спектр записывали при температуре 77 К, для чего образец с оптоволоконном помещали в жидкий азот.

ЭПР-спектры полученного порошка комплексного соединения регистрировали на ЭПР спектрометре “JEOL JES FA-300”. Порошок в твердом виде помещался в кварцевую ампулу. Запись спектров ЭПР проводилась в X-диапазоне с частотой модуляции 100 кГц. Измерения проводились в температурном диапазоне 103–293 К при прокачке паров жидкого азота через резонатор.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимический синтез

Для достижения максимальной эффективности процесса синтеза необходимо было определить оптимальные параметры синтеза: состав электролитной системы, подаваемое напряжение, силу тока, плотность тока, температуру, выход по току.

Выбор растворителя – ацетонитрила обусловлен тем, что данный растворитель удовлетворяет требованиям, предъявляемым при электрохими-

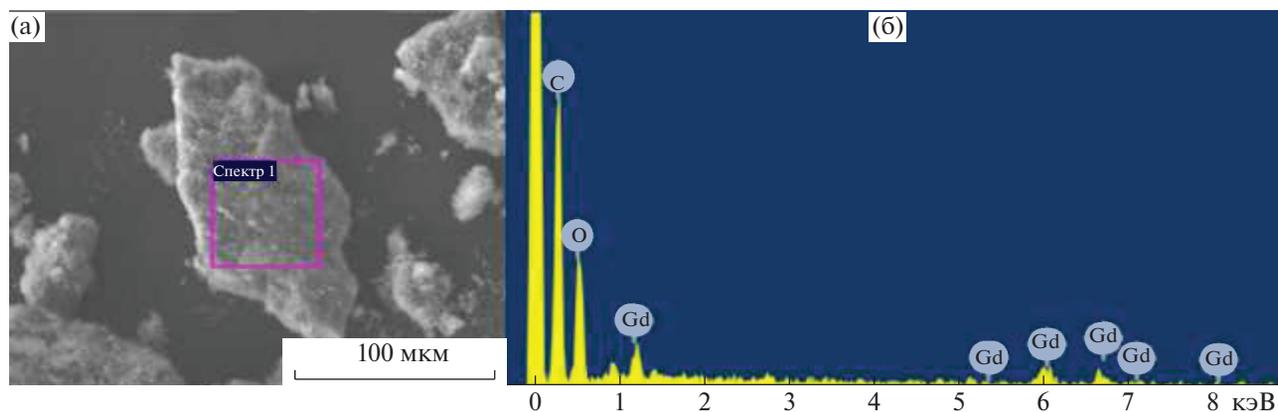


Рис. 1. Фото частицы синтезированного $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$ с выбранной зоной для энергодисперсионного анализа (а) и спектр энергодисперсионного анализа (б).

ческом синтезе: электрохимическая устойчивость, слабая координирующая способность, растворимость в нем лиганда и фонового электролита, доступность и легкость осушки.

Для увеличения электропроводности системы при синтезе в качестве фонового электролита применялся перхлорат лития, который хорошо растворим в ацетонитриле, и ионы которого имеют низкую координирующую способность по отношению к ионам лантаноидов.

Оптимальная сила тока в ходе синтеза комплексного соединения гадолиния(III) с 2,5-диметоксибензойной кислотой составляет 0.015–0.02 А, для достижения этого на электрохимическую ячейку подавалось напряжение в пределах 6–8 В. Выбор диапазона силы тока обусловлен тем, что при более низких значениях силы тока процесс синтеза идет медленно, а при более высоких происходит нагревание раствора, что может приводить к протеканию побочных процессов. По этой причине синтез проводили при температуре, не превышающей 30°C. Оптимальная анодная плотность тока в ходе процесса находилась в пределах 0.008–0.011 А/см². При более высоких значениях плотности тока начинается интенсивная деструкция анода, что приводит к снижению эффективности синтеза и загрязнению конечного продукта металлсодержащими твердыми частицами.

Концентрация лиганда составляла 0.01 М и определялась исходя из его растворимости, рассчитанного времени синтеза и оптимальной силы тока.

Выход по металлу при синтезе комплексного соединения составил 80%, по току – 75%, что свидетельствует об эффективности электрохимического анодного синтеза при получении данного вещества при выборе оптимальных условий [17, 18].

Элементный анализ

По результатам элементного анализа синтезированного порошка $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_{12}\text{Gd}$) содержание химических элементов:

найдено, %: С 46.02, Н 4.12 (для соединения $\text{GdC}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_{12}$),

вычислено, %: С 46.28, Н 4.11.

Содержание гадолиния (III) в полученном комплексном соединении определяли методом комплексонометрического титрования. Согласно полученным данным процентное содержание (содержится/вычислено) ионов гадолиния (III) в соединении $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$ – (22.39/22.43).

ЭДА и РЭМ-микроскопия

Помимо данных элементного анализа и комплексонометрического титрования, присутствие атомов гадолиния, кислорода и углерода в составе синтезированного комплексного соединения также подтверждается спектром энергодисперсионного микроанализа, изображенном на рис. 1б. На рис. 1а изображена частица порошка $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$ с выбранной зоной для энергодисперсионного анализа. Также результаты ЭДА свидетельствуют об отсутствии примесей хлор-содержащих соединений в исследованном соединении.

На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры синтезированного $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$. Анализируя рис. 1а и рис. 2 можно сделать вывод, что синтезированное соединение представляет собой агломераты наноразмерных, нитевидных частиц с четко выделенными гранями: размер агломератов 20–120 мкм; размер кристаллических частиц в диаметре ≈ 150 нм, в длине > 1 мкм (рис. 2б).

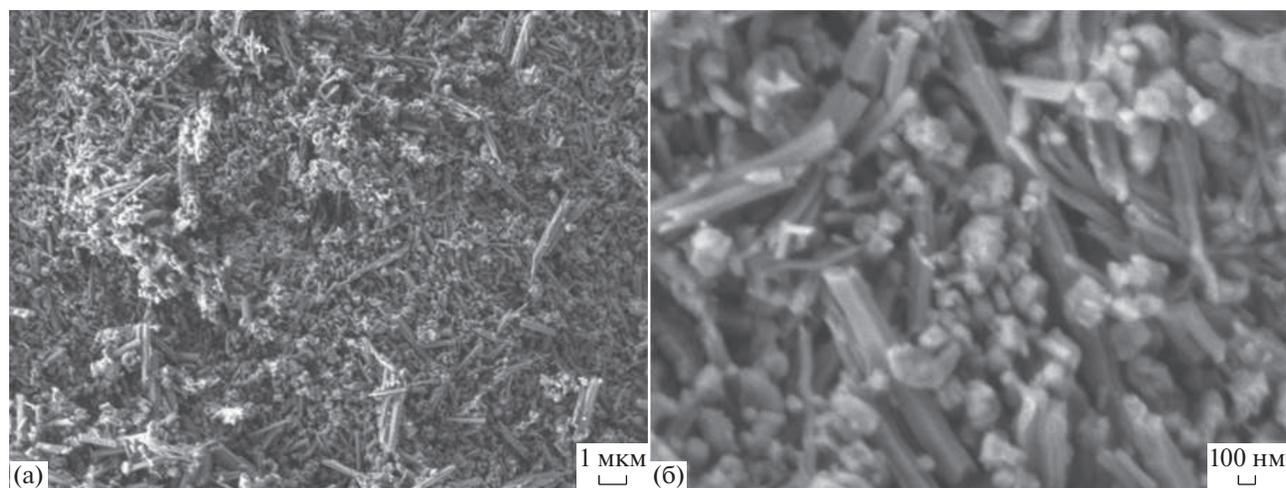


Рис. 2. Фото синтезированного $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$, полученные при увеличении в 5000 раз (а) и 30000 раз (б).

ИК-спектроскопия

Сравнение ИК-спектров полученного $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$ и исходной 2,5-диметоксибензойной кислоты (таблица 1, рис. 3) показало, что кислота в комплексе находится в ионизированной форме, так как появляются полосы поглощения ассиметричных и симметричных колебаний депротонированной карбоксильной группы в области 1530 см^{-1} и $1400\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ соответственно и исчезает полоса поглощения в области $1730\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ неионизированной карбоксильной группы. Разница между ассиметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группы $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ меньше 220 см^{-1} , что позволяет предположить [19] ее бидентатную координацию с ионом гадолиния (III) в полученном соединении. По этой же причине можно сделать вывод о том, что тип связи карбоксилатного атома кислорода лиганда с ионом гадолиния (III) носит преимущественно ионный характер.

В спектре комплекса $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$ отсутствует широкая полоса поглощения валентного колебания $\text{O}\text{--}\text{H}$ -группы координированных молекул воды в области $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании безводного соединения.

Для 2,5-диметоксибензойной кислоты происходит симметричное смещение полос поглощения эфирных ассиметричных валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{COC})_{\text{эфир}}$ в комплексе, что свидетельствует об отсутствии участия эфирного кислорода с ионом гадолиния (III). Это также говорит в пользу образования симметричной внешней сферы у комплексного соединения [20]. Таким образом, можно считать, что в полученном $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$ координация лиганда с ионом Gd^{3+} осуществляется аналогично бензойной кислоте.

Термогравиметрическое исследование комплексов

По данным термогравиметрического анализа (рис. 4) синтезированный $\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$ термостабилен до $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Данные термического анализа подтверждают отсутствие молекул воды в полученном комплексном соединении, так как не наблюдается эффектов до 200°C , соответствующих дегидратации. Остаточная масса соответствует оксиду гадолиния Gd_2O_3 , подтверждая состав комплекса. В интервале температур $300\text{--}600^\circ\text{C}$ присутствуют экзоэффекты, сопровождающиеся резкой потерей массы, что связано с термоокислительной деструкцией комплекса.

По данным элементного анализа, термогравиметрии, энергодисперсионного анализа и ИК-

Таблица 1. Отнесение характеристичных полос поглощения функциональных групп в ИК-спектре лиганда и его координационного соединения с Gd^{3+}

Соединение	Отнесение частот, см^{-1}			
	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{карбокс.гр}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$
2,5-MeOBenzH	1730	—	—	—
$\text{Gd}(2,5\text{-MeOBenz})_3$	—	1530	1394	136

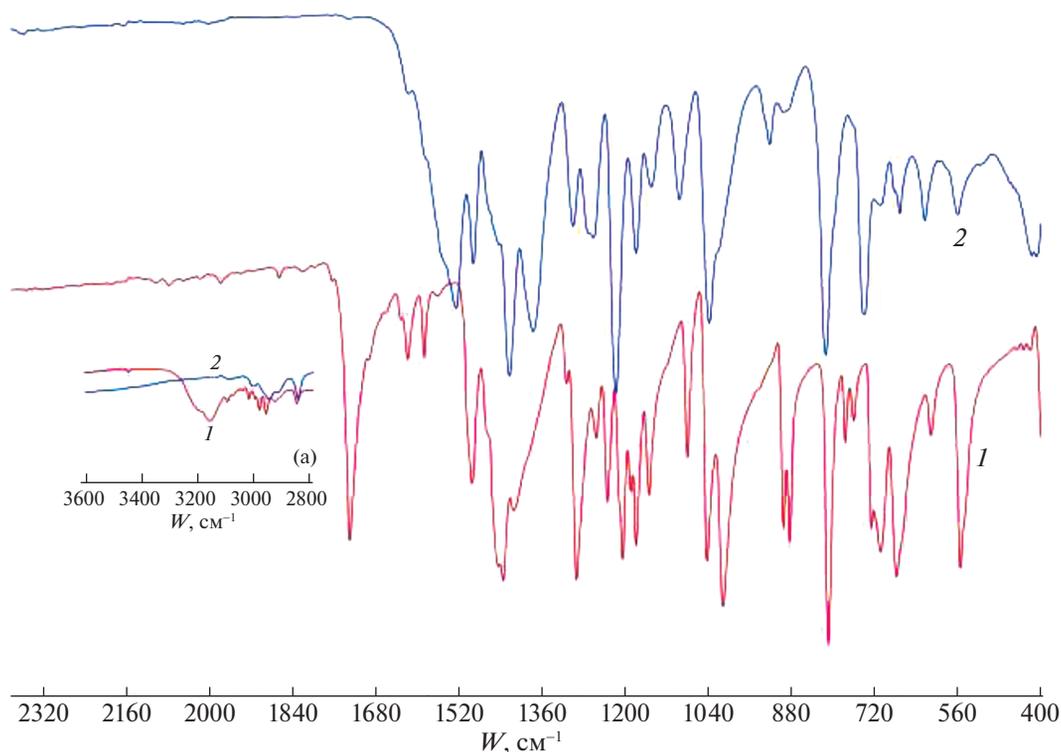


Рис. 3. ИК-спектры 2,5-МеОBenzH (1) и Gd(2,5-МеОBenz)₃ (2). Вставка (а) — фрагмент спектров в диапазоне 2800–3600 см⁻¹.

спектроскопии установлено, что полученный комплекс является безводным, индивидуальным соединением и имеет состав Gd(2,5-МеОBenz)₃.

Люминесценция координационных соединений

Для полученного комплексного соединения Gd³⁺ были записаны спектры люминесценции при температуре жидкого азота (77 К) (для максимального нивелирования теплового тушения фосфоресценции), путем гауссовой деконволюции по максимумам полос испускания которых был определен триплетный уровень используемой 2,5-диметоксибензойной кислоты (рис. 5). Определение триплетного уровня лиганда проводили по положению коротковолнового края полосы фосфоресценции, соответствующего 0-0 переходу [21, 22]. Экспериментальное определение триплетных уровней лигандов производится с целью установления их фотофизических свойств и прогнозирования эффективности люминесценции комплексов с другими ионами лантанидов [7–10]. Рассчитанный триплетный уровень 2,5-диметоксибензойной кислоты в Gd(2,5-МеО-Benz)₃ составил 19646 см⁻¹.

Известно [23], что для того, чтобы в комплексных соединениях лантаноидов, излучающих в видимой области, наблюдалась интенсивная люми-

несценция, необходимо, чтобы триплетный уровень лиганда располагался на 1500–4000 см⁻¹ выше резонансного уровня иона Ln³⁺. При более высоких значениях перенос энергии становится неэффективным из-за малой вероятности такого перехода электронов, а при более низких значениях вследствие теплового колебания молекул будет возрастать обратный перенос части энергии на молекулу лиганда. В связи с этим, определение триплетного уровня используемого лиганда становится весьма актуальной задачей.

ЭПР-спектроскопия координационных соединений

На рис. 6а представлены спектры ЭПР порошка синтезированного комплексного соединения Gd(2,5-МеОBenz)₃ в исследуемом температурном диапазоне.

Из рисунка 6а видно, что сигналы ЭПР Gd(2,5-МеОBenz)₃ состоят из асимметричной широкой линии с неразрешенной структурой. С уменьшением температуры происходит увеличение интенсивности спектра ЭПР, но ширина линии поглощения и форма ЭПР спектра не изменяются.

Для теоретического описания спектра ЭПР исследуемого комплексного соединения мы использовали спин-гамильтониан следующего вида:

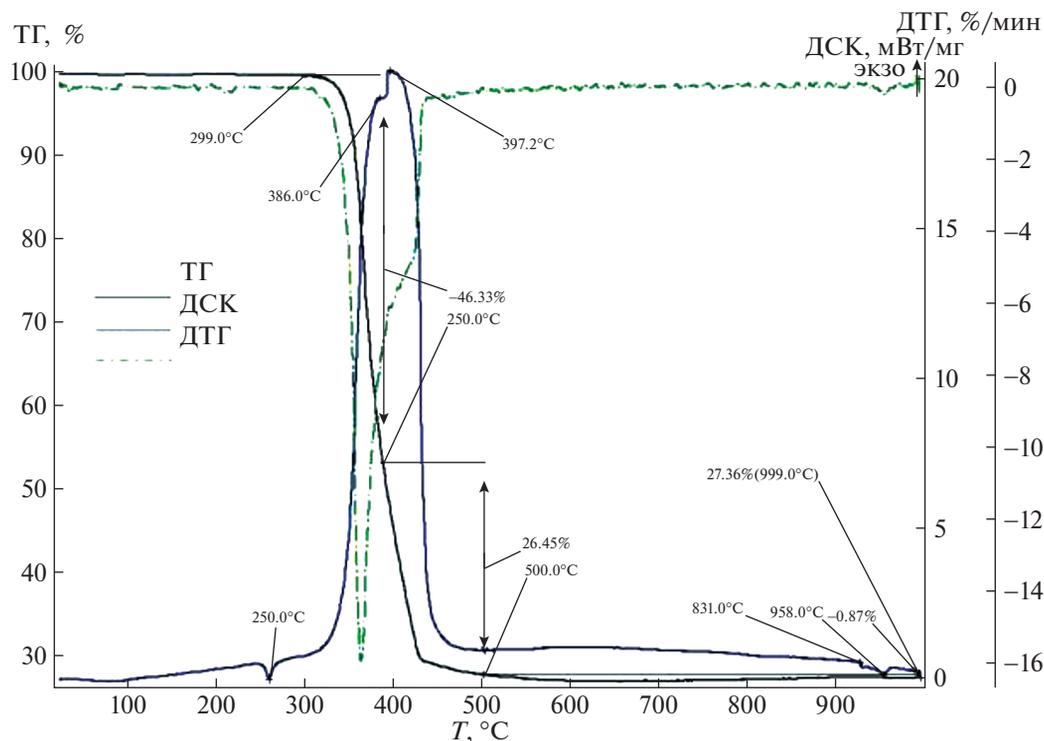


Рис. 4. Термограмма комплексного соединения $Gd(2,5\text{-MeOBenz})_3$.

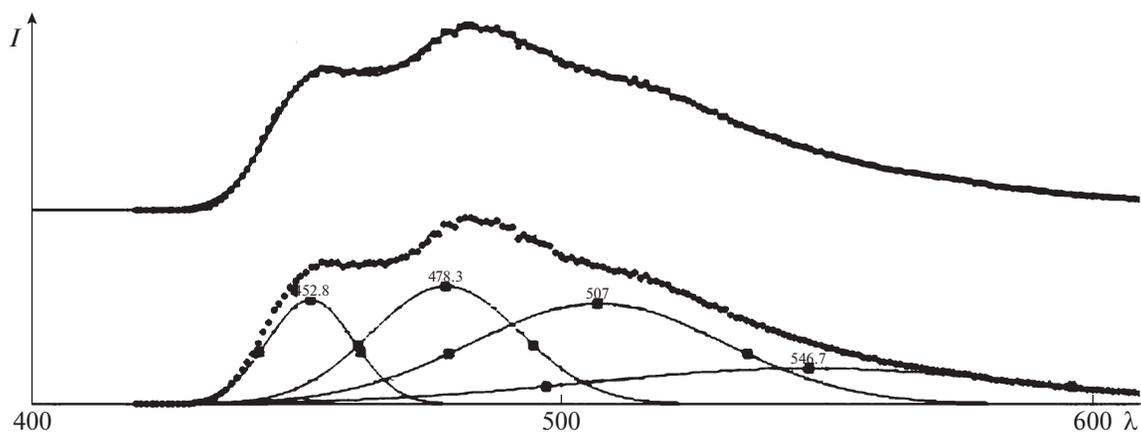


Рис. 5. Спектр фосфоресценции $Gd(2,5\text{-MeOBenz})_3$.

$$\hat{H} = \mu_B \hat{S} g B_0 + \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k k, q B_k^q \hat{O}_k^q, \quad (1)$$

где, μ_B – магнетон Бора, \hat{S} – оператор полного спина, g – фактор спектроскопического расщепления Ланде, B_0 – величина статического магнитного поля, \hat{O}_k^q – спиновые операторы Стивенса, коэффициенты B_k^q – параметры тонкой структуры, определяемые из эксперимента.

На рис. 6б представлены экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры ЭПР для исследуемого комплексного соединения. Теоретический спектр для исследуемого комплексного соединения $Gd(2,5\text{-MeOBenz})_3$ моделировали в программе MATLAB на основе модуля EasySpin версии 5.2.28 [24, 25]. Аппроксимацию параметров выполняли методом наименьших квадратов с использованием алгоритма оптимизации Нелдера-Мида при достижении наименьшего значения среднеквадратичного отклонения (rmsd). Наименьшее значение $rmsd = 0.038$ было получено

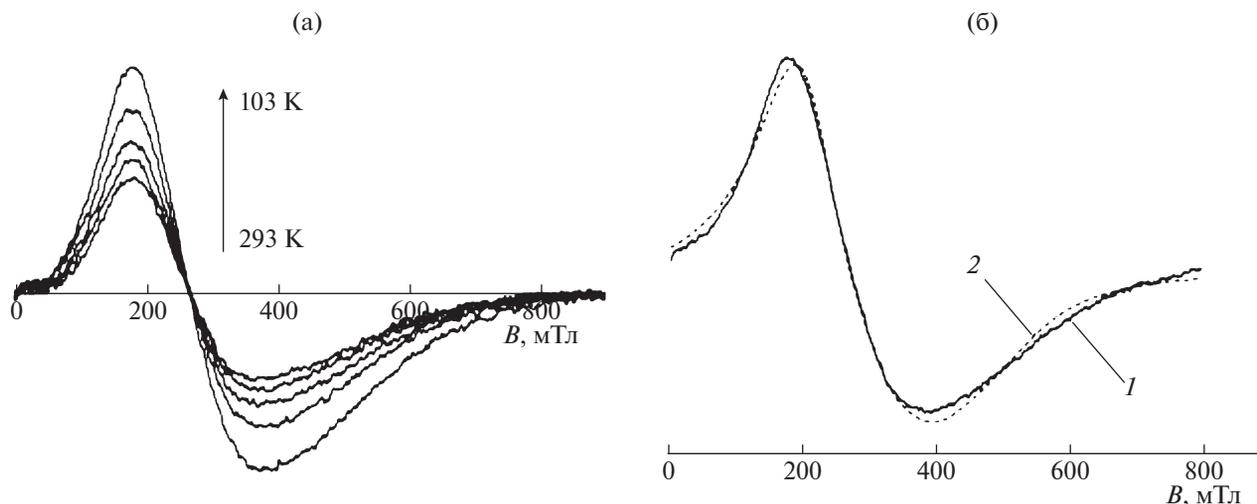


Рис. 6. Спектры ЭПР исследуемого $Gd(2,5-MeOBenz)_3$, полученные в температурном диапазоне 293–103 К (а) и сравнение экспериментального (1), полученного при 103 К, с теоретическим спектром ЭПР (2) (б).

при использовании следующих параметров: $\Delta H_{pp} = 107.8$ мТл (ширина линии от пика до пика), параметр $B_2^0 = 453.7$ МГц, $B_4^0 = 8.4$ МГц, g -фактор = 1.99, использовали форму линии Лоренца. Как видно из рис. 6б, при данном наборе используемых параметров при модуляции спектра ЭПР, теоретический спектр хорошо описывает форму экспериментального спектра ЭПР исследуемого соединения $Gd(2,5-MeOBenz)_3$.

Принимая во внимание данные растровой электронной микроскопии и используемый набор параметров тонкой структуры спектра ЭПР [26], можно предположить, что координационный полиэдр исследуемого комплексного соединения $Gd(2,5-MeOBenz)_3$ имеет высокую симметрию выше тригональной.

Таким образом, электрохимически синтезировано новое безводное термостабильное комплексное соединение гадолиния (III) с 2,5-диметоксибензойной кислотой. По данным ИК-спектроскопии тип связи карбоксилатного атома лиганда с ионом Gd^{3+} преимущественно ионный. Исходя из спектров флуоресценции комплексов Gd^{3+} определен триплетный уровень используемого в качестве лиганда 2,5-диметоксибензойной кислоты.

Работа выполнена на оборудовании НОЦ “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” ЦКП ФГБОУ ВО “Кубанского государственного университета” при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2020-0022), а также при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-233003 р_мол_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения Ростов н/Д.: Изд-во Ростовского университета, 1980. 295 с.
2. Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // J. Rare Earths. 2010. V. 28. P. 824. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60208-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60208-8)
3. Bunzli J.-C.G. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 2729. <https://doi.org/10.1021/cr900362e>
4. Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2357. <https://doi.org/10.1021/cr010448y>
5. Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. // Rus. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 679. <https://doi.org/10.1134/S1070328416090074>
6. Zolin V.F. // Z. Alloys and Compounds. 2004. V. 380. № 1–2. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.03.006>
7. Hilder M., Junk P.C., Kynast U.H., Lezhnina M.M. // Z. Photochem. and Photobiology A: Chemistry. 2009. V. 202. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.10.026>
8. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M. et al. // J. of luminescence. 1997. V. 75. № 149. P. 149. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0)
9. Meshkova S.B. // J. of Fluorescence. 2000. V. 10. № 4. P. 333. <https://doi.org/10.1023/A:1009418227641>
10. Hilder M., Junk P.C., Kynast U.H., Lezhnina M.M. // Z. Photochem. and Photobiology A: Chemistry. 2009. V. 202. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.10.026>
11. Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. № 12. P. 1089. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n12ABEH002481>
12. 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>

13. *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>
14. *Ivanin S.N., Buz'ko V.Yu., Goryachko A.I. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 8. P. 1623–1627.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420080130>
15. *Ivanin S.N., Buz'ko V.Yu., Goryachko A.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 880–886.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060066>
16. *Ivanin S.N., Buz'ko V.Yu., Goryachko A.I. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 2. P. 326–331.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421020114>
17. *Nazarenko M.A., Oflidi A.I., Kolokolov F.A., Panyushkin V.T.* // Rus. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 5. P. 1022.
<https://doi.org/10.1134/S1070363217050218>
18. *Frolov V.Yu., Oflidi A.I., Bolotin S.N. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. № 4. P. 639.
<https://doi.org/10.1134/S1070427208040137>
19. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений М.: Мир, 1991. 536 с.
20. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул М.: Ин. лит., 1963. 590 с.
21. *Kalyakina A.S., Sokolova E.Y., Vaschenko A.A.* // Proceedings to the SID Mid-Europe Chapter Spring Meeting. 2013. P. 19.
22. *Trivedi E.R., Eliseeva S.V., Jankolovist J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 1526.
<https://doi.org/10.1021/ja4113337>
23. *Kleinerman M.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 6. P. 2370.
<https://doi.org/10.1063/1.1672355>
24. *Stoll S., Schweiger A.* // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. № 1. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.08.013>
25. *Stoll S., Schweiger A.* // Biol. Magn. Reson. 2007. V. 27. P. 299.
<https://doi.org/10.1063/1.3426295>
26. *Altshuler S.A., Kozyrev B.M.* Electronic paramagnetic resonance of compounds of elements of intermediate groups. Moscow: Nauka, 1972. 672 p.