

СОДЕРЖАНИЕ

Том 95, номер 11, 2021

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Физико-химические свойства аддуктов легких фуллеренов и аминокислот

Н. А. Чарыков, В. А. Кескинов, А. В. Петров

1623

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет свободной энергии парожидкостной системы в квазихимическом приближении с модифицированными параметрами модели решеточного газа

Ю. К. Товбин, Е. В. Вотьяков

1641

Термодинамические свойства дибензоата трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$: экспериментальные исследования и сравнительный анализ с сурьмасодержащим аналогом

А. В. Маркин, Д. В. Лякаев, Н. Н. Смирнова, А. В. Гуцин, В. В. Шарутин, О. К. Шарутина

1651

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Основные направления превращений лигноцеллюлозного материала под действием озона

Н. А. Мамлеева, А. Н. Харланов, С. Ю. Купреенко, Д. Г. Чухчин

1658

Эстафетное усиление хемилюминесценции при исследовании кинетики ингибированного окисления олефинов

И. Ф. Русина, О. Т. Касаикина

1667

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Стандартные энтальпии растворения и образования D,L-аланил-D,L-серина в воде и водных растворах КОН

А. И. Лыткин, О. Н. Крутова, В. В. Черников, А. А. Голубев, П. Д. Крутов

1674

Термодинамика смешанного комплексообразования ионов никеля (II) с гистидином и диаминами в водном растворе

Д. Ф. Пырэу, М. Г. Никитина

1678

Сольватохромные параметры полярности бинарных систем диоксид углерода – спирт при повышенных температурах и давлениях

Т. Э. Скребец, А. Д. Ивахнов, К. Г. Боголицын, К. С. Садкова

1687

Взаимодействие урацила с L-гистидином в водном буферном растворе в интервале температур 288.15–313.15 К

Е. Ю. Тюнина

1696

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое моделирование элементарных процессов, сопровождающих зарождение кластеров алмаза и графита в газовой фазе и в отсутствие подложки

Н. И. Алексеев, В. С. Хадутин, И. К. Хмельницкий

1705

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Сорбционные взаимодействия углеродных нанотрубок с энантиомерами гистидина в водных растворах

Д. Т. Ле, Е. В. Бутырская, Т. В. Елисева

1716

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Концентрационная зависимость расстояния между различными положениями разделяющей поверхности гиббса в двухкомпонентных растворах
Р. Х. Дадашев, Д. З. Элимханов, Р. А. Кутуев, Х. С. Умархаджиев 1724
- Модификация меди и медного сплава депоколином и 5-хлор-1,2,3-бензотриазолом из нейтрального водного раствора
М. О. Агафонкина, О. Ю. Графов, Н. П. Андреева, Л. П. Казанский, Ю. И. Кузнецов 1730
- Адсорбция бинарных растворителей на хиральных неподвижных фазах с привитыми макроциклическими антибиотиками
Я. А. Климова, Л. Д. Аснин 1739
- Теоретическое исследование процессов измельчения и гомогенизации бинарной смеси реагирующих порошков в механическом активаторе
О. В. Лапшин, В. В. Болдырев, Е. В. Болдырева 1746
- Интегрирование сигнала по поверхности как способ нивелирования физико-химических факторов при анализе нержавеющей стали на содержание хлора
И. С. Пыцкий, Е. С. Кузнецова, А. К. Буряк 1756
- Влияние межмолекулярных взаимодействий в системе вода/аот/изопропилмиристат на высвобождение биологически активных веществ
Н. В. Саутина, А. И. Рыбакова, Д. С. Блохин, В. В. Клочков, Ю. Г. Галяметдинов 1763
-

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

- Механизм изомеризации *транс*-азобензола. Роль ридберговской 3s-орбитали азогруппы и катионов фениламинильного типа
Ю. А. Михеев 1771
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Новое эмпирическое уравнение для функций ограниченного роста
Т. С. Якубов, Э. С. Якубов 1781
-
-

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.35.03+541.11/.118+544.971.62

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДДУКТОВ
ЛЕГКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ И АМИНОКИСЛОТ

© 2021 г. Н. А. Чарыков^{a,b}, В. А. Кескинов^{a,*}, А. В. Петров^c

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

^b Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197022, Санкт-Петербург, Россия

^c Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: keskinov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Проведен расчет избыточных термодинамических функций в бинарных системах аддукт легкого фуллерена C_{60} и C_{70} и аминокислот $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ при температурах, близких к 273.15 К. Описана асимметричная модель вириального разложения – VD-AS. Исследованы диффузионная устойчивость, ассоциация и электрокинетические потенциалы аддуктов в водных растворах. Описаны объемные и рефракционные свойства в бинарных системах и $C_{70}(R)_n-H_2O$ (концентрационные зависимости плотности, средних и парциальных молярных объемов и рефракций). Рассчитаны области диффузионной устойчивости, определены размеры и электрокинетические потенциалы ассоциатов в растворах. Изучена политермическая растворимость в бинарных системах и изотермическая растворимость в тройных системах с участием аддуктов фуллеренов $C_{60}(R)_n$ и $C_{70}(R)_n$. Описаны транспортные свойства (вязкость и электропроводность) в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$.

Ключевые слова: бис-, три-, окто-аддукты, легкие фуллерены, аминокислоты, лизин, треонин, аргинин, оксипролин, избыточные термодинамические функции, полуэмпирическая модель, рефракционные и объемные свойства, ассоциация, диффузионная устойчивость, растворимость, электропроводность, вязкость

DOI: 10.31857/S0044453721110066

В данной работе представлены экспериментальные и расчетные данные о физико-химических свойствах водорастворимых аддуктов легких фуллеренов и аминокислот, как незаменимых, так и некоторых заменимых. Рассмотрены также применяемые полуэмпирические модели, используемые для расчета избыточных термодинамических функций и растворимости аддуктов в водных растворах.¹

1. ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ФУНКЦИИ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ
АДДУКТ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И C_{70}
И АМИНОКИСЛОТ $C_{60}(R)_n-H_2O$ И $C_{70}(R)_n-H_2O$
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, БЛИЗКИХ К
273.15 К. АСИММЕТРИЧНАЯ МОДЕЛЬ
ВИРИАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ – VD-AS.
ДИФФУЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ,
АССОЦИАЦИЯ И
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
АДДУКТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В ряде работ нашей научной группы [1–15] с помощью термометра Бекмана изучена концентрационная зависимость понижения температуры начала кристаллизации растворителя в бинарных системах бис-аддукт легкого фуллерена C_{60} и

¹ Обзор в основном опирается на работы авторов, а также других исследователей, в том числе соавторов Н.А. Чарыкова, В.А. Кескинова и А.В. Петрова в целом ряде из цикла статей, приведенных в библиографии настоящего обзора.

C_{70} и аминокислот (лизина, оксипролина, треонина, аргинина и гистидина) при температурах, близких к 273.15 К. Предложена асимметричная модель вириального разложения избыточной свободной энергии Гиббса раствора – VD-AS, на основании которой рассчитаны парциальные и средние молярные термодинамические функции бинарных растворов и области расслаивания–несмешиваемости (потери диффузионной устойчивости).

В настоящее время в литературе практически отсутствуют экспериментальные данные по определению избыточных термодинамических функций (активностей и коэффициентов активности растворителя–воды и растворенных веществ – аддуктов легких фуллеренов и аминокислот). Следует отметить практически полное отсутствие подобных данных и для систем с другими водорастворимыми производными фуллеренов (фуллеренолами разного состава – $C_{60}(OH)_n$, $C_{60}(OH)_m$, сложными эфирами фуллеренов и карбоновых и дикарбоновых кислот, например, *трис*-малонатами $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, $C_{70}[C(COOH)_2]_3$, белками или пептидами. Более того, авторами не найдено литературных данных по избыточным функциям растворов самих фуллеренов C_{60} и C_{70} в каких-либо растворителях, даже, если растворимость в последних не слишком мала (например, *о*-ксилолах, галогеннафталинах и т.д.; см., например [16, 17]).

Существует единственный цикл статей, посвященный указанной тематике, в котором методом криометрии или определения понижения температур ликвидуса (температур появления первых кристаллов растворителя – льда) проведены подобные исследования в водных растворах производных фуллеренов (см. [1–15]). Никаких экспериментальных данных, полученных другими методами – по давлению пара растворителя (например, изопиестическим), методом потенциометрии (например, с помощью стеклянных электродов, обратимых относительно ионов – продуктов диссоциации фуллереновых производных) нами не обнаружено. С одной стороны, это связано с относительно низкой растворимостью производных фуллеренов в воде (в шкалах мольных долей или моляльности), что для растворов самих фуллеренов усугубляется относительно низкими давлениями пара над неводными (как правило, ароматическими) растворителями; а, с другой стороны, – полной неразработанностью электродных фуллеренсодержащих материалов, характеризующихся, вероятно, очень низкой подвижностью макромолекул. Никаких попыток термодинамического описания подобных систем авторами также не обнаружено, несмотря на достаточно нетривиальное поведение фуллеренов в растворах, которое характеризуется последовательной, иерархической ассоциацией с образова-

нием кластеров различного порядка и размера (см. далее). Такие системы характеризуются огромными положительными отклонениями от идеальности и при относительно высоких концентрациях производных фуллеренов предраслаиваются, а затем и расслаиваются. Авторами [1–12] была разработана оригинальная асимметричная модель вириального разложения избыточной свободной энергии раствора по мольным долям компонентов – VD-AS, способная к достаточно адекватному описанию систем такого типа.

Криометрические исследования в бинарных системах аддукт легкого фуллерена C_{60} и C_{70} аминокислотами: $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ при температурах, близких к 273.15 К (R-аминокислотный остаток, $n = 2, 3, 8$)

Криометрические исследования в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ при температурах, близких к 273.15 К состояли в определении концентрационных зависимостей температур начала кристаллизации льда из водных растворов. Концентрации растворов (в шкале мольных долей – X) при этом изменялись в широких пределах: $X_{C_{60}(R)_n} = n \times 10^{-6} - n \times 10^{-4}$ отн. ед. Температуры начала кристаллизации определялись с помощью термометра Бекмана с линейной разрешающей способностью шкалы прибора $\Delta T/\Delta h \approx 0.01$ К/мм (h – высота поднятия ртути в капилляре термометра). Примеры прямых экспериментальных данных по изменению температур начала кристаллизации льда из водных бинарных систем $C_{60}(R)_n-H_2O$ (на примере *бис*-аддукта C_{60} с оксипролином $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2$) представлена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, зависимость $\Delta T(X_{C_{60}(R)_n})$ – резко нелинейная (кривая – вогнутая), что свидетельствует о существенной неидеальности раствора, причем для всех растворов, даже очень разбавленных. На рис. 1 для сравнения стрелкой показано значение ΔT^{id} для идеального водного раствора неэлектролита. Хорошо видно, что экспериментально определенное ΔT на 1–2 порядка соответственно для концентрированных и разбавленных растворов превышает ΔT для идеального неэлектролитного раствора. Так что, естественно, ожидать существенные положительные отклонения бинарного раствора от идеальности. Аналогичные результаты получены и для всех других *бис*-, *трис*- и *окто*-аддуктов фуллерена C_{60} и C_{70} аминокислотами: $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$.

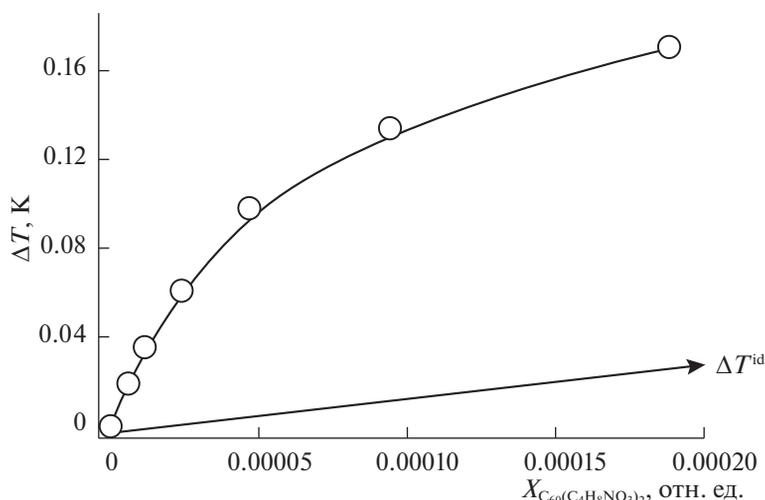


Рис. 1. Концентрационная зависимость понижения температуры замерзания раствора в бинарной системе $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ при температурах ~ 273.15 К (пример).

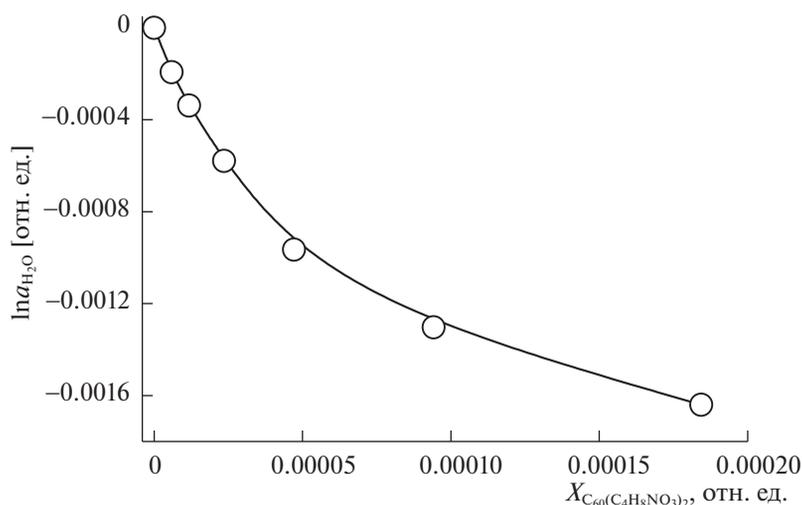


Рис. 2. Концентрационная зависимость активности воды в бинарной системе $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ при температурах ~ 273.15 К (пример).

Расчет активности и коэффициентов активности H_2O в бинарных системах: $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$

Для расчета активности воды a_{H_2O} использовано известное соотношение, получаемое из равенства химических потенциалов H_2O в чистом льду и в неидеальном водном растворе (см., например [14]):

$$[-\Delta H_W^f \Delta T - \Delta C_p \Delta T^2] / [R(T_0^f - \Delta T)T_0^f] = \ln a_{H_2O}, \quad (1)$$

где $\Delta H_W^f = 5990$ Дж/моль, $\Delta C_p = -38.893$ Дж/(моль К), $T_0^f = 273.15$ К – соответственно, теплота плавления льда, изменение изобарной теплоемкости при плавлении льда и температура плавления льда, $\Delta T = T_0^f - T$ (T – температура начала кристаллизации из бинарного раствора), R – универсальная га-

зовая постоянная. Полученные данные представлены на примере системы с оксипролином на рис. 2. Уравнение (1) получено в симметричной шкале нормировки термодинамических функций для обоих компонентов раствора:

$$a_{H_2O}(X_{H_2O} = 1) = \gamma_{H_2O}(X_{H_2O} = 1) = 1, \quad (2)$$

$$a_{C_{60}(R)_n}(X_{C_{60}(R)_n} = 1) = \gamma_{C_{60}(R)_n}(X_{C_{60}(R)_n} = 1) = 1, \quad (3)$$

где X_i , a_i и γ_i – мольная доля, активность и коэффициент активности i -го компонента раствора. Далее авторами [14] был проведен расчет концентрационных зависимостей $\ln \gamma_{H_2O}$, производных $d \ln \gamma_{H_2O} / dX_{C_{60}(R)_n}$ (последние вычислялись численно). По уравнению Гиббса–Дюгема был проведен расчет концентрационной зависимости производной $d \ln \gamma_{C_{60}(R)_n} / dX_{C_{60}(R)_n}$, произведено

численное интегрирование и получена концентрационная зависимость $\ln \gamma_{C_{60}(R)_n}$. В результате были получены огромные положительные значения функции $\ln \gamma_{C_{60}(R)_n} \approx n(10^2)$.

Этот факт связан, на наш взгляд, прежде всего, со способом нормировки, который может быть принципиально двояким.

1. Симметричная нормировка “на чистые компоненты” (2, 3). В этом случае следует, на наш взгляд, представить себе состояние переохлажденного на тысячи К глубоко метастабильного псевдорасплава молекул мономерных нанокластеров, на которые мы пытаемся нормировать парциальные термодинамические функции последних. Реальное же состояние компонента-нанокластера принципиально иное (см., например, [4, 16, 17]). Установлено последовательное образование из сильно гидратированных мономеров еще сильнее гидратированных ассоциатов I порядка (содержащие сотни мономеров), из ассоциатов I порядка образуются ассоциаты II порядка (содержащие уже сотни тысяч мономеров), далее образуются еще более крупные ассоциаты III порядка. Таким образом, реальное состояние молекулы нанокластера следующее — она гидратирована, включена в ассоциат I порядка, который дополнительно гидратирован, и включен в ассоциат II порядка, который тоже дополнительно гидратирован и т.д.

2. Асимметричная нормировка: растворитель — H_2O нормирован на чистый растворитель, а нанокластер — на гипотетический раствор с единичной концентрацией (в той или иной шкале концентраций $C^{hyp} = 1$) и свойствами бесконечно разбавленного раствора:

$$a_{H_2O}(X_{H_2O} = 1) = \gamma_{H_2O}(X_{H_2O} = 1) = 1, \quad (4)$$

$$a_{C_{60}(R)_n}(C_{C_{60}(R)_n} \rightarrow 0, C^{hyp} = 1) = C_{C_{60}(R)_n}, \quad (5)$$

$$\gamma_{C_{60}(R)_n}(C_{C_{60}(R)_n} \rightarrow 0, C^{hyp} = 1) = 1. \quad (6)$$

Здесь наблюдается обратная картина: парциальные термодинамические функции нанокластера нормированы на мономерные неассоциированные молекулы последнего, расположенные бесконечно далеко друг от друга, которые в этих системах, и в системах с другими водорастворимыми производными (см., например, [2, 4, 16–20]), вообще не найдены, даже при самых низких концентрациях. И это нормировочное состояние глобально отдалено от реального.

В действительности реальное состояние нанокластеров лежит “где-то посередине” между первой и второй нормировкой, но все равно довольно далеко от обеих (хотя, конечно, ближе ко второй). Этот факт отражает такое непривычное сочетание характеристик растворов: с одной стороны, они очень разбавлены (в обычных случаях

такие концентрации соответствуют бесконечному разбавлению, в нашем случае — несомненно, это не так), а, с другой стороны, очень сильно и иерархически ассоциированы.

Указанный метод расчета неудобен и неточен (численное дифференцирование и интегрирование, нормировка, особенно по первому варианту, полностью не соответствует природе системы). Поэтому в дальнейшем мы перейдем ко второму способу нормировки и разработаем непротиворечивую полуэмпирическую термодинамическую модель избыточных термодинамических функций рассматриваемых систем, что позволит нам избежать численных операций.

*Асимметричная модель вириального разложения
избыточной свободной энергии Гиббса
раствора — VD-AS*

Для описания термодинамического поведения указанных бинарных систем нами была разработана полуэмпирическая модель VD-AS (Virial Decomposition Asymmetric Model), основанная на вириальном разложении избыточной молярной энергии Гиббса раствора по молярным долям компонентов. Такой прием и ранее весьма часто применялся для термодинамического описания как бинарных, так и многокомпонентных систем различной физико-химической природы, например, растворов электролитов [21–24], расплавов неэлектролитов (в частности, полупроводников) [25–27], твердых растворов эквивалентного замещения [29, 30]. При использовании только одного члена в подобном разложении (соответствующего второму вириальному коэффициенту) для бинарной системы (см. ниже уравнение (7)) реализуется хорошо известная модель строго регулярных растворов, при допущении температурной зависимости единственного вириального коэффициента — модель квазирегулярных растворов, при использовании третьих вириальных коэффициентов — модель субрегулярных растворов и модель EFLCP, наконец, при дополнительном использовании в разложении вклада электростатических неспецифических взаимодействий согласно теории Дебая–Хюккеля — модель Питцера в различных модификациях.

Итак, пусть 1 — номер растворенного вещества (в нашем случае нанокластера — водорастворимого производного легкого фуллерена), 2 — номер растворителя (в нашем случае H_2O). Постулируем следующее выражение:

$$\begin{aligned} G^{ex}/RT &= (n_1 + n_2) \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 X_1^i X_2^j \lambda_{ij} = \\ &= \left(\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 n_1^i n_2^j \lambda_{ij} \right) / (n_1 + n_2)^{i+j-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

где G^{ex} – полная молярная избыточная свободная энергия Гиббса раствора, $R = 8.31$ Дж/К, T – температура (К), n_i и X_i – число молей и молярная доля i -го компонента, соответственно, λ_{ij} – ij -й вириальный коэффициент в разложении G^{ex}/RT по числам молей компонентов, верхние пределы суммирования в общем случае не лимитированы и могут быть произвольными. Вообще говоря, λ_{ij} естественным образом отождествляется с приведенной (к RT) неспецифической энергией взаимодействия i частиц компонента 1 и j частиц компонента 2. Если учесть очень существенные различия в молярной массе компонентов (первые тяжелее практически на 2 порядка) и в их линейных размерах (практически на порядок – нанокластеры в нашем случае “полюе”), то вполне понятно, что, если верхний предел суммирования по компоненту 1 представляет собой небольшое натуральное число (до 4–6), то верхний предел суммирования по компоненту 2 может быть больше на порядок или даже два порядка.

Вычислим избыточные термодинамические функции компонентов – логарифмы коэффициентов активности $\ln \gamma_i$:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \partial(G^{ex}/RT)/\partial n_1 = \\ &= \sum_{i=1} \sum_{j=1} [i - (i + j - 1)X_1] X_1^{i-1} X_2^j \lambda_{ij}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \partial(G^{ex}/RT)/\partial n_2 = \\ &= \sum_{i=1} \sum_{j=1} [j - (i + j - 1)X_2] X_1^i X_2^{j-1} \lambda_{ij}. \end{aligned} \quad (9)$$

В нашем случае молярная доля растворенного вещества и растворителя несопоставимы:

$$X_2 \gg X_1, \quad X_2 > 0.999 \approx 1, \quad X_1 \ll 1. \quad (10)$$

Таким образом, уравнения (8), (9) могут далее упрощаться:

$$\ln \gamma_1 \approx \sum_{i=1} i X_1^{i-1} \sum_{j=1} \lambda_{ij}, \quad (11)$$

$$\ln \gamma_2 \approx \sum_{i=1} (1-i) X_1^i \sum_{j=1} \lambda_{ij} = \sum_{i=2} (1-i) X_1^i \sum_{j=1} \lambda_{ij}. \quad (12)$$

Из систем уравнений (8), (9) и (11), (12) хорошо видно, что они термодинамически согласованы, т.е. подчиняются уравнению Гиббса–Дюгема при $T, p = \text{const}$:

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0.$$

Или, например, из системы (11), (12) сразу получается тождество:

$$X_1 \sum_{i=1} i(i-1) X_1^{i-2} \lambda_{ij} dX_1 + \sum_{i=1} (1-i) i X_1^{i-1} \lambda_{ij} dX_1 = 0.$$

Преобразуем окончательно систему уравнений (11), обозначив Λ_i сводные вириальные коэффициенты:

$$\sum_{j=1} \lambda_{ij} = \Lambda_i(T).$$

Тогда в условиях нашего рассмотрения:

$$\ln \gamma_1 \approx \sum_{i=1} i \Lambda_i X_1^{i-1},$$

$$\ln \gamma_2 \approx \sum_{i=1} (1-i) \Lambda_i X_1^i = \sum_{i=2} (1-i) \Lambda_i X_1^i.$$

Хорошо видно, что, если $\Lambda_1 \neq 0$, то логарифмы предельных коэффициентов активности – $\ln \gamma_i^0 = \lim_{X_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_i$, соответствуют симметричному способу нормировки избыточных термодинамических функций, а именно:

$$\ln \gamma_1^0 = \Lambda_1 \neq 0, \quad \gamma_1(X_1 \rightarrow 0) = \gamma_1^0 \neq 1,$$

$$\ln \gamma_2^0 = 0, \quad \gamma_2(X_1 \rightarrow 0) = 1.$$

В наших условиях при выполнении условий (10) несопоставимо более удобна асимметричная нормировка (для этого достаточно потребовать выполнения единственного условия $\Lambda_1 = 0$):

$$\ln \gamma_1^0 = 0, \quad \gamma_1(X_1 \rightarrow 0) = \gamma_1^0 = 1,$$

$$\ln \gamma_2^0 = 0, \quad \gamma_2(X_1 \rightarrow 0) = 1,$$

$$\ln \gamma_1^{\text{ass}} \approx \sum_{i=2} i \Lambda_i X_1^{i-1},$$

$$\ln \gamma_2^{\text{ass}} \approx \sum_{i=2} (1-i) \Lambda_i X_1^i.$$

Этой нормировкой и будем пользоваться в дальнейшем по умолчанию.

Введем функцию G^{mix}/RT (приведенная к RT молярная свободная энергия Гиббса смешения компонентов), вторая концентрационная производная от которой совпадает со второй концентрационной производной от приведенной к RT полной молярной свободной энергии Гиббса раствора:

$$\begin{aligned} G^{\text{mix}}/RT &= X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + \\ &+ X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial[G^{\text{mix}}/RT]/\partial X_1 &= 1/X_1 + 1/X_2 - (\ln X_2 + 1) + \\ &+ \sum_{i=1} i^2 \Lambda_i X_1^{i-1} + \sum_{i=2} (1-i) \Lambda_i [i(i-1) X_1^{i-2} - \\ &- (i+1) X_1^{i-1}], \end{aligned}$$

$$\partial^2[G^{\text{mix-ass}}/RT]/\partial X_1^2 \approx 1/X_1 + \sum_{i=2} i(i-1) \Lambda_i X_1^{i-2}.$$

Абсолютно аналогично вычислим концентрационную производную приведенного к RT химического потенциала или логарифма активности первого компонента – μ_1 и $\ln a_1$, соответственно:

Таблица 1. Параметры модели VD-AS (отн. ед.) в системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ и границы диффузионной устойчивости при температурах ~ 273.15 К

Система	$\Lambda_2 \times 10^{-5}$	$-\Lambda_3 \times 10^{-9}$	$\Lambda_4 \times 10^{-13}$	$\approx X^{\text{diff-instab}} \times 10^5$
$C_{60}(C_5H_9NO_2)_2-H_2O$	10.5	11.0	4.13	1.7
$C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$	9.84	6.55	1.44	7.3
$C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$	6.64	2.31	0.267	14.5
$C_{70}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$	15.8	14.0	4.15	6.0
$C_{60}(C_5H_{11}NO_2S)_3-H_2O$	97.0	25.2	12.2	3.1
$C_{70}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$	15.8	14.0	4.15	6.0
$C_{70}(C_4H_{10}NO_3)_2$	17.3	15.5	3.27	4.7

$$1/RT(\partial\mu_1/\partial X_1) = (\partial \ln a_1/\partial X_1) \approx \\ \approx 1/X_1 + \sum_{i=2} i(i-1)\Lambda_i X_1^{i-2}.$$

Тогда уравнение потери диффузионной (спиновой) устойчивости раствора имеет вид:

$$G_{11}^{\text{mix-ass}} = \partial^2[G^{\text{mix-ass}}/RT]/\partial X_1^2 = (\partial \ln a_1/\partial X_1) \approx \\ \approx 1/X_1 + \sum_{i=2} i(i-1)\Lambda_i X_1^{i-2} = 0.$$

Применение модели VD-AS в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ при температурах ~ 273.15 К

Предварительные расчеты показывают, что трехчленной аппроксимации в рамках модели VD-AS (т.е. $i = 2, 3, 4$) вполне достаточно для вычисления избыточных термодинамических функций растворов нанокластеров с удовлетворительной точностью:

$$\ln \gamma_1^{\text{ass}} \approx 2\Lambda_2 X_1 + 3\Lambda_3 X_1^2 + 4\Lambda_4 X_1^3, \\ \ln \gamma_2^{\text{ass}} \approx -\Lambda_2 X_1^2 - 2\Lambda_3 X_1^3 - 3\Lambda_4 X_1^4. \quad (13)$$

При этом уравнение потери диффузионной устойчивости принимает следующий вид:

$$12\Lambda_4 X_1^3 + 6\Lambda_3 X_1^2 + 2\Lambda_2 X_1 + 1 = 0, \quad (14)$$

т.е. представляет собой элементарно в явном виде разрешаемое относительно X_1 (по формуле Кардано) кубическое уравнение.

Во всех трех бинарных системах нами были вычислены $\ln \gamma_2$ (см. табл. 1):

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_{H_2O} = \ln a_{H_2O} - \ln X_{H_2O} = \\ = \ln a_{H_2O} - \ln(1 - X_1),$$

а из полученных данных $\ln \gamma_2(X_1)$ по уравнению (13) определены параметры модели: $\Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4$ для всех изученных систем с различными аминокислотами (см. табл. 1). Формально огромные значения сводных вириальных коэффициентов Λ_i в общем не удивительны, если мы вспомним, что по

физическому смыслу они представляют собой суммы рядов, состоящие, возможно, из сотен слагаемых, отвечающих за энергию взаимодействия считанных нанокластеров с очень большим числом молекул растворителя.

Далее нами были вычислены концентрационные зависимости $\ln \gamma_1^{\text{ass}}(X_1)$ (см. рис. 3) и, согласно, уравнению (14), определены границы потери диффузионной устойчивости — X^{diff} . Как видно из табл. 1, все кубические уравнения (14) имеют действительные положительные корни в реальных областях концентраций, отвечающих существованию жидких растворов нанокластеров. Из этого следует, что все изучаемые водные растворы нанокластеров при определенных концентрациях $X_1^{\text{diff-instab}} \approx n \times 10^{-(4 \div 5)}$ отн. ед. начинают расслаиваться или, возможно, предраслаиваться (см. ниже). Для примера на рис. 4 представлена концентрационная зависимость функции $F = 12\Lambda_4 X_1^3 + 6\Lambda_3 X_1^2 + 2\Lambda_2 X_1 + 1$ в бинарной системе $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ при 273.15 К, из которой хорошо видно пересечение функцией $F(X_1)$ оси абсцисс.

Образование ассоциатов в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$

В работах [2, 4, 16–20] изучены концентрационные зависимости размеров ассоциатов в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ методом динамического светорассеяния с помощью прибора Malvern Zeta Nanosizer. Температура проведения опыта составила 298.15 К. Авторы полагают, что повышение температуры от 0 до 25°C принципиально не повлияет на концентрационные зависимости размеров ассоциатов, во всяком случае в сторону их глобального увеличения (с ростом температуры). Изученный интервал концентраций в этих опытах составил $C = 0.01-10$ г/л ($X \approx 2 \times 10^{-7}-2 \times 10^{-4}$ отн. ед.). При больших концентрациях растворы становились непрозрачными

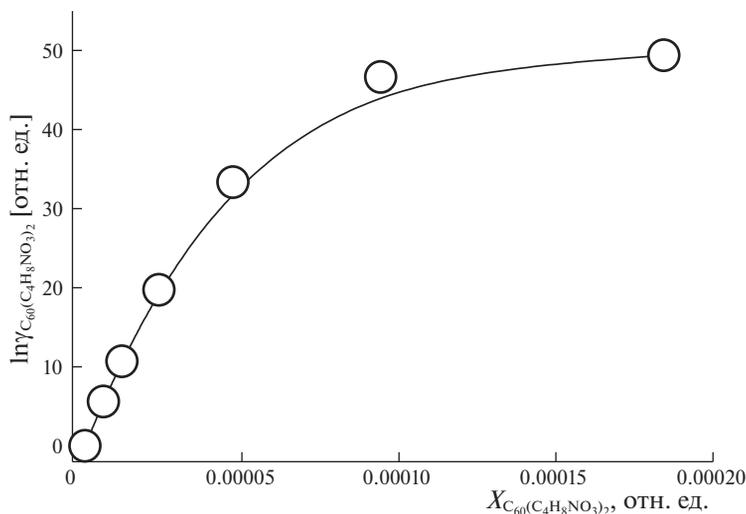


Рис. 3. Концентрационная зависимость логарифма коэффициента активности аддукта в бинарной системе $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ при температурах ~ 273.15 К (пример).

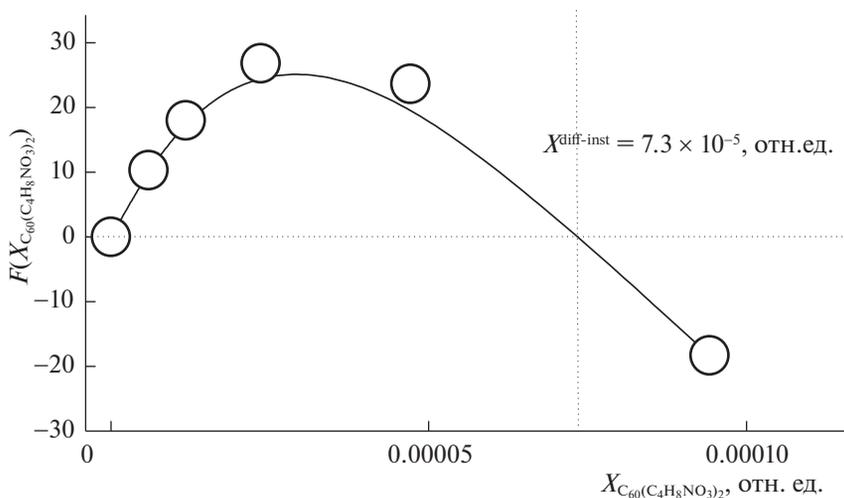


Рис. 4. Определение границ диффузионной устойчивости раствора в бинарной системе $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$ при температурах ~ 273.15 К (пример).

ми и не могли быть использованы при данном методе исследования.

Авторами были получены следующие результаты:

- мономерных форм нанокластеров, точнее их гидратов (с “диаметром квазисферы” $\delta_0 \sim 2 \pm 0.2$ нм) не обнаружено даже в самых разбавленных растворах при концентрациях $C = 0.01$ г/л;

- во всех случаях установлено последовательное образование из мономеров ассоциатов I порядка ($\delta_I \sim 20 \pm 10$ нм), из них образуются ассоциаты II порядка ($\delta_{II} \sim 200 \pm 100$ нм), из них, в свою очередь, ассоциаты III порядка ($\delta_{III} \sim 5000 \pm 1000$ нм). Последние ассоциаты, несомненно, отвечают микрогетерогенным системам.

В работах [2, 4, 16–20] представлены результаты исследования распределения нанокластеров аддуктов легких фуллеренов C_{60} и C_{70} в водных растворах при $25^\circ C$. Авторы вполне осознают тот факт, что полученные методом динамического светорассеяния данные для систем типа $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ полуколичественные, как всегда бывает при обнаружении одновременно нескольких рассеивающих центров различного размера. Однако, этот факт все же позволяет производить оценку размеров ассоциатов и сам тип ассоциации.

На рис. 5 также в качестве примера представлен сводный рисунок генезиса ассоциатов i -го порядка в системе $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2-H_2O$. Анало-

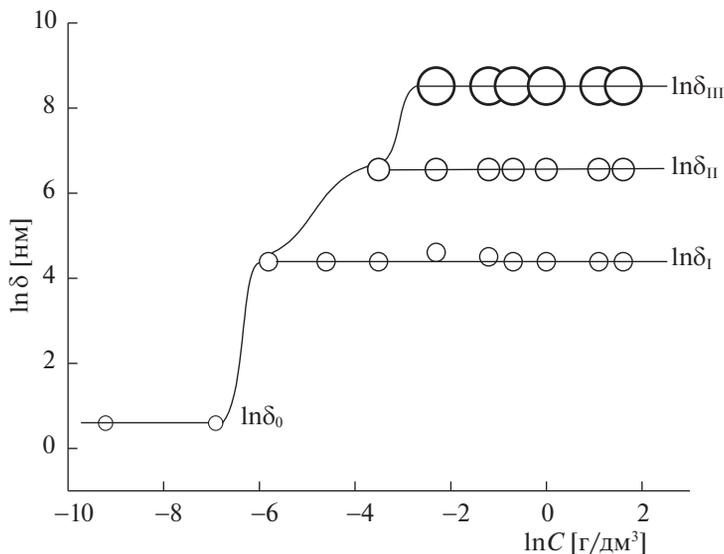


Рис. 5. Генезис образования мономеров и ассоциатов I, II и III порядка в системе $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2-H_2O$ при $25^\circ C$ при увеличении концентрации бис-аддукта в билгарифмической шкале.

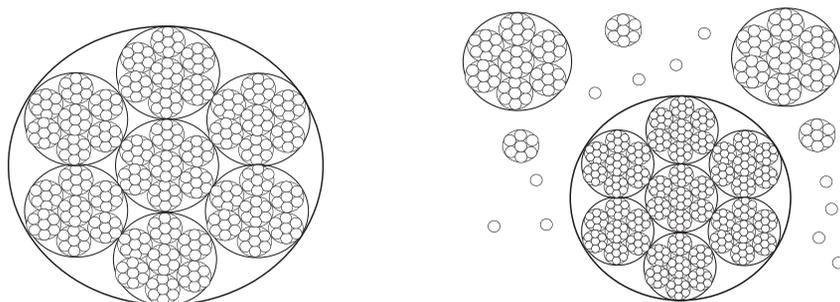


Рис. 6. Два предельных типа различной ассоциации: слева – строго последовательная иерархическая (мономеров образуют ассоциаты I порядка, которые образуют ассоциаты II порядка, которые затем – ассоциаты III порядка, ...); справа – стохастическая произвольная, когда ассоциаты всех типов сосуществуют в растворе.

гичные результаты были получены и для других систем типа $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$.

Подобный тип “иерархической” последовательной ассоциации наблюдался нами и ранее для многих водорастворимых производных C_{60} или C_{70} (см., например, [31, 32], рис. 6).

Авторами были также определены оценочные значения $N_{i/i+1}$ (среднее число ассоциатов i -го порядка в ассоциате $i+1$ порядка), рассчитанные по соотношению:

$$N_{i/i+1} = (\delta_{i+1}/\delta_i)^3 K_y,$$

где $K_y \approx 0.52$ – коэффициент упаковки “малых сфер” в “большую сферу”. Также были рассчитаны оценочные значения N_i (среднее число мономеров в кластере i -го порядка) по соотношению:

$$N_i = (\delta_i/\delta_0)^3 (K_y)^i.$$

Если типичные значения N_1 составляют сотни частиц, то значения N_2 – уже сотни тысяч частиц, а значения N_3 – единицы миллиардов частиц.

При сравнении результатов по динамическому светорассеянию с данными, полученными нами ранее о расслаивании из независимых криометрических измерений ($X_1^{\text{diff-instab}}$), мы можем с определенной уверенностью утверждать, что в обеих указанных системах присутствуют три концентрационные зоны:

1) при $X_1 < X_1^{\text{diff-instab}} \approx (2-7) \times 10^{-5}$ отн. ед. в растворах присутствуют только ассоциаты I порядка с линейными размерами десятки нм и, возможно, в очень малых количествах мономерные гидратированные молекулы нанокластеров; растворы вполне устойчивы, в том числе диффузионно;

2) при сопоставимых значениях $X_1 \approx X_1^{\text{diff-instab}}$ в растворах помимо ассоциатов I порядка появляются ассоциаты II порядка с линейными размера-

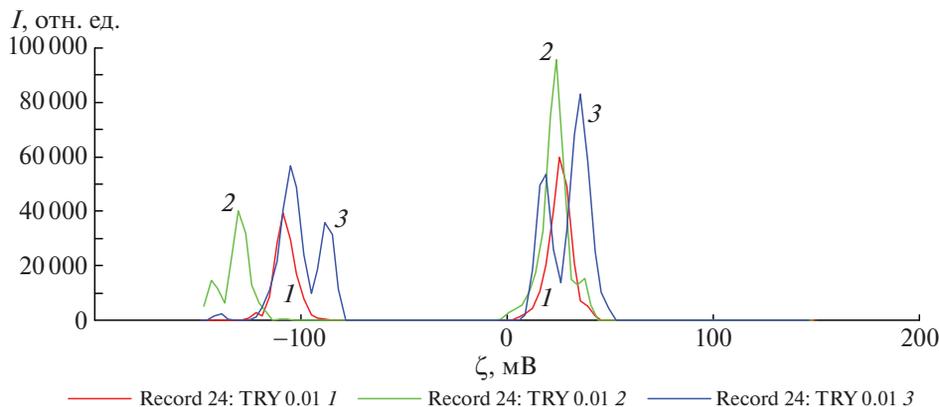


Рис. 7. Пример распределения электрокинетических ζ -потенциалов ассоциатов нанокластеров *bis*-аддукта легкого фуллерена C_{60} и триптофана – $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2$ в водных растворах при $25^\circ C$ при концентрации 0.001 г/дм^3 ; кривые отвечают разным временам накопления сигнала – 10 (1), 20 (2) и 30 мин (3).

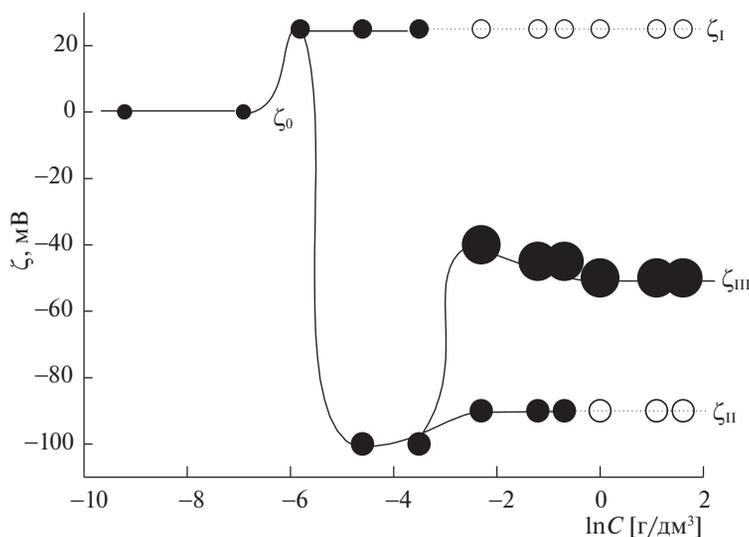


Рис. 8. Генезис образования мономеров и ассоциатов I, II и III порядка в системе $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2-H_2O$ при $25^\circ C$ при увеличении концентрации *bis*-аддукта в логарифмической шкале (черными кружками отмечены реально установленные ζ -потенциалы ассоциатов, полыми кружками – неустановленные в эксперименте ζ -потенциалы ассоциатов, существующих в растворе согласно данным о распределении по размерам).

ми сотни нм, и растворы начинают терять диффузионную устойчивость, иными словами растворы начинают предраслаиваться;

3) наконец, при $X_1 > X_1^{\text{diff-instab}}$ и $X_1 \gg X_1^{\text{diff-instab}}$ в растворах исчезают ассоциаты I порядка, появляются ассоциаты III порядка с линейными размерами единицы мкм (ассоциаты II порядка остаются устойчивыми в растворах); растворы резко начинают терять диффузионную устойчивость, т.е. расслаиваться.

Электрокинетические ζ -потенциалы ассоциатов в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$

Электрокинетические ζ -потенциалы ассоциатов в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ также получены методом динамического

светорассеяния с помощью прибора Malvern Zeta Nanosizer и естественно рассматривались по совокупности с данными по размерам ассоциатов в указанных системах. Пример концентрационной зависимости электрокинетических потенциалов нанокластеров *bis*-аддукта легкого фуллерена и триптофана – $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2$ в водных растворах при $25^\circ C$ представлены ниже на рис. 7. Аналогичные результаты были получены и для других систем типа $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$.

На рис. 8 также в качестве примера представлен сводный рисунок генезиса ассоциатов *i*-го порядка с различными ζ -потенциалами в системе $C_{60}(C_{11}H_{12}N_2O_2)_2-H_2O$. Аналогичные результаты были получены и для других систем типа $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$.

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

1) Данные по распределению ассоциатов по размерам и электрокинетическим потенциалам, полученные методом динамического светорассеяния, в целом соответствуют друг другу, за исключением областей относительно высоких концентраций для ассоциатов (полые круги на рис. 8). Следует отметить, что методика определения размеров оказалась несколько более чувствительной, чем методика определения электрокинетических потенциалов, хотя обе они при наличии сразу нескольких ассоциатов следует признать полуколичественными – оценочными.

2) “Большие” ассоциаты II порядка и “огромные” ассоциаты III порядка обладают относительно большими по абсолютному значению отрицательными ζ -потенциалами, одинаковым зарядом поверхности, что, несомненно, препятствует их взаимной ассоциации и коагуляции растворов. Тем не менее, они могут сосуществовать в достаточно узкой области концентрации ($C = 0.1\text{--}0.3$ г/дм³), что вполне соответствует модели иерархической ассоциации.

3) Относительно “малые” ассоциаты I порядка, обладающие очень небольшим положительным ζ -потенциалом, в очень узкой области концентраций ($C = 0.02\text{--}0.05$ г/дм³) могут сосуществовать с ассоциатами II порядка с резко отрицательным ζ -потенциалом. Очевидно, что при таких концентрациях доля последних в растворе очень мала, и их наличие также не может вызвать спонтанной коагуляции раствора.

2. ОБЪЕМНЫЕ И РЕФРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ АДДУКТ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И C_{70} И АМИНОКИСЛОТ $C_{60}(R)_n\text{--}H_2O$ И $C_{70}(R)_n\text{--}H_2O$

Объемные и рефракционные свойства в бинарных системах аддукт легкого фуллерена и аминокислота – вода: $C_{60}(R)_n\text{--}H_2O$ и $C_{70}(R)_n\text{--}H_2O$ (R-аминокислотный остаток) изучались неоднократно [5, 31, 33–42]. В частности, авторами были изучены концентрационные зависимости плотности, среднего молярного объема и парциальных молярных объемов аддуктов-компонентов – $C_{60}(R)_n$ и $C_{70}(R)_n$ и H_2O .

Объемные свойства водных растворов аддуктов в водных растворах $C_{60}(R)_n\text{--}H_2O$ и $C_{70}(R)_n\text{--}H_2O$ при 25°C

В приведенных работах методом пикнометрии были изучены концентрационные зависимости плотности водных растворов бис-аддуктов легкого фуллерена C_{60} и C_{70} и аминокислот: лизина, треонина и оксипролина, гистидина, треонина и

т.д. при 25°C. Использованы кварцевые пикнометры с рабочим объемом ≈ 10 см³, стандартизированные по чистому растворителю (H_2O (дист.)), точность термостатирования составила $\Delta T = \pm 0.05$ К, точность определения $\Delta\rho = \pm 0.0002$ г/см³. Диапазон изученных концентраций $\rho(C_{C_{60}(R)_n})$ составлял 0–100 г/л.

Из данных $\rho(C_{C_{60}(R)_n})$ нами были рассчитаны концентрационные зависимости средних молярных объемов растворов:

$$V = v / \sum_{i=1}^2 n_i,$$

где суммирование проводится по обоим компонентам (1 – H_2O , 2 – $C_{60}(R)_n$), v , n_i – объем и числа молей i -го компонента раствора. Данные по средним молярным объемам показали, что зависимости $V(X_{C_{60}(R)_n})$ и $V(X_{C_{70}(R)_n})$ изоморфны для всех аддуктов ($X_{C_{60}(R)_n}$ – мольная доля аддукта в водном растворе), все кривые оказались выпукло-вогнутыми с двумя экстремумами. Так, при очень низких концентрациях бис-аддуктов $X_{C_{60}(R)_n} \approx 7 \times 10^{-6}\text{--}6 \times 10^{-5}$ отн. ед. средние молярные объемы проходят через минимум (а при более высоких концентрациях бис-аддуктов $X_{C_{60}(R)_n} \approx 2 \times 10^{-4}\text{--}4 \times 10^{-4}$ отн. ед. – через максимум. Иными словами, растворы бис-аддуктов при очень низких концентрациях уплотняются (вероятно, структурируются), потом при некоторых промежуточных концентрациях разуплотняются, а затем при максимальных из изученных концентраций вновь уплотняются. В следующей работе мы продемонстрируем, что этот факт может быть связан с изменением типа иерархической ассоциации, наблюдаемой нами для водных растворов производных фуллеренов и ранее (см. выше).

В работе был также проведен расчет концентрационных зависимостей парциальных молярных объемов компонентов бинарных растворов – V_i ($i = 1 - H_2O$, 2 – бис-аддукт):

$$V_i = (\partial v / \partial n_i)_{T,p,n_j \neq i},$$

где v – объем раствора, n_i – число молей i -го компонента. Расчет функций V_i проводился нами также по известным соотношениям, связывающим средние и парциальные молярные функции:

$$V_{H_2O} = V - X_{C_{60}(R)_n} (\partial V / \partial X_{C_{60}(R)_n})_{T,p},$$

$$V_{C_{60}(R)_n} = V - X_{H_2O} (\partial V / \partial X_{H_2O})_{T,p},$$

где X_i – мольная доля i -го компонента раствора. Производные $(\partial V / \partial X_{C_{60}(R)_n})_{T,p}$ и $(\partial V / \partial X_{H_2O})_{T,p}$ рассчитывались нами численно. Данные о функциях V_i на примере системы $C_{60}(C_5H_9NO_2)_2\text{--}H_2O$ представлены на рис. 9. Как видно из рис. 9, функция V_{H_2O} во всех случаях проходит через ми-

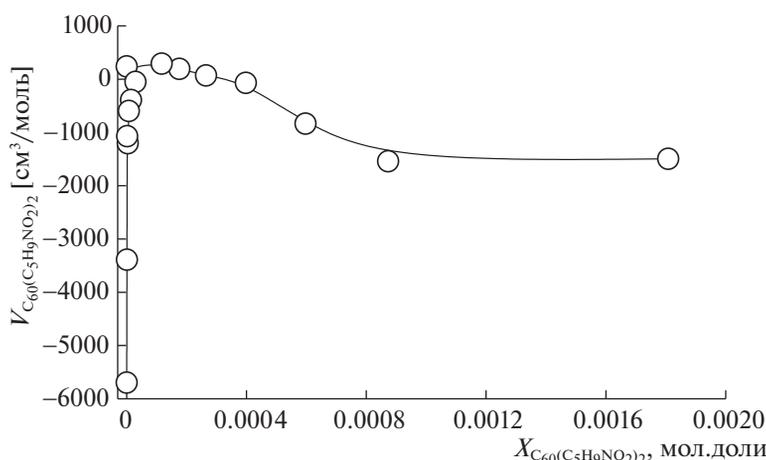


Рис. 9. Концентрационные зависимости парциальных молярных объемов $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)$ в бинарных водных растворах $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2$.

нимум при $X_{C_{60}(R)_n} \approx 1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$ отн. ед. В то же время и практически при тех же концентрациях функции $V_{C_{60}(R)_n}$ проходят через максимумы. При этом, если функции $V_{C_{60}(R)_n}(X_{C_{60}(R)_n})$ вогнуто-выпуклые (т.е. $(\partial^2 V_{C_{60}(R)_n} / X_{C_{60}(R)_n}^2)_{T,p}$ меняет знак с отрицательных (в разбавленных растворах) на положительные (в концентрированных растворах), то функции $V_{H_2O} / (X_{C_{60}(R)_n})$ во всех случаях выпукло-вогнутые (т.е. $(\partial^2 V_{H_2O} / X_{C_{60}(R)_n}^2)_{T,p}$ меняет знак с положительных (в разбавленных растворах) на отрицательные (в концентрированных растворах). Особенно сигмоидный ход заметен для растворов бис-аддукта C_{60} с оксипролином, очевидно из-за того, что именно в этой системе возможно исследование растворов максимальных концентраций.

Невозможно не обратить внимание на еще один момент. В очень разбавленных растворах наблюдается огромное уменьшение значений парциальных молярных функций $V_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)}$ до значений ≈ -6000 см³/моль, при аналогичных расчетах для другой аминокислоты: $V_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} \approx -5000$ см³/моль, для третьей аминокислоты: $V_{C_{60}(C_3H_9NO_2)_2} \approx -5700$ см³/моль и т.д. Иными словами, парциальные молярные объемы бис-аддуктов в предельно разбавленных водных растворах, во-первых, отрицательны (что, в общем неудивительно) и, во-вторых, в 10–20 раз превосходят по модулю значения средних молярных объемов тех же бис-аддуктов в твердой фазе (что удивляет сильно). Это косвенно доказывает неожиданно сильное структурирующее действие нанокластеров даже при очень низких концентрациях последних: $X_{C_{60}(R)_n} \approx 10^{-6} - 10^{-7}$ отн. ед.

Объемные свойства водных растворов аддукта C_{60} с аргинином $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ в водных растворах в интервале температур 273–323 К

Вероятно, изучению объемных свойств в ряду аддуктов $C_{60}(R)_n - H_2O$ и $C_{70}(R)_n$ в политермических условиях посвящена единственная работа [33], в которой изучались концентрационные зависимости плотности, средние и парциальные молярные объемы в бинарной системе аддукт C_{60} с L-аргинином $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8 - H_2O$ в интервале температур 273–323 К. В этом разделе для простоты обозначений аддукт $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ иногда будем обозначать просто $C_{60}-Arg$. Для примера на рис. 10 представлены трехмерные поверхности температурно-концентрационной зависимости плотности указанной системы (точки – экспериментальные данные [33]).

Авторами этой же работы [33] экспериментально определена температурно-концентрационная зависимость коэффициента термического расширения (α_p) в системе $C_{60}-Arg$:

$$\alpha_p = - \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

Рефракционные свойства водных растворов аддуктов в водных растворах $C_{60}(R)_n - H_2O$ и $C_{70}(R)_n - H_2O$ при 25°C

Концентрационная зависимость показателя преломления ($n_D^{25}(C_{бис-аддукта})$) водных растворов $C_{60}(R)_n$ и $C_{70}(R)_n$ при 25°C была получена с помощью рефрактометра фирмы Mettler Toledo. Точность термостатирования составила $\Delta T = \pm 0.10$ К, точность определения $\Delta n_D^{25} \pm 0.0001$ отн. ед. Как видно из полученных данных, отличие n_D^{25} от значений для чистого растворителя ($H_2O(дист.)$) на-

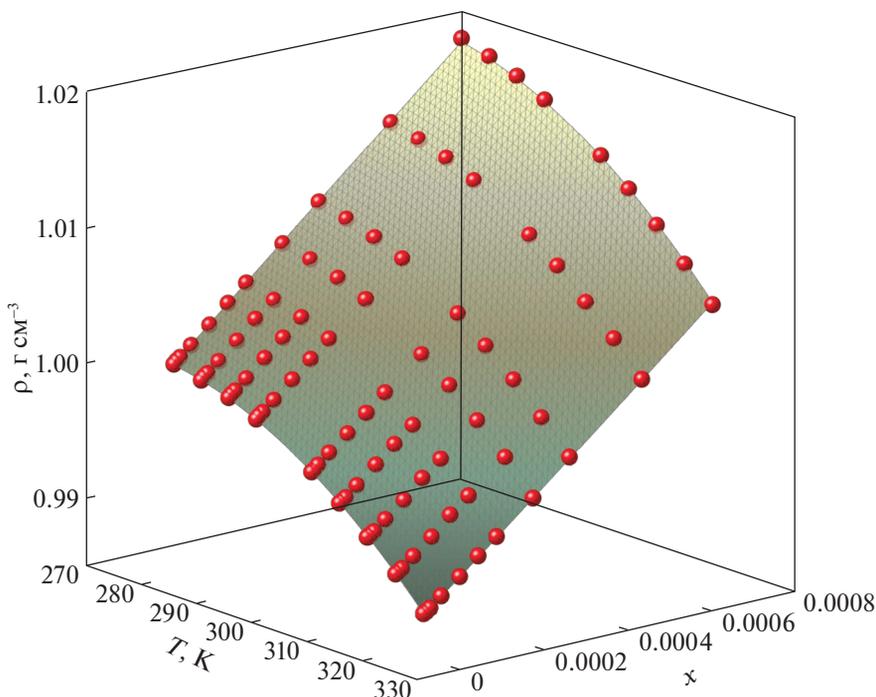


Рис. 10. Температурно-концентрационная зависимость плотности бинарных водных растворов ρ ($\text{г}/\text{см}^3$) для бинарной системы C_{60} –Arg; x – мольная доля октааддукта C_{60} –Arg в растворе (отн. ед.).

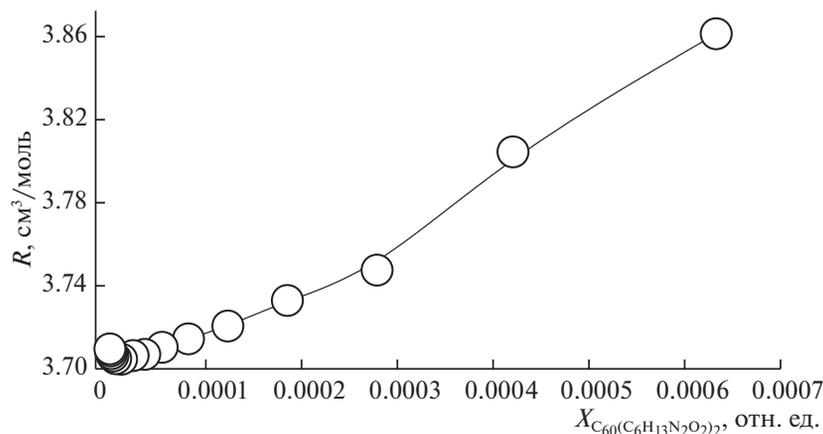


Рис. 11. Концентрационные зависимости молярных рефракций бинарных водных растворов $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2$.

чинает проявляться только в сравнительно концентрированных растворах $X_{\text{C}_{60}(\text{R})_n} = 2\text{--}4 \times 10^{-4}$ отн. ед.

Из данных по плотности и показателям преломления нами были рассчитаны концентрационные зависимости удельной и молярной рефракции растворов при 25°C (r и R , соответственно):

$$r = (n_{\text{D}}^{25^2} - 1/n_{\text{D}}^{25^2} + 2)l/\rho,$$

$$R = (n_{\text{D}}^{25^2} - 1/n_{\text{D}}^{25^2} + 2)\bar{M}/\rho,$$

где ρ – плотность, \bar{M} – средняя молекулярная масса раствора:

$$\bar{M} = M_{\text{H}_2\text{O}}X_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{C}_{60}(\text{R})_n}X_{\text{C}_{60}(\text{R})_n},$$

где M_i – молекулярная масса i -го компонента бинарных растворов.

Данные о рефракциях растворов представлены на рис. 11 на примере бинарных водных растворов $\text{C}_{60}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2$ (зависимость $R(X_{\text{C}_{60}(\text{R})_n})$). Как видно из рисунка, все три зависимости $R(X_{\text{C}_{60}(\text{R})_n})$ в нашем случае и для производных с другими аминокислотами – выпукло-вогнутые. Приближенные концентрации, отвечающие точкам перегиба

$X_{C_{60}(R)_n}(\partial^2 R/\partial X_{C_{60}(R)_n}^2 = 0)$, отвечают сравнительно концентрированным растворам:

$$X_{C_{60}(R)_n}(\partial^2 R/\partial X_{C_{60}(R)_n}^2 = 0) = 3.5-6.0 \times 10^{-4} \text{ отн. ед.}$$

При этом расчет показывает, что концентрационные зависимости всех удельных рефракций, проходят через минимум при $X_{C_{60}(R)_n} = 3.0-4.0 \times 10^{-4}$ отн. ед.

По правилам аддитивности авторами были рассчитаны удельные и молярные аддитивности бис-аддуктов:

$$R_{C_{60}(R)_n} = [R - R_{H_2O}X_{H_2O}]/X_{C_{60}(R)_n},$$

$$r_{C_{60}(R)_n} = [r - r_{H_2O}W_{H_2O}]/W_{C_{60}(R)_n},$$

где R_{H_2O} и r_{H_2O} – молярная и удельная рефракции H_2O , X_{H_2O} и W_{H_2O} – мольная и массовые доли H_2O в растворе. При этом расчет имел смысл только для самых концентрированных растворов, в которых начинают изменяться определяемые значения функций n_D^{25} .

Авторами был также проведен расчет молярной и удельной рефракции бис-аддуктов $r_{C_{60}(R)_n}$ и $R_{C_{60}(R)_n}$, соответственно, по правилу аддитивности из атомных рефракций (по Эйзенлору), например,

$$R_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2} = 72R_C + 27R_H + 4R_{N(NH_2)} + 2R_{O(O-H)} + 2R_{O(C=O)} + 2R_- = 223 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$r_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2} = 223/1012 = 0.220 \text{ см}^3/\text{г},$$

$$R_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} = 68R_C + 16R_H + 2R_{N(NH_2)} + 2R_{O(O-H)} + 4R_{O(C=O)} + 2R_- = 202 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$r_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} = 202 = 0.211 \text{ см}^3/\text{г},$$

$$R_{C_{60}(C_5H_9NO_2)_2} = 70R_C + 18R_H + 2R_{N(NH_2)} + 2R_{O(O-H)} + 2R_{O(C=O)} + 2R_- = 205 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$r_{C_{60}(C_5H_9NO_2)_2} = 204.642/950 = 0.215 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Аналогичная картина наблюдается и для аддуктов фуллерена C_{70} с аминокислотами.

Как видно, рассчитанные данные в целом вполне удовлетворительно согласуются с рассчитанными ранее из рефракций растворов. Любопытно, что рассчитанные удельные рефракции всех сложных полизамещенных бис-аддуктов фуллерена C_{60} оказываются весьма близки к рефракции растворителя (H_2O (дист.)): $r_{60(R)_n} \approx 0.211-0.220 \text{ см}^3/\text{г}$, $r_{H_2O} = 0.206 \text{ см}^3/\text{г}$, что отмечалось нами и ранее для иных водорастворимых производных как фуллерена C_{60} , так и фуллерена C_{70} (см. [31, 37–42]).

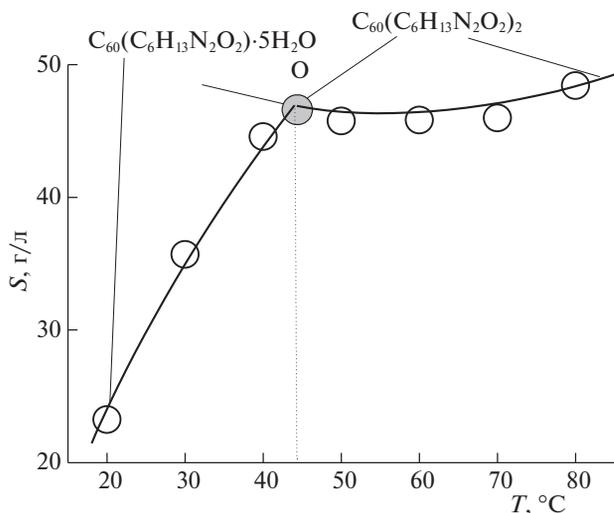


Рис. 12. Политермическая диаграмма растворимости в системе $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$.

3. ПОЛИТЕРМИЧЕСКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ: АДДУКТ ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И C_{70} И АМИНОКИСЛОТ $C_{60}(R)_n-H_2O$ И $C_{70}(R)_n-H_2O$

Политермическая растворимость в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ в интервале температур 273–253 К изучалась неоднократно [5, 6, 16, 37, 43–46]. В этих работах растворимость изучалась методом изотермического насыщения в ампулах. Насыщение проводилось в водных шейкер-термостатах, точность термостатирования составила $\Delta T = \pm 0.1$ К, частота встряхивания $\nu \sim 2$ Гц, время насыщения $t \sim 8$ ч, после цикла насыщения пробы отстаивались в течение 30 мин. Концентрации аддуктов определялись спектрофотометрически (по электронным спектрам в ближней ультрафиолетовой области при длине волны 330 нм) [45]. Точность определения составила $\Delta C_{C_{60}(R)_n} = \pm 2.5-3.5$ отн. %. Для примера на рис. 12 представлена политермическая диаграмма растворимости в системе $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$.

Методом пикнометрии в тех же условиях изучена температурная зависимость плотности насыщенных водных растворов $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$. Использовались кварцевые пикнометры с рабочим объемом $\nu \approx 10 \text{ см}^3$, стандартизованные по чистому растворителю (H_2O (дист.)), точность термостатирования составила $\Delta T = \pm 0.1$ К, точность определения $\Delta \rho = \pm 0.0002-0.0005 \text{ г}/\text{см}^3$.

Политермы растворимости в изученных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ состоят из двух ветвей кристаллизации бис-аддуктов: низкотемпературных ветвей кристаллизации кристаллогидратов $C_{60}(R)_n \cdot mH_2O$ и высокотемпературных ветвей кристаллизации безводных $C_{60}(R)_n-H_2O$ и

$C_{70}(R)_n$. При этом ветви кристаллогидратов (продолженные в метастабильную область) лежат выше ветвей кристаллизации безводных бис-аддуктов для систем $C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2-H_2O$, $C_{60}(C_4H_8NO_3)_2-H_2O$, а для третьей системы $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2-H_2O$ ветвь кристаллогидрата $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и безводного $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$ располагаются практически на одной прямой. Политермы растворимости содержат по одной нонвариантной точке проходного типа (по терминологии работ [47–51]) – точка O на рис. 12, отвечающая насыщению сразу двумя твердыми фазами – кристаллогидратом и аддуктом. Все точки O отвечают близким температурам дегидратации $T(O)_{C_{60}(C_6H_{13}N_2O_2)_2} = 44^\circ C$, $T(O)_{C_{60}(C_4H_8NO_3)_2} = 55^\circ C$, $T(O)_{C_{60}(C_5H_9NO_3)_2} = 50^\circ C$. Как видно из рисунка, растворимость всех бис-аддуктов весьма значительна и составляет от десятков до сотен г/аддукт. Растворимость на ветвях кристаллизации всех кристаллогидратов с ростом температуры монотонно возрастает: $dS/dT > 0$. Напротив, на ветвях кристаллизации безводных бис-аддуктов растворимость ведет себя по-разному: проходит через экстремум, монотонно убывает и монотонно возрастает. При этом, например, массовая концентрация $C_{60}(C_5H_9NO_3)_2$ при $80^\circ C$ существенно превосходит массовую концентрацию растворителя – H_2O . Такая же сингулярность при смене равновесной твердой фазы проявляется на политермических зависимостях плотности насыщенных растворов $\rho(T)$ в рассматриваемых системах: именно при тех же температурах $T(O)$. Абсолютно аналогичная картина наблюдается и в других бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$.

Изотермическая растворимость в тройных системах: аддукт легкого фуллерена C_{60} и аминокислот $C_{60}(R)_n$ – соль редкоземельного элемента $LnCl_3-H_2O$ при $25^\circ C$

Следует отметить, что практически полное отсутствие в литературе экспериментальных данных по растворимости в тройных системах: аддукт легкого фуллерена C_{60} и C_{70} и аминокислот $C_{60}(R)_n$ – соль редкоземельного элемента $LnCl_3-H_2O$ и, вообще в тройных или более компонентных системах с участием одновременно $C_{60}(R)_n$ ($C_{70}(R)_n$) и любой неорганической соли. Единственная работа посвящена изучению диаграмм растворимости в тройных системах: $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8$ (окто-аддукт C_{60} и L-аргинина) – $PrCl_3-H_2O$, $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-LuCl_3-H_2O$ при $25^\circ C$ [52]. При этом, например, для других водорастворимых производных C_{60} (например, фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$) таких диаграмм $C_{60}(OH)_{24}-MeCl_n-H_2O$ изучено достаточно много (см., например, библиографию последнего об-

зора [53], $Me = La, Gd, Y, Tb, Sm, UO_2, Cu, Na$). Рассмотрим подробнее одну из тройных диаграмм $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-LuCl_3-H_2O$ при $25^\circ C$.

Концентрацию $LuCl_3$ определяли комплексометрическим титрованием трилоном-В [54–57]. Концентрацию $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8$ определяли с помощью абсорбционной электронной спектроскопии по оптической плотности при длине волны $\lambda = 330$ нм. Диаграмма растворимости в тройной системе $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-LuCl_3-H_2O$ при $25^\circ C$ оказывалась простой эвтоникой [47–52], состоящей из двух ветвей, соответствующих кристаллизации кристаллогидратов: $LuCl_3 \cdot 7H_2O$ (очень короткая ветвь) и $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$.

Для описания ветви кристаллизации $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$ в системе $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8-LuCl_3-H_2O$ (неэлектролита в растворе электролита) естественно воспользоваться уравнением Сеченова [54, 55]:

$$\ln(m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}^0 / m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}) = Am_{LuCl_3},$$

где $m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}^0$ и $m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}$ – моляльная растворимость $C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8 \cdot 15H_2O$ в бинарной системе – воде и в тройной системе – водном растворе $LuCl_3$, m_{LuCl_3} – концентрация $LuCl_3$ в насыщенном растворе, A – константа уравнения Сеченова. Ни о какой прямолинейности графика в указанных координатах речи не идет, т.е. классическое уравнение Сеченова не работает. В [53] показано, что классическое уравнение Сеченова (модель SE-1 в терминологии [53]) легко выводится из вириального разложения избыточной энергии Гиббса раствора по молярным долям неэлектролита и ионов электролита при условии учета только бинарных взаимодействий молекул неэлектролита с одним из ионов электролита. Если учесть тройные взаимодействия молекул неэлектролита сразу с двумя ионами электролита, в уравнении Сеченова появляется квадратичный член по молярностям электролита (модель SEM-2), если с тремя ионами – кубический член (модель SEM-3), наконец, при учете взаимодействия сразу с четверкой ионов – член четвертого порядка (модель SEM-4):

$$\ln(m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}^0 / m_{C_{60}(C_6H_{14}N_4O_2)_8(H)_8}) = Am_{LuCl_3} + Bm_{LuCl_3}^2 + Cm_{LuCl_3}^3 + Dm_{LuCl_3}^4,$$

где A, B, C, D – параметры модели SEM-4. Последний вариант, в частности, соответствует взаимодействию молекулы неэлектролита со всеми ионами недиссоциированной молекулой $LuCl_3$ [53].

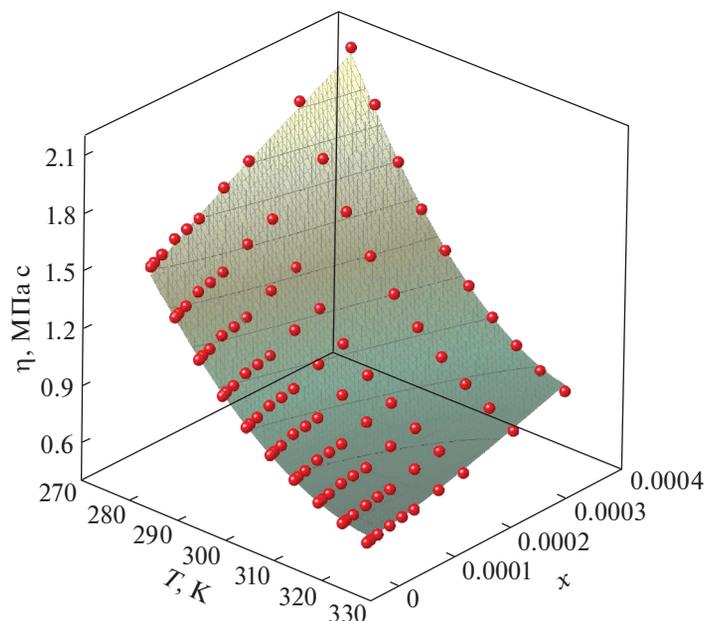


Рис. 13. Температурно-концентрационная зависимость динамической вязкости водных растворов C_{60} -Arg, x – мол. доли C_{60} -Arg; точки – экспериментальные данные, поверхность – расчет в соответствии с уравнением:

$$\eta = A + \sqrt{x} \sum_{i=1}^3 b_i T^{i-1} + \sqrt{1-x} \sum_{i=4}^6 b_i T^{i-4}, \text{ где } A, B, C - \text{ варьируемые параметры аппроксимации.}$$

**4. ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ АДДУКТ
ЛЕГКОГО ФУЛЛЕРЕНА C_{60}
И C_{70} И АМИНОКИСЛОТ
 $C_{60}(R)_n-H_2O$ И $C_{70}(R)_n-H_2O$**

*Динамическая вязкость в бинарных системах
 $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$*

Динамическая вязкость в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$ в изо- и политермических условиях изучалась неоднократно [5, 9, 33–35, 37, 56, 57], здесь R – аминокислотный остаток лизина, треонина, гидроксипролина, аргинина и др. В основном экспериментальные данные получены с помощью вискозиметра Гепплера, Viscoball, Fungilab (метод падающего инертного шара). Типичные исследования динамической вязкости для водных растворов $C_{60}(C_6H_{13}N_4O_2)_8H_8$ – краткое обозначение C_{60} -Arg [33]. Концентрационные зависимости динамической вязкости $\eta(C)$ водных растворов C_{60} -Arg представлены на рис. 13. Исследования производились в интервале температур 278–323 К, и концентраций ($x = 0-0.0004$ мол. доли C_{60} -Arg). Видно, что увеличение концентрации C_{60} -Arg приводит к росту вязкости. Максимальное увеличение вязкости на 22% (по сравнению с водой) наблюдается при $T = 283.15$ К для раствора C_{60} -Arg ($C = 40$ г $дм^{-3}$).

Термодинамические параметры вязкого течения определялись по уравнению Эйринга:

$$\eta = \frac{hN_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)_p,$$

где η – динамическая вязкость, V – молярный объем (расчет – см. выше), h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро. Термодинамические характеристики (изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) вязкого течения ($v-f$) рассчитывались в соответствии с уравнениями:

$$\Delta G^{v-f} = RT \ln \frac{\eta V}{hN_A};$$

$$\Delta H^{v-f} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{\eta V}{hN_A} \right);$$

$$\Delta S^{v-f} = -\frac{\Delta G^* - \Delta H^*}{T}.$$

Полученные значения энтальпий (ΔH^{v-f}) и энтропий (ΔS^{v-f}) вязкого течения стабильны во всем диапазоне концентраций. Положительные значения ΔH^{v-f} указывают на специфические взаимодействия между C_{60} -Arg и молекулами воды, в свою очередь отрицательные значения ΔS^{v-f} показывают молекулярное упорядочение раствора, вызванное образованием активированного комплекса. Были также рассчитаны значения энергии активации вязкого течения (E_a) и

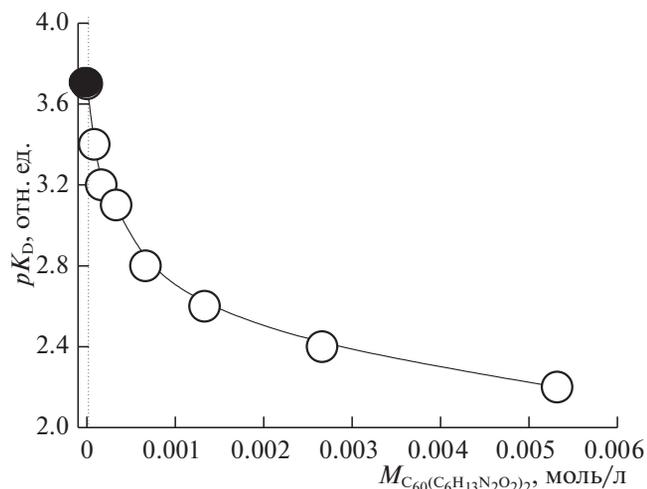


Рис. 14. Зависимость $pK_D = -\lg K_D$ от молярности раствора $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2-H_2O$.

предэкспоненты в аррениусовской зависимости (A_S) по уравнению:

$$\ln \eta = \ln A_S + \frac{E_a}{R T}.$$

Кроме того, были определены температуры активации вязкого течения (T_A) в соответствии с уравнением:

$$T_A = \frac{-E_a}{R \ln A_S}.$$

Температурный множитель вязкости Вант-Гоффа (γ_n) для водных растворов $C_{60}-Arg$ рассчитывались в соответствии с уравнением:

$$\gamma_n^{\Delta T/10} = \frac{\eta_{T-\Delta T}}{\eta_T} = \frac{\eta_{T-10}}{\eta_T} = 1.22 \pm 0.03.$$

Экспериментальные данные по динамической вязкости соответствуют постоянству значений γ_n с достаточно высокой точностью. Аналогичные результаты были получены и для других бинарных систем $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$.

Диффузия в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$

Нами в литературе не обнаружено никаких экспериментальных данных об изучении диффузии в бинарных водных растворах с аминокислотными аддуктами $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$. Более того, такие данные практически отсутствуют и для любых других водорастворимых производных легких фуллеренов — C_{60} и C_{70} . Вероятно, единственным исключением является работа [58], в которой определялись коэффициенты диффузии *трис*-малонатов фуллерена C_{60}

($C_{60}[C(COOH)_2]_3$) в водных растворах и определялась энергия активации диффузии.

Электропроводность в бинарных системах $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$

Следует отметить крайнюю ограниченность данных по изучению явлений электропереноса, а именно, электропроводности в системах с аддуктами аминокислот: $C_{60}(R)_n-H_2O$ и $C_{70}(R)_n-H_2O$. Исключение составляют только две работы, посвященные изучению бинарных водных растворов с L-лизиним и аргинином [59, 60]. На системе с *бис*-аддуктом $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$ при 25°C, как на типичном примере, остановимся подробнее. Измерение удельной электропроводности (χ , См cm^{-1}) проводилось для растворов различных концентраций $C = 0.0031-2.69$ г/дм³ на высокоточном измерителе иммитанса RLC-метр Rohde & Schwarz HM8118. Исследуемый раствор помещался между двумя параллельными платиновыми электродами площадью $S \sim 1$ см², расположенными на расстоянии $l \sim 1$ см:

$$\chi = 1/\rho, \quad \lambda = 1000\chi/M,$$

здесь ρ — удельное сопротивление раствора (Ом см), λ — эквивалентная электропроводность раствора (См см²/экв), M — молярность раствора $C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$.

Экстраполяция на предельное значение λ_0 :

$$\lambda_0 = \lim_{M \rightarrow 0} \lambda \approx 2503 \pm 5 \text{ (См см}^2\text{)/экв}$$

проведена согласно закону Кольрауша:

$$\lambda = \lambda(\sqrt{M}) = \lambda_0 - A\sqrt{M}.$$

Далее авторами были рассчитаны концентрационные зависимости кажущейся степени диссоциации $\alpha(M)$ и концентрационной константы диссоциации $K_D(M)$, согласно закону разбавления Оствальда:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \quad K_D = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha}, \quad pK_D = -\lg K_D.$$

На рис. 14 представлена концентрационная зависимость $pK_D(M)$ с экстраполяцией на термодинамическую константу диссоциации:

$$pK^{\text{therm}} = \lim_{M \rightarrow 0} pK_D \approx 3.7 \pm 0.1 \text{ отн. ед.}$$

Согласно данным [61], константа диссоциации L-лизина (естественно по 1-й ступени):

$$K_D(\text{L-lysine}) \approx 6.31 \times 10^{-3};$$

$$pK^{\text{therm}}(\text{L-lysine}) \approx 2.2 \text{ отн. ед.}$$

Иными словами, фуллереновый кор C_{60} стабилизирует недиссоциированные лизиновые остатки

$C_{60}(C_6H_{14}N_2O_2)_2$ и препятствует диссоциации последних.

Таким образом, в настоящем обзоре рассмотрены некоторые физико-химические свойства (избыточные функции, криометрические объемные и рефракционные свойства, ассоциация и диссоциация, изотермическое расширение, транспортные свойства: вязкое течение, диффузия, электропроводность, электрокинетические потенциалы, растворимость в воде и растворах электролитов) в водных растворах аддуктов легких фуллеренов и аминокислот.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 20-13-50017 Экспансия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kurilenko A.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 4. P. 698. <https://doi.org/10.31857/S0044453720040172>*
2. *Charykov N.A., Semenov K.N., Keskinov V.A. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020. V. 11 (2). P. 205. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-2-000-000>*
3. *Sharoyko V.V., Ageev S.V., Meshcheriakov A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2020. V. 311. P. 113360. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113360>*
4. *Pochkaeva E.I., Podolsky N.E., Zakusilo D.N. et al. // Progress in Solid State Chemistry. 2020. V. 57. P. 100255. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2019>*
5. *Serebryakov E.B., Zakusilo D.N., Semenov K.N. et al. // J. Mol. Liq. 2019. V. 279. P. 687. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.013>*
6. *Semenov K.N., Kurilenko A.V., Charykov N.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 7. P. 1258. <https://doi.org/10.1134/S0036024419070240>*
7. *Safyannikov N.M., Charykov N.A., Garamova P.V. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. № 1. P. 46. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-1-46-48>*
8. *Charykov N.A., Semenov K.N., López E.R. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 256. P. 305. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.177>*
9. *Serebryakov E.B., Semenov K.N., Stepanyuk I.V. et al. // Ibid. 2018. V. 256. P. 507. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.057>*
10. *Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. et al. // Ibid. 2017. V. 225. P. 767.*
11. *Semenov K.N., Meshcheriakov A.A., Charykov N.A. et al. // RSC Advances. 2017. № 7. P. 15189.*
12. *Charykov N.A., Semenov K.N., Keskinov V.V. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V.8. № 3, P.397.*
13. *Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al. // Progress in Solid State Chemistry. 2016. V. 44 (2). P. 59.*
14. *Matuzenko M.Yu., Tyurin D.P., Manyakina O. S. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. V. 6. № 4. P. 704.*
15. *Matuzenko M.Yu., Shestopalova A.A., Semenov K.N. et al. // Ibid. 2015, V. 6. № 5. P. 715.*
16. *Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 13.*
17. *Ruoff R.S., Tse D., Malhorta R. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 3379.*
18. *Semenov K.N., Letenko D.G., Nikitin V.A. et al // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 1. P. 44.*
19. *Летенко Д.Г., Чарыков Н.А., Семёнов К.Н. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 12. С. 1948.*
20. *Shestopalova A.A., Semenov K.N., Charykov N.A. et al. // J. Mol. Liq. 2015. V. 211. P. 301.*
21. *Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 2. P. 268.*
22. *Pitzer K.S., Kim J.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 18. P. 5701.*
23. *Филиппов В.К., Чарыков Н.А., Румянцев А.В. // Докл. АН. 1983. Т. 273. № 2. С. 393.*
24. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. СПб.: Наука, 2003.*
25. *Чарыков Н.А., Литвак А.М., Михайлова М.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. № 4. С. 410.*
26. *Литвак А.М., Чарыков Н.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2331.*
27. *Баранов А.Н., Гусейнов А.А., Литвак А.М. и др. // Письма в Журн. техн. физики. 1990. Т. 16. № 5. С. 33.*
28. *Stringfellow G.B. Elrctron J. // Mat. 1981. V. 10. № 5. P. 919.*
29. *Stringfellow G.B. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 58. P. 194.*
30. *Литвак А.М., Чарыков Н.А. // Журн. неорганич. химии. 1990. Т. 35. № 12. С. 3059.*
31. *Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 230.*
32. *Semenov K.N., Charykov N.A., Murin I.V. et al. // J. Mol. Liq. 2015. V. 202. P. 1.*
33. *Pochkaeva E. I., Meshcheriakov A.A. et al. // Ibid. 2020. V. 297. P. 111915. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111915>*
34. *Andrey Petrov, Lubov Vasina, Dr Olga Nikolaeva et al. // Ibid. 2019. V. 279. P. 1767.*
35. *Ageev S.V., Iurev G.O., Podolsky N.E. et al. // J. Mol. Liq. 2019. P. 111256. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111256>*
36. *Семенов К.Н., Иванова Н.М., Чарыков Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 318.*
37. *Kalacheva S.S., Charykov N.A., Semenov K.N. Fiziko-himicheskie svojstva fullerena S60 i aminokisloty lizina: LAP Lambert Academic Publishing, 2017. ISBN 3330016795, 9783330016798. 116 P.*
38. *Semenov K.N., Charykov N.A., Meshcheriakov A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 242. P. 940. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.098>*
39. *Manyakina O.S., Semenov K.N., Charykov N.A. et al. // Ibid. 2015. V. 211. P. 487.*

40. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kritchenkov A.S. et al.* // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2014. V. 5. № 3. P. 427.
41. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kritchenkov A.S. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 6. № 2. P. 294.
42. *Semenov K.N., Charykov N.A., Kritchenkov A.S. et al.* // *Ibid.* 2014. V. 5. № 3. P. 427.
43. *Semenov K.N., Charykov N.A.* Chapter in *Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties and Applications. Phase Equilibria in Fullerene – Containing Systems*. Editor R.F. Verner, C. Benvegny. Nova Sciences Publishers, Inc., 2011. P. 1–91.
44. *Semenov K.N., Charykov N.A.* Chapter in *Handbook on Grapes. Solubility of Light Fullerenes and Fullerenol in Biocompatible with Human Beings Solvents*. Editor R. P. Murphy et al. Nova Sciences Publishers, Inc., 2011. P. 1–48.
45. Семенов К.Н., Куриленко А.В., Чарыков Н.А. и др. // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1015.
46. *Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 1. P. 38.
47. Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // *Журн. физ. химии*. 1998. Т. 72. № 10. С. 1746.
48. Румянцев А.В., Чарыкова М.В., Чарыков Н.А. // *Там же*. 1998. Т. 72. № 10. С. 1746.
49. *Charykov N.A., Charykova M.V., Semenov K.N. et al.* // *Processes*. 2019. V. 7. № 3. P. 148. <https://doi.org/10.3390/pr7030148>
50. *Charykov N.A., Charykova M.V., Semenov K.N. et al.* // *Изв. СПбГТИ(ТУ)* 2019. № 50 (76). С. 16.
51. *Charykov N.A., Charykova M.V., Semenov K.N. et al.* // *Там же*. 2019. № 51 (77). С. 3.
52. *Glushnev G.A., Ayat Kanbar, Fedchenko M.G. et al.* // *Там же*. 2020. № 53 (79). С. 3. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2020-53-79-3-8>
53. *Charykov N.A., Keskinov V.A., Tsvetkov K.A. et al.* // *Processes*. 2021. V. 9. P. 349.
54. *Ivan Michailowitsch Setschenov* // *Z. Phys. Chem.* 1891. V. 8. S. 651.
55. Яковкин А.Я. // *Ученые зап. Моск. ун-та. Отд. естест.-истор.* 1896. Вып. 12. С. 179.
56. *Podolsky N.E., Marcos M.A., Cabaleiro D. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 278. P. 342. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.148>
57. *Anufrikov Y.A., Semenov K.N., Charykov N.A. et al.* // *Изв. СПбГТИ(ТУ)*. 2017. № 39. С. 1.
58. *Semenov K.N., Charykov N.A., Manyakina O.S. et al.* // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2015. V. 6. № 3. P. 435.
59. *Semenov K.N., Charykov N.A., Iurev G.O. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 225. P. 767.
60. *Semenov K.N., Charykov N.A., Ivanova K.A. et al.* ACNS'2015 12th International Conference Advanced Carbon NanoStructures. Saint-Petersburg, Russia. June 29–July 3, 2015. P. 6–18. P. 238.
61. Якубке Х.-Д., Эшкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. Гл. 3.5. Физико-химические свойства. М.: Мир, 1985. С. 356.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536

РАСЧЕТ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПАРОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ
В КВАЗИХИМИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ПАРАМЕТРАМИ МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2021 г. Ю. К. Товбин^{а,*}, Е. В. Вотяков^б

^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

^б The Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, 20 Kavafi Str, Nicosia 2121, Cyprus

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2020 г.

После доработки 15.02.2021 г.

Принята к публикации 20.02.2021 г.

Рассмотрен вопрос о точности расчета свободной энергии F парожидкостной системы на основе модифицированных моделей флюида в квазихимическом приближении (КХП) модели решеточного газа. Обсуждают два пути модификации модели флюида: учет мягкости решеточной структуры, меняющей величину средневзвешенного параметра решетки в зависимости от плотности флюида, а также совместный учет трансляционного и колебательного движения молекул на жесткой решеточной структуре. Проанализировано влияние модели введения средневзвешенного параметра на мягкой решетке на рассчитываемые характеристики. Сопоставлены расчеты свободной энергии по аналитической формуле КХП (в которой отсутствуют указанные модификации) и по термодинамическим связям через значения химического потенциала, который учитывает эти модификации. Получено, что обе модификации модели флюида приводят к отличиям между двумя указанными способами расчета свободной энергии, которые увеличиваются по мере увеличения плотности системы. Это различие наглядно проявляется при высоких значениях плотности, а также на концентрационной зависимости давления. При малых вкладах модификаций моделей аналитическое выражение для КХП дает количественную оценку значений F .

Ключевые слова: свободная энергия, парожидкостная система, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, трансляционное и колебательное движения молекул

DOI: 10.31857/S0044453721110236

Расчеты термодинамических функций проводятся по измеряемым характеристикам изучаемых систем методами классической термодинамики [1–5] или на основе молекулярных моделей статистической термодинамики [1, 6–10]. Методы статистического писания парожидкостных систем считаются давно известными. Они основаны на теории неидеальных газов [9, 11–13] и жидкого состояния [14–18]. Однако в работе [19] было показано, что эти теории [11–18] неявно основаны на предположении о пренебрежении вклада колебательных движений, связанных между собой групп молекул как в паровой фазе, так и внутри жидкости.

Работы [14–19] основаны на применении метода корреляционных функций (КФ) к расчету молекулярных распределений в жидкой фазе. С помощью метода КФ развита вся современная теория жидкого состояния на базе интегральных уравнений (ИУ) [14–18], а также теория сильно неоднородных (адсорбционных, границ раздела

фаз и т.д.) систем [10, 20]. Метод КФ является альтернативным методу статсумм для нахождения молекулярных распределений, и он обходит расчет статсуммы системы Q , которая напрямую связана с расчетом свободной энергии $F = -k_B T \ln(Q)$. Исключение этапа построения статсумм делает метод КФ более гибким, что во многих случаях облегчает решение задачи, и он активно используется как в континуальном (для ИУ [14–18]), так и дискретном (для модели решеточного газа (МРГ)) [10–20] описаниях пространственного распределения частиц. С другой стороны, отсутствие прямой связи между КФ и статсуммой системы Q ставит вопрос о том, какие есть пути для расчета F через КФ.

В теории ИУ на данный вопрос был дан следующий ответ [15]: метод КФ по найденным молекулярным распределениям позволяет непосредственно рассчитать внутреннюю энергию U и давление по механическому определению на основе теоремы вириала P_{vir} . А 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 [15]. Первый путь расчета энтропии S связан с расчетом внутренней энергии U или давления $P \equiv P_{vir}$ через парную функцию распределения (ФР) $g(r)$ при условии того, что известна зависимость этой ФР от температуры, 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 корреляционную функцию θ_N , относящуюся ко всей системе из N частиц [15]: $S = S_0 - k \langle \ln \theta_N \rangle$, где S_0 — означает энтропию идеального газа, а угловые скобки — усреднение по распределению Гиббса. Данное выражение формально отражает все корреляции в системе. Но на практике приходится иметь дело с конкретным приближением. В простейшем случае однородного объема имеем вклад только от парных корреляций $S = S(g(r))$. Тогда 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 $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$.

В силу приближенности получаемых решений на молекулярные распределения конечные значения ТФ (термодинамических функций) по двум способам могут быть разными. Это вопрос практически не обсуждался в литературе из-за сложности решений ИУ на молекулярные распределения.

При дискретном описании молекулярных распределений в МРГ расчеты проводятся более просто, чем при континуальном распределении, и здесь также был введен метод КФ, который используется при любых плотностях: малые плотности (аналог разреженного газа) и средние и высокие плотности (аналог жидкости). Этот метод был введен в работах [21–24]. В МРГ было показано, что КФ и метод статсумм дают эквивалентные результаты в объемной фазе в приближениях среднего поля (без учета эффектов корреляции) и квазихимическом (КХП), который учитывает прямые корреляции между взаимодействующими частицами. Одновременно было продемонстрировано, что метод КФ позволяет получить новые приближения, которые отсутствуют в методе статсумм. Метод КФ был расширен на любые неоднородные решеточные систем с помощью кластерного подхода (КП), оперирующего полным спектром локальных конфигураций ча-

стиц [10, 25] и показана его связь с кинетическим подходом [26, 27]. Эквивалентность метода КФ с прямым расчетом статсуммы в КХП для произвольно неоднородных решеток и с сильным латеральным взаимодействием частиц была показана в работе [28]. Однако в КП, как и методе КФ для ИУ, также отсутствует прямой способ расчета свободной энергии, и возможны два пути для ее расчета, указанные выше.

В МРГ имеется возможность использовать как метод статсумм, так и метод КФ в двух версиях: версия аналогичная ИУ в теории жидкости с последовательным зацепляющимися уравнениями для корреляторов [29], и кластерный подход (КП) на базе полного набора всех корреляторов размерности равной размеру кластера [10, 25]. Это позволяет сопоставить общие свойства ИУ и КП. Полученные решения на молекулярные распределения в методе КФ дают возможность рассчитать “промежуточные” ТФ, которыми являются U и давление P (при использовании теоремы вириала) по способу аналогичному ИУ, либо в случае использования в КП — это U и химический потенциал μ .

В данной работе проводится анализ методов расчета свободной энергии для моделей в КХП. Напомним, что в исходной постановке МРГ формулировалась для жесткой решетки с парным потенциалом взаимодействия между соседними компонентами при условии независимости одночастичных вкладов молекул от их конфигурационного состояния [6, 18]. Это означает, что в системе не учитываются межмолекулярные колебания (хотя и допускаются внутримолекулярные колебания, не связанные с межмолекулярными) и допускается “свободное” трансляционное движение без учета блокировки соседями части объема. Для простоты обсуждения ограничимся учетом взаимодействия между ближайшими соседями и бинарной смесью, в которой один компонент отвечает молекулам, а второй — вакансиям, взаимодействия с которыми молекул равно нулю, как и между соседними вакансиями.

Ниже рассматриваются две модификации МРГ: учет мягкости средневзвешенной решетки и учет взаимного влияния внутренних движений молекул в плотной фазе друг на друга (исключенный объем за счет блокировки соседями части МРГ ячейки [3, 20] и колебаний в связанных состояниях групп молекул [20]). Учет мягкости решетки [30] отражающей изменение постоянной решеточной структуры от плотности (при этом также меняются взаимодействия между соседями молекулами), и взаимное влияние соседей на их конфигурационное состояние [19] выводят модели флюида за рамки исходной постановки МРГ. Эти модификации приводят к изменению моле-

кулярных распределений, которые описываются уравнениями в КП, но способ расчета свободной энергии, как следует из вышеизложенного, остается неопределенным [31]. Для конкретности будем обсуждать влияние способа расчета F через μ по уравнениям на ФР в КХП.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ В КХП С МЯГКОЙ РЕШЕТКОЙ

Рассмотрим уравнения исходной модели МРГ и уравнения при учете модификаций моделей, которые меняют уравнения на μ и на парные ФР [10].

Уравнения на ФР в КХП на жесткой решетке:

$$\beta P_A Q_A / Q_A^0 = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} S_A^z, \tag{1}$$

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

$$\beta P_A Q_A \theta_{BA} / Q_A^0 = \theta_{AA} \exp(-\beta \epsilon_{AA}) S_A^{z-1}, \tag{2}$$

где Q_i^0 и Q_i – статсуммы молекулы i ($=A$) в газовой фазе и в исследуемой системе, $\theta_V = 1 - \theta_A$, $t_{ij} = \theta_{ij} / \theta_i$, θ_{ij} – вероятность нахождения частиц ij на соседних узлах решетки. Формула (2) может быть переписана как $\theta_{AA} \theta_{VV} = \theta_{AV} \theta_{VA} \exp(\beta \epsilon_{AA})$; ϵ_{ij} – энергия взаимодействия пары частиц ij , взаимодействия с вакансиями равны нулю, $\beta = (k_B T)^{-1}$.

Свободная энергия в объемной фазе в КХП имеет выражение (нормированное на один узел системы) [28]

$$F = \sum_{i=A}^V \left\{ \theta_i (v_i + kT \ln \theta_i) + \frac{kTz}{2} \sum_{j=A}^V [\theta_{ij} \ln \hat{\theta}_{ij} - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)] \right\}, \tag{3}$$

где величина $v_i = -k_B T \ln(Q_i)$ есть одночастичный вклад компонента i (включая вакансии V) в свободную энергию, $\hat{\theta}_{ij} = \theta_{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij})$.

Мягкая средневзвешенная решетка. Величина параметра решетки λ на мягкой решетке меняется вместе с плотностью, и это вызывает изменение энергии взаимодействия соседей. Традиционно для поиска локального значения параметра решетки λ твердого тела привлекается термодинамическое условие $P_{ther} = -\partial F / \partial V_{T,N}$ [1–5]. Однако для парожидкостных систем в МРГ данное условие недостаточно. Исходное разбиение объема системы V в МРГ на элементарные ячейки $v = V/M$, делает все унарные и парные ФР (1) и (2), зависящими от способа разбиения объема с шагом λ . Т.е. все выражения модели содержат в качестве параметров модели размер ячеек λ ($v_0 = \gamma_s \lambda^3$, γ_s – фактор формы). Использование

дискретных ячеек в МРГ приводит к необходимости определений условий на размер ячеек λ , 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 $\lambda = \sum_{i=1}^s \lambda_{ii} \theta_i$. Мягкие решетки использовались для парожидкостных систем [32, 33] как с условием $\lambda = \lambda_{AA}$, так 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 A , так как сближение частиц в паре характеризуется размером связи в димере A_2 . Условие на концентрационное поведение величины $\lambda_{VV}(\theta_A)$ определяет зависимость объема ячейки от плотности $v_0(\theta_A)$.

Формально для мягкой решетки сохраняются выражения для унарной (1) и парной (2), поэтому сохраняется также и выражение (3), если считать, что изменение $\lambda_{AA}(\theta_A)$ слабо влияет на условия построения аналитических выражений КХП. В этом случае можно говорить об одной формуле (3), как для жесткой, так и для мягкой (при условии дополнительного уравнения на λ) решеток.

Если изменения $\lambda_{AA}(\theta_A)$ существенно влияют на состояние системы, то необходимо использовать интегральную формулу расчета $F = F(\mu)$, так как уравнения (1) и (2) определяют химический потенциал как $\mu = \partial F / \partial N_{T,V} = k_B T \ln(\beta P_A Q_A / Q_A^0)$. Термодинамические соотношения определяют свободную энергию (отнесенную на ячейку) как обратную процедуру от последней дифференциальной связи:

$$F(\theta, v) = F(\theta_0, v_0) + \int_{F(\theta_0, v_0)}^{F(\theta, v)} dF = F(\theta_0, v_0) + \int_C \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial F}{\partial v} dv \right) = F(\theta_0, v_0) + \int_C \mu(\theta, v) d\theta - P(\theta, v) dv, \tag{4}$$

где C означает незамкнутый контур $C(\theta, v)$ от начальной (θ_0, v_0) до конечной (θ, v) точки криволинейного интеграла. Здесь символом P обозначено P_{GD} – давление из уравнения Гиббса–Дюгема $dP_{GD} = \theta_A d\mu / v$, так как в процессе поиска свободной энергии определенной величиной является только уравнение Гиббса–Дюгема. Это давление определяется интегрированием по тому же контуру как

$$P_{GD}(\theta, v) = P_{GD}(\theta_0, v_0) + \int_{\mu(\theta_0, v_0)}^{\mu(\theta, v)} (\theta_A/v) d\mu. \quad (5)$$

Отметим, что согласно анализу [34], химический потенциал (5) в МРГ относится к конфигурационной части химического потенциала мономерных частиц А в термостате. Путь интегрирования может быть выражен из дифференциального уравнения Гиббса–Дюгема (Г–Д) в следующем виде

$$\frac{dv}{d\theta_A} = \frac{\theta_A(\partial\mu/\partial\theta_A)_v - v(\partial P/\partial\theta_A)_v}{-\theta_A(\partial\mu/\partial v)_{\theta_A} + v(\partial P/\partial v)_{\theta_A}}, \quad (6)$$

что определяет концентрационную зависимость объема ячейки от плотности.

Напомним, что для свободной энергии возможны два способа записи $F = \mu N - PV = U - TS$, которые отвечают использованию разных ансамблей. Эти выражения имеют разные математические выражения, но являются эквивалентными. Точно также для давления имеются эквивалентные формы записи через теорему вириала и через термодинамическое определение $P_{ther} = P_{vir}$ [9, 14]. В целом, давление в системе может быть описано разными математическими выражениями: P_{ther} , P_{G-D} и P_{vir} , так как уравнение Г–Д $dP_{GD} = \theta_A d\mu/v$ следует из полного дифференциала dF наряду с его записью через естественные переменные $dF = -SdT - PdV + \mu dN$. Уравнение Г–Д выражает связь между изменениями давления в системе и химпотенциала. Уравнения КП дают уравнения на молекулярные распределения, которые связаны с химпотенциалом μ . Таким образом, для минимизации энергии Гельмгольца системы $F P_{ther} = -\partial F/\partial V_{T,N}$ так, чтобы удовлетворялось условие механического равновесия системы необходимо привлечения другого независимого определения давления. В работе [34] 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} .

В данной ситуации величина F является неизвестной, поэтому ее производная $P_{ther} = -\partial F/\partial V_{T,N}$ также неизвестна, и не может быть использована для расчета F . Следовательно, в формуле (6) нужно использовать равенство $P_{vir} = P_{G-D}$. Из данного обсуждения также следует, что для определения параметра мягкой решетки вместо уравнения (6) можно непосредственно использовать разные математические выражения из равенств разных определений давления.

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

В работе исследовались концентрационные зависимости термодинамических характеристик (парной ФР, изотермы, давления и свободной энергии) при трех температурах $\tau = T/T_{crit} = 0.65, 1.15$ и 1.65 объемной фазы атомов аргона с энергией парного взаимодействия 238 кал/моль [9] ($\tau = 1.15$ отвечает $\beta\epsilon = 0.317$), трехмерная решетка с числом ближайших соседей $z = 12$. Для мягкой решетки дополнительно анализировалась концентрационная зависимость среднего параметра решетки λ и расстояние между соседними молекулами λ_{AA} .

Сопоставлялись три способа расчета свободной энергии: по формулам КХП, построенным для жесткой решетки, по термодинамическому способу расчета F и при использовании аналитических выражений КХП для молекулярных функций распределений, полученных для мягкой решетки. Сопоставление кривых, полученных по аналитическому выражению КХП и термодинамическому расчету, иллюстрирует отличия между жесткой и мягкой решетками, а сопоставление между двумя вариантами расчета на мягкой решетке иллюстрирует возможность использования аналитических выражений КХП при модификациях МРГ.

Ключевую роль для мягкой решетки играют понятия о величинах λ_{AA} и λ_{VV} . Первая величина отвечает среднему расстоянию между соседними молекулами, вторая величина для вакансий имеет формальный смысл, вытекающий из существования решеточной структуры, и должна определяться через свойства молекул. При нулевой плотности, когда взаимодействиями между молекулами можно пренебречь, величина $\lambda_{VV}(0)$ должна быть доопределена, чтобы она соответствовала концентрационному поведению $\lambda_{AA}(\theta)$. Сама решеточная структура определяется взаимодействиями между реальными молекулами, поэтому величина λ_{VV} не может быть больше λ_{AA} , так как теряется устойчивость решетки.

Единственным естественным размером при малой плотности является расстояние между двумя молекулами А в димере А₂. Поэтому $\lambda_{VV}(0)$ должна быть доопределена, как $\lambda_{VV}(0) = 2^{1/6}\sigma$, где σ – параметр твердой сферы потенциала Леннарда-Джонса $\epsilon_{LD}(r)$. В зависимости от допущений о поведении $\lambda_{VV}(\theta)$ будут меняться модели мягкой решетки. В работе рассмотрены два варианта А) $\lambda_{VV}(\theta) = \text{const} = 2^{1/6}\sigma$, и Б) $\lambda_{VV}(\theta) = \lambda_{AA}(\theta)[1 - \eta\theta]$, где $0 \leq \eta \leq \eta_1$; параметр η характеризует уменьшение расстояния между бивакансиями в плотной фазе (для простоты принята линейная интерполяция). Предельное значение $\eta_1 \sim 0.06$ при $\theta \rightarrow 1$ может быть естественным образом свя-

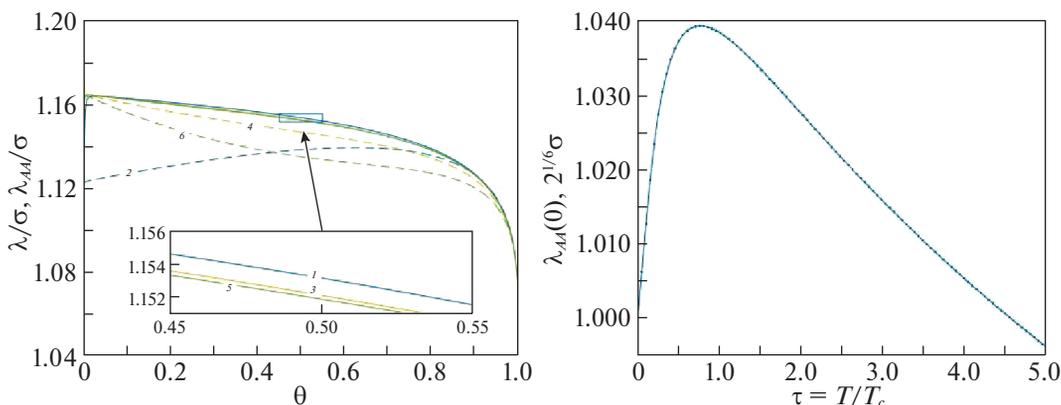


Рис. 1. Концентрационные зависимости (а) связи λ_{AA} (сплошные кривые) между ближайшими молекулами и средним параметром решетки λ (пунктирные кривые) для $\tau = 1.15$. Кривые 1, 3, 5 соответствуют значениям λ_{AA} при: постоянном значении $\lambda_{VV}(\theta) = 2^{1/6}\sigma(l)$; при переменных значениях $\lambda_{VV}(\theta) = \lambda_{AA}(\theta)(1 - \eta\theta)$ для $\eta = 0.02$ и 0.06 (3 и 5). На вставке показаны кривые в увеличенном виде. Средние значения параметра λ на кривых 2, 4, и 6 отвечают соответственно кривым 1, 3, 5. Температурная зависимость (б) нулевых значений $\lambda_{AA}(0)$, ось ординат в единицах λ_{dimer}

зано с dilatометрическими измерениями и/или молекулярными расчетами [35].

На рис. 1 а показаны типовые концентрационные зависимости параметров решетки λ_{AA} и λ (в единицах σ) для $\tau = 1.15$. Кривая 1 воспроизводит типовые кривые старых расчетов в работах [32, 33]. Постоянное значение $\lambda_{VV}(\theta)$ дает кривую для $\lambda_{AA}(\theta)$ без максимума, такой вид кривых был в старых работах при условии сохранения объема ячейки и вариации расстояний между молекулами. Такое поведение кривых связано с высокой чувствительностью решения для величины $\lambda_{AA}(0)$ в области малых плотностей. Кривые 3 и 5 отвечают разным изменениям длин связей бивакансий при переменных длинах связей между молекулами. Средние значения параметра решетки λ очень слабо зависят от модели мягкости.

Предельные значения полученных кривых на рис. 1а отличают от традиционного представления о параметре решетки равном расстоянию между атомами димера при нулевой температуре $\lambda_{dimer} = 2^{1/6}\sigma$. Это факт был отмечен ранее в работах [32, 33], однако не был объяснен. Чтобы понять отличие между λ_{dimer} и $\lambda_{AA}(0)$ были рассмотрены температурные зависимости нулевых значений $\lambda_{AA}(0)$, полученные приравниванием давления по теореме вириала ($\beta P_{vir}V_0 = \theta - z\theta_{AA}r\partial\epsilon_{LD}(r)/\partial r/6$) [33] и давление расширения π в МРГ, равного химическому потенциалу вакансий в КХП [28, 36]: $\beta\pi V_0 = -\ln(\theta_V) - z\ln[\theta_{VV}/\theta_V^2]/2$, (рис. 1б). Кривая имеет максимум в области τ порядка $\tau = 0.8$. Отклонение от максимума приводит к сближению $\lambda_{AA}(0)$ с λ_{dimer} , которое реализуется при нулевой температуре ($T = 0$ К) $\tau = 0$ и $\tau = 4.5$ отвечающего высоким температурам – идеальному газу. Это означает,

что в широкой области температур кинетическая энергия поступательного движения частиц приводит к расширению решеточного параметра МРГ по сравнению с величиной λ_{dimer} , отвечающей минимуму потенциальной энергии димера.

На рис. 2 представлены значения безразмерного давления, отнесенного к единичному объему ячейки, отвечающие разным моделям мягкости решетки: жесткой решетке $\lambda = \text{const}$, мягкой решетке по схеме А и три варианта по схеме Б с $\eta = 0, 0.02$ и 0.06 . Отметим, что давления, рассчитанные по аналитической формуле КХП для жесткой и мягкой решеток, практически совпадают между собой и с величиной давления, рассчитанного по термодинамическому расчету мягкой решетки.

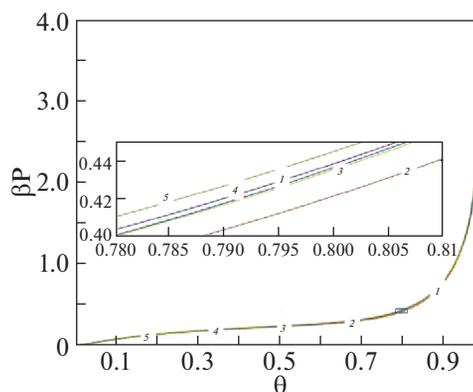


Рис. 2. Безразмерное давление для разных моделей мягкости при $\tau = 1.15$: 1 – жесткая решетка, 2 – схема расчета А, 3 – 5 – схема расчета Б при $\eta = 0, 0.02$ и 0.06 соответственно. На вставке демонстрируется ход кривых в более крупном масштабе.

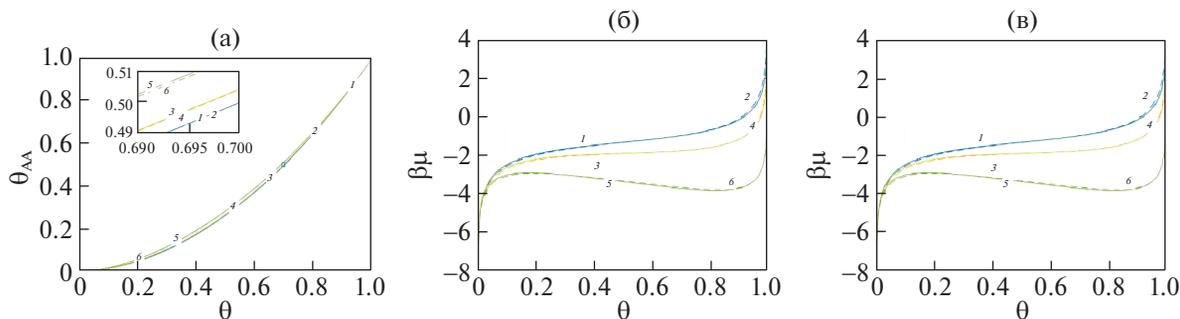


Рис. 3. Концентрационные зависимости парной ФР (а), изотермы (б) и свободной энергии (в) для трех температур: $\tau = 0.65$ (5, 6), 1.15 (3, 4), 1.65 (1, 2) для жесткой (1, 3, 5) и мягкой (2, 4, 6 – пунктир) решеток.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ С МЯГКОЙ РЕШЕТКОЙ

Рассчитанные концентрационные зависимости парных ФР, изотерм и свободной энергии при трех температурах $\tau = 0.65, 1.15, 1.65$, показаны на рис. 3. Все кривые относятся к двум вариантам расчетов для жесткой (1, 3, 5) и мягкой (2, 4, 6) решеток – в данном масштабе они практически совпадают за исключением свободной энергии (рис. 3в) при больших плотностях. Модели мягкости практически не влияют на поведение кривых для парных ФР (рис. 3а) и изотерм (рис. 3б).

Температура $\tau = 1.65$ относится к далекой сверхкритической области, в которой слабо проявляются межмолекулярные взаимодействия, $\tau = 1.15$ немного превышает критическую температуру, и $\tau = 0.65$ относится к нижней части области подкритических температур. Указанные тенденции влияния модели мягкости реализуются в широкой области парожидкостных систем для парных ФР и изотерм.

Для свободной энергии более детальный анализ представлен на рис. 4 – даны разности значений свободных энергий $\Delta F = F_{ther} - F_{QCA}$, рассчитанных по формулам КХП на жесткой (пунктирные линии) и мягкой (сплошные линии) решетках относительно расчета по термодинамическому определению величины F . Поле 4а отвечает $\tau = 1.15$, а поля 4б и 4в отвечают соответственно полям $\tau = 0.65$ (подкритическая температура) и $\tau = 1.65$ (сверхкритическая температура). Эти кривые наглядно демонстрируют температурные зависимости изменения отличий для разных способов расчета свободной энергии.

На рис. 4а показаны разности свободных энергий относящиеся к разным моделям мягкости решетки: кривые соответствуют схеме А (кривые 1 и 2) и трех значениям для схемы Б $\eta = 0$ (кривые 3 и 4), 0.02 (кривые 5 и 6) и 0.06 (кривые 7 и 8). Сплошные кривые 1, 3, 5, 7 отвечают аналитической форме КХП для мягкой решетки, а пунктир-

ные кривые 2, 4, 6, 8 отвечают жесткой решетке. На полях б и в приведены расчеты разности свободных энергий при $\eta = 0.04$ (сплошные кривые 1 для мягкой и пунктирные кривые 2 для жесткой решетки).

Сопоставление масштаба осей ординат для трех полей рис. 4 по сравнению с рис. 3в показывает, что отличия достигают примерно одного–двух порядков. То есть в целом, анализ влияния модификации модели МРГ за счет учета мягкости решеточной структуры показывает, что за исключением области высоких плотностей, аналитические формулы КХП дают приемлемые значения различий величин свободной энергии по сравнению с величинами, получаемыми на основе термодинамических соотношений, в широком диапазоне температур.

УЧЕТ ИСКЛЮЧЕННОГО ОБЪЕМА И КОЛЕБАНИЙ НА ЖЕСТКОЙ РЕШЕТКЕ

В качестве второй модификации МРГ рассмотрен учет внутренних степеней свободы молекул на жесткой решетке. Эти модели описываются уравнениями [19, 30, 31]. В КХП все вклады соседей k равновероятны, это упрощает уравнения [30] на молекулярные ФР в КХП, определяющие химический потенциал. Уравнение на унарные ФР

$$\beta P_A / Q_A^0 = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} \sum_{k=0}^z C_z^k \frac{\Lambda_A(k) E_A(k)}{Q_A(k)}, \quad (7)$$

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

и уравнения на парные ФР

$$\theta_{BA} = \theta_{AA} \exp(-\beta \epsilon_{AA}) \times \sum_{k=0}^{z-1} C_{z-1}^k \frac{Q_A^0 \Lambda_A(k+1) E_A(k+1)}{\beta P_A Q_A(k+1)}, \quad (8)$$

где P_A – парциальное давление молекул A в термостате, Q_A^0 – статсумма частиц A в идеальном газе

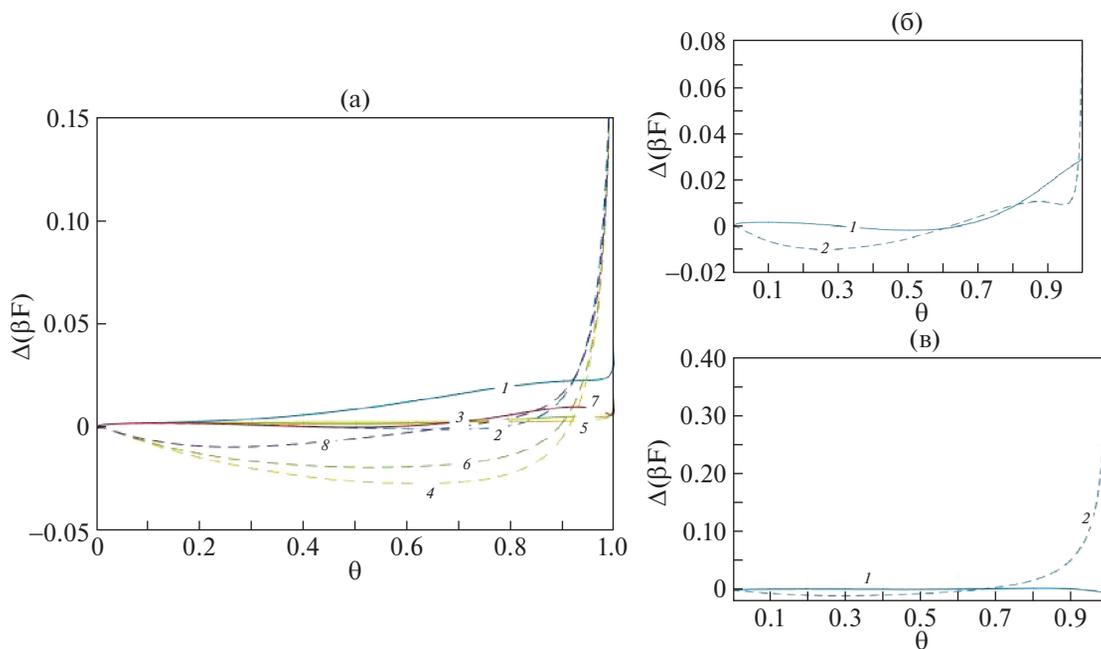


Рис. 4. Разности значений свободных энергий, рассчитанных по формулам КХП на жесткой (пунктирные линии) и мягкой (сплошные линии) решетках относительно расчета по термодинамическому определению величины F для трех температур: $\tau = 1.15$ (а), 0.65 (б), 1.65 (в). Пояснения в тексте.

термостата. Сомножители $E_{Aj}(k) = \exp(-\beta \epsilon_{Aj})$ отражают присутствие соседей j в конфигурационном интеграле, в поле которых реализуются внутренние движения центральной частицы А; ϵ_{Aj} отражает парный потенциал взаимодействия центральной частицы А для кластера (k) со своими соседями j . Как и выше, энергии взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю $\epsilon_{iV} = \epsilon_{VV} = 0$. Символ (k) означает, что в первой к.с. сфере центральной частицы А находится ровно k частиц А, вес конфигурации равен коэффициенту C_z^k , где $C_z^k = z! / (k!(z - k)!)$ – число сочетаний из z по k . Функция $\Lambda_A(k)$ представляет собой условную кластерную функцию распределения порядка $(1 + z)$: $\Lambda_A(k) = \theta_A(k) / \theta_A$, в КХП имеем $\theta_A(k) = \theta_A [t_{AA}]^k [t_{AV}]^{z-k}$ [10], где $t_{ij} = \theta_{ij} / \theta_i$, θ_{ij} – вероятность нахождения на соседних узлах двух частиц i и j ; условия нормировки на унарные и парные ФР имеют вид $\sum_{j=1}^s \theta_{ij} = \theta_i$ и $\theta_A + \theta_V = 1$.

Для частиц А выделены поступательное и колебательные движения: $Q_A(k) = Q_A^{tr}(k) Q_A^{vib}(k)$. Статистические суммы отдельных вкладов зависят от средних значений чисел степеней свободы $b_A^{type}(k)$ для каждого из типов движения (индекс *type* указывает на тип движения) так, что $b_A^{tr}(k) + b_A^{vib}(k) = 3$ (здесь опущены вращения ассоциата – центральной частицы и ее k соседей) [31]. Исключенный

объем за счет блокировки соседними частицами определен в работах [20, 30, 31]. В данной работе в $Q_A^{tr}(k)$ использовался прямой расчет объема ячейки, блокированной соседями, по методу разбиения объема на микроячейки как в работе по континуальному описанию распределения молекул в ячейке (см. работу авторов в этом журнале за 2020 год). Колебательные движения в $Q_A^{vib}(k)$ определены в работах [20, 31]. Оба вида движения, входящих в статсумму $Q_A(k)$, влияют на локальную изотерму (7) и на все другие равновесные характеристики при любых плотностях.

Выражение для свободной энергии в данной модели записывается в виде

$$F = \sum_{i=A}^V \theta_i (v_i(ef) + kT \ln \theta_i) + \frac{kTz}{2} \sum_{j=A}^V [\theta_{ij} \ln \hat{\theta}_{ij} - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)], \tag{9}$$

где $v_i(ef) = \sum_k v_i(k) C_z^k \Lambda_i(k)$, $v_i(k) = -k_B T \ln(Q_i(k))$ – эффективный кинетический вклад частицы i в свободную энергию. Для вакансии вклад $v_V(k)$ равен нулю. Формула (9) отражает внутренние движения молекул в ячейках при сохранении парного потенциала взаимодействия между молекулами.

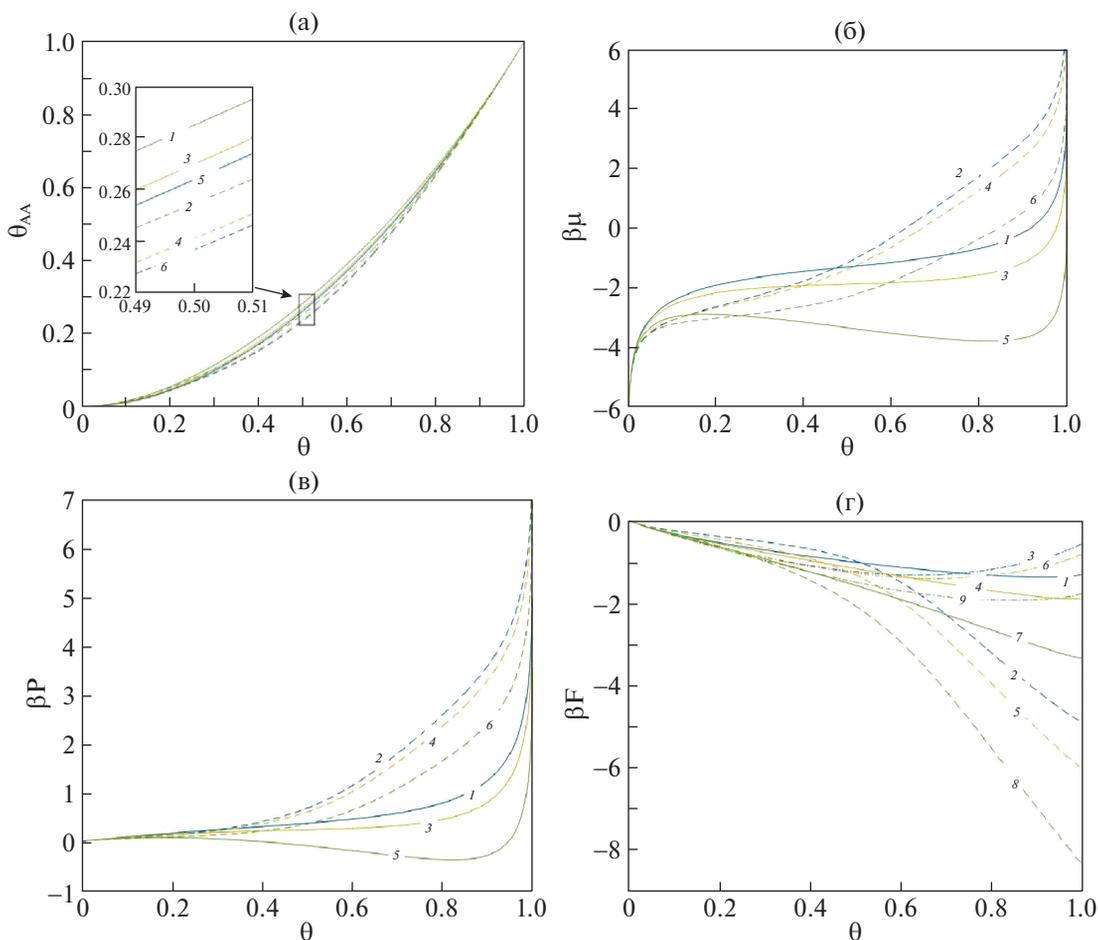


Рис. 5. Концентрационные зависимости флюида с учетом влияния исключенного объема и колебаний на жесткой решетке для трех температур $\tau = 0.65, 1.15, 1.65$ для парных ФР (а), изотерм (б), давления (в) и свободной энергии (г). Пояснения в тексте.

Как и выше ($d = 3, z = 12$), рассмотрены термодинамические характеристики: парные ФР (рис. 5а), изотермы (рис. 5б), давления (рис. 5в) и свободные энергии системы (поле 5г) при зафиксированных соотношениях вкладов $Q_A^{tr}(k)$ и $Q_A^{vib}(k)$ и тех же трех температурах $\tau = 0.65, 1.15, 1.65$. Для сравнения на всех полях приводятся характеристики, отвечающие рассмотренному выше случаю учета только трансляционного движения без учета исключенного объема и колебаний. Сплошные линии (1, 3, 5) отвечают расчетам без учета исключенного объема и колебаний, а пунктирные линии (2, 4, 6) – с учетом учета исключенного объема и колебаний при $\tau = 0.65$ (5, 6), 1.15 (3, 4), 1.65 (1, 2).

Для свободной энергии дополнительно сопоставлены кривые (номера 1, 4, 7 на поле 5г) для аналитического выражения в КХП и для расчета F по термодинамическому определению (4), (5) (на жесткой решетке формула (6) не используется). Кривые 2, 5, 8 отвечают расчету по формуле (9), а

кривые 3, 6, 9 отвечают расчету по термодинамическому способу (4) и (5).

В рассматриваемой модели флюида концентрационные зависимости парных ФР относительно слабо меняются с температурой – их значения для моделей с учетом только трансляций и с полным учетом внутренних движений достаточно близки друг к другу.

Для кривых изотерм (поле б) учет внутренних движений (исключенного объема и колебаний) достаточно сильно влияет на ход кривых. Этот факт хорошо известен [20]. Так кривая 5 из немонотонной, характерной для двухфазной системы, становится монотонной. Соответственно смещают к более высоким значениям химпотенциала кривые для двух других температур $\tau = 1.15$ и 1.65. Аналогичное поведение демонстрируют и кривые для давления на поле (в).

Кривые для свободной энергии в случае одного трансляционного движения (1, 4, 7) без учета исключенного объема и колебаний совпадают с

вариантом для жесткой решетки, рассмотренным выше вместе с мягкой решеткой, как в случае использования аналитического выражения КХП и термодинамического способа расчета. При наличии учета внутренних движений с моделями исключенного объема и колебаний кривые (2 и 3), (5 и 6), (8 и 9) для разных температур резко отличаются друг от друга. Это демонстрирует, что различие между разными способами расчета свободной энергии при одинаковых молекулярных распределениях может сильно влиять на значения свободной энергии.

В определенном смысле данный пример является показательным — он дает завышенные значения отличий между двумя способами расчетов F , так как для учета колебаний требуется учет мягкости решетки. В отсутствие мягкости решетки, получаемые частоты могут сильно отличаться от частот системы, находящейся в равновесии, в силу искусственного априорного задания величины параметра жесткой решетки, вместо требуемого по теории условия равновесного ее состояния. Этот пример с существенным отличием между двумя способами расчета свободной энергии показательен также тем, что демонстрирует суть проблемы нахождения F только на основании молекулярных ФР без контроля за состоянием строго равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решеточная структура МРГ позволяет использовать оба метода (статсумм и КФ), что использованы в данной работе для анализа методов расчета свободной энергии на основе метода КФ для МРГ в версии КП и через термодинамическое определение F . Это позволило рассмотреть указанную проблему в более широкой постановке вопроса, чем в работе [15].

Оба типа моделей указывают на возможность неоднозначности расчета F при использовании молекулярных ФР в аналитических формулах КХП — они не являются полностью эквивалентными с расчетом через термодинамическое определение F .

Получено, что в обе модификации модели флюида приводят к отличиям между двумя указанными способами расчета свободной энергии, которые увеличиваются по мере увеличения плотности системы. Это различие наглядно проявляется при высоких значениях плотности, а также на концентрационной зависимости давления. При малых вкладах модификаций моделей аналитическое выражение для КХП дает приемлемую оценку значений F . Расчет для модели с исключенным объемом и колебаниями на жесткой решетке показал сильное отличие аналитики КХП и интегрального способа расчета из-за не-

ного влияния неравновесности (т.е. важным является физическая корректность модели). Необходимость использования термодинамического определения величины свободной энергии $F = F(\mu)$ распространяется на совместное использование модификаций по учету мягкости решетки и внутренних движений молекул.

Знание F и точное его определение требуется не только для описания экспериментальных данных, но и для прогнозов, а также для расчета поверхностного натяжения двухфазных систем как избыточной величины F . Поэтому рассмотренный вопрос является общим для статистической термодинамики при использовании любых молекулярных моделей. Проблема анализа учета модификаций МРГ показала ограниченность использования аналитических выражений КХП, и необходимость контроля за их применением при расчетах величин F . Здесь анализ выполнен для связи между F и μ . Аналогичным образом можно анализировать связи F и внутренней энергии U (т.е. между первичными и вторичными ТФ по связи с молекулярными ФР). Полученный вывод в полной мере относится и к теории ИУ жидкого состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
3. Путилов К.А. Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
4. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. Химия. 1970. 140 с.
5. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: изд-во МГУ, 1987. 192 с.
6. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: изд-во иностр. лит., 1949. (Fowler R.H., Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics, London, 1939)
7. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия, М.: изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с.
8. 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.
9. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
10. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
11. Ursell H.D. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.

12. *Майер Дж., Генперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980.
13. *Хир К.* Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с.
14. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
15. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
16. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979.
17. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
18. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
19. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
20. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
21. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Физика металлов и металловед. 1967. Т. 23. С. 193, 999.
22. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Там же. 1968. Т. 26. № 4. С. 589.
23. *Федянин В.К.* Метод корреляционных функций в модели Изинга. Тарту: Тарт. универ. 1971. 71 с.
24. *Федянин В.К.* // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
25. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
26. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
27. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. P. 1–236.
28. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
29. *Кузьмин В.Л.* // Теор. и математ. физика. 1976. Т. 28. С. 389.
30. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
31. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
32. *Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 37. № 3. P. 631.
33. *Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3020.
34. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2006. Т. 2006, Т. 80. № 10. С. 1753.
35. *Смирнов А.А.* Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 368 с.
36. *Смирнова Н.А.* Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987. 336 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБЕНЗОАТА
ТРИФЕНИЛВИСМУТА $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
С СУРЬМАСОДЕРЖАЩИМ АНАЛОГОМ

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

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

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

*e-mail: markin@chem.unn.ru; markin79@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 16.04.2021 г.

Принята к публикации 16.04.2021 г.

Впервые методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости дибензоата трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ в области температур 6–480 К. Выявлено, что изученное соединение плавится с разложением. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции кристаллического $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T) - H^0(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 417 К. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной ($T < 50$ К) теплоемкости изученного соединения и установлена цепочечно-плоскостная топология его структуры. По полученным экспериментальным данным рассчитана стандартная энтропия образования $\Delta_f S^0$ вещества в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К. Проведено сравнение термодинамических свойств дибензоата трифенилвисмута и дибензоата трифенилсурьмы, термодинамических характеристик выявленных плавлений соединений.

Ключевые слова: теплоемкость, адиабатический вакуумный калориметр, дибензоат трифенилвисмута, дибензоат трифенилсурьмы, фрактальная размерность, топологическая структура

DOI: 10.31857/S0044453721110145

Металлоорганические соединения находят широкое применение в различных областях практической деятельности и науки. В частности, висмуторганические соединения исследуются в связи с возможностью их потенциального использования в качестве лекарственных, биологически активных препаратов, обладающих меньшей токсичностью в сравнении с комплексами тяжелых металлов [1–3]. Некоторые органические соединения висмута используются в качестве катализаторов и реагентов в органическом синтезе [4, 5]. Синтез новых комплексов этого металла и изучение их физико-химических свойств являются важной и актуальной задачей [6, 7].

К настоящему времени исследованы температурные зависимости теплоемкостей ряда органических производных висмута (V) Ph_3BiX_2 , где X – органический заместитель, в широком интервале температур [8, 9]. В литературе отсутствуют тер-

модинамические данные для дибензоата трифенилвисмута. В результате, целями данного исследования являются изучение температурной зависимости теплоемкости дибензоата трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ в области 6–480 К, выявление в указанной области температур возможных фазовых переходов и определение их стандартных термодинамических характеристик, мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости (определение фрактальной размерности D в функции теплоемкости с целью установления типа топологии структуры), расчет стандартных термодинамических функций $C_p^0(T)$, $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T) - H^0(0)$ для соединения в области от $T \rightarrow 0$ до 417 К, а также расчет стандартной энтропии образования вещества $\Delta_f S^0$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К.

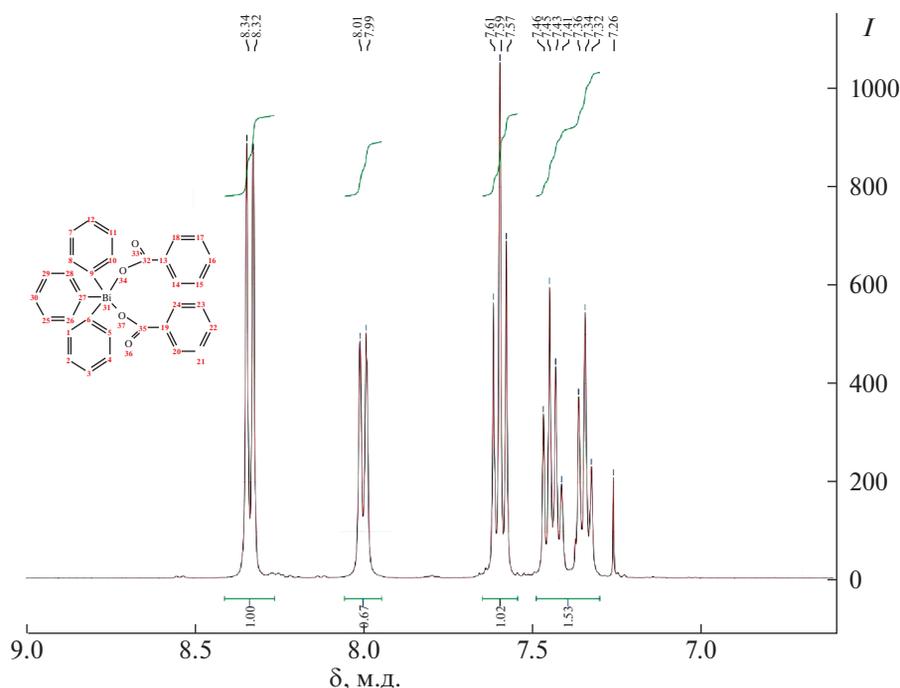


Рис. 1. Спектр ^1H -ЯМР дибензоата трифенилвисмута.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучаемый образец дибензоата трифенилвисмута был синтезирован на кафедре органической химии Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород).

Образец дибензоата трифенилвисмута был получен по реакции, протекающей в диэтиловом эфире с участием трифенилвисмута (1.76 г), бензойной кислоты (1.96 г) и пероксида водорода в темноте при комнатной температуре в течение 24 ч [10]. Выпавшие кристаллы дибензоата трифенилвисмута отделяли фильтрованием, промыли 20 мл гексана. Выход целевого продукта реакции составил 97%.

Структура дибензоата трифенилвисмута была охарактеризована методами ИК и ЯМР (^1H) спектроскопии. ИК-спектр (ν , см^{-1}) был записан на приборе "UR-20" в таблетках KBr в диапазоне 4000–400 см^{-1} : 1610 (C=O), 1565, 1180, 1075, 1030, 1020, 990, 850, 680.

Спектр ^1H -ЯМР снимали в дейтерохлороформе на ЯМР-спектрометре "AgilentDD2 400" (рис. 1). Для расшифровки и моделирования спектров использовали программу MestReNova 9.0.2 (демонстрационная версия). В спектре ^1H ЯМР наблюдались сигналы: 8.33 м.д. (d , $J = 7.4$ Гц, 6H), соответствующий *орто*-атомам водорода Ph_3Bi фрагмента; 8.00 м.д. (d , $J = 7.4$ Гц, 4H), соответствующий *орто*-атомам водорода PhCOO фрагмента; 7.59 м.д. (t , $J = 7.9$ Гц, 6H), соответствующий

мета-атомам водорода Ph_3Bi фрагмента; 7.32–7.46 м.д. (m , 9H), соответствующий *пара*-атомам водорода Ph_3Bi фрагмента и *мета*, *пара*-атомам водорода PhCOO фрагмента. Положение пиков фенильных протонов Ph_3Bi фрагмента близки значениям для *пара*-метоксициннамата трифенилвисмута.

Согласно данным термогравиметрического анализа, проведенного нами с помощью термомикровесов TG 209 F1, Netzsch Geratebau, Германия, образец дибензоата трифенилвисмута термически устойчив вплоть до $T \sim 417$ К (рис. 2).

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости $C_p^0 = f(T)$ $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ в области 6–307 К использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 (АВК), сконструированный и изготовленный в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской области). В качестве хладагентов применяли жидкие гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 40 кПа при комнатной температуре сухим гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [11, 12]. Калориметрическая ампула – тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5×10^{-6} м³. Температуру измеряли железородиевым термометром сопротивления ($R \cong 100$ Ом), прокалиброванным в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и адиабатической

оболочкой контролировали четырехспайной медь-железо-хромелевой термопарой. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p^0 эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-3, а также температур и энтальпий плавления *n*-гептана. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать C_p^0 веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в области 40–307 К; измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.01 К в соответствии с МТШ-90.

Для измерения теплоемкости образца $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ в области 304–480 К использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (ДСК) производства фирмы Netzsch Gerätebau, Германия. Конструкция калориметра DSC 204 F1 и методика работы описаны в работах [13, 14]. Поверку надежности работы калориметра осуществляли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления *n*-гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры фазовых превращений с погрешностью ± 0.5 К, энтальпий переходов – $\pm 1\%$. Теплоемкость определяли методом отношений (“Ratio method”). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p^0 по данным ДСК-измерений подробно описана в [13] и Netzsch Software Proteus. Индивидуальные значения C_p^0 при разных температурах определялись согласно уравнению:

$$C_p^0 = \frac{m_{std} DSC_s(T) - DSC_{bl}(T)}{m_s DSC_{std}(T) - DSC_{bl}(T)} C_{p, std}^0 / \text{осн. кг} \quad (1)$$

где C_p^0 – удельная теплоемкость образца при температуре T , $C_{p, std}^0$ – удельная теплоемкость стандарта (корунда) при температуре T , m_{std} – масса стандарта, m_s – масса исследованного образца, DSC_s – величина ДСК-сигнала при температуре T из кривой образца (мкВ), DSC_{std} – величина ДСК-сигнала при температуре T из кривой стандарта (мкВ), DSC_{bl} – величина ДСК-сигнала при температуре T из базовой линии (мкВ).

Для расчета теплоемкости были проведены три различных измерения: базовой линии, стандарта (корунда) и исследуемого образца. В этих измерениях сохранялись идентичные следующие параметры: поток аргона, скорость потока аргона, начальная температура, скорость нагрева и скорость сканирования, масса тигля и крышки, положение тигля на сенсоре. При измерении теп-

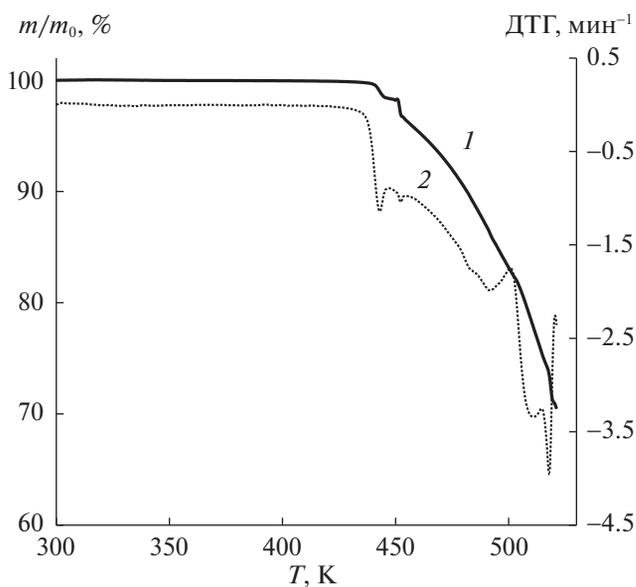


Рис. 2. ТГ-кривая (1) и ДТГ-кривая (2) дибензоата трифенилвисмута.

лоемкости образец выдерживался при постоянной температуре в течение 30 минут в токе аргона; после чего проводилось нагревание с постоянной скоростью (5 К/мин) до 480 К; измерения завершались последующим охлаждением системы до комнатной температуры. Измерения базовой линии и стандарта проводились в том же режиме.

Отметим, что погрешность определения C_p^0 указанным методом была $\pm 2\%$. Измерения теплотических характеристик проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 5 К/мин в атмосфере аргона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Теплоемкость $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ изучена в температурном интервале 6–307 К (табл. 1) методами АВК и в интервале 304–480 К – методами ДСК. Сглаживание экспериментальных точек C_p^0 проводили в виде степенных и полупологарифмических полиномов, соответствующие коэффициенты рассчитывались методом наименьших квадратов с помощью специальных программ.

Относительное отклонение экспериментальных значений C_p^0 от усредненной кривой $C_p^0 = f(T)$ не превышало $\pm 2.0\%$ в интервале 6–20 К, $\pm 0.5\%$ – в интервале 20–50 К, $\pm 0.2\%$ – в области 50–307 К в области АВК и $\pm 2.0\%$ – в интервале от 304 до 480 К в области ДСК в температурных интервалах, где отсутствуют какие-либо превращения изучаемого соединения. Молярная масса исследуемого

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(Кмоль)) дибензоата трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ ($M = 682.48$ г/моль)

T, K	C_p^0										
Серия 1		36.01	96.65	134.39	317.0	29.07	72.71	127.23	303.7	241.74	497.6
6.54	5.19	39.53	107.4	137.98	323.0	32.52	84.94	130.81	310.2	245.50	505.3
6.87	5.58	43.07	118.3	141.57	328.6	249.27	510.8	325.7	665	403.5	782
7.27	6.05	46.64	128.2	145.23	335.2	253.02	516.3	328.5	672	406.5	785
7.65	6.58	50.23	138.2	148.83	341.1	256.78	524.2	330.5	676	409.5	787
8.03	7.15	53.82	148.0	152.45	345.8	260.55	532.4	332.5	679	412.5	790
8.41	7.78	57.44	158.7	156.06	352.0	264.49	540.1	335.2	684	415.5	791
8.80	8.44	61.14	168.5	159.70	357.5	268.24	546.3	337.5	686	418.5	591
9.20	9.13	64.80	177.7	163.33	363.3	271.97	553.8	339.5	690	421.5	-1149
9.60	9.85	68.33	186.1	166.97	369.2	275.70	562.0	342.5	693	424.5	-27640
10.02	10.7	71.98	194.6	170.61	375.3	279.41	570.0	345.5	696	427.5	-1069
10.43	11.6	75.63	203.3	174.27	381.4	283.12	577.5	348.5	700	430.5	756
10.86	12.7	79.28	211.5	177.93	387.4	286.81	584.2	351.5	704	433.5	829
11.31	13.8	82.94	219.7	181.59	393.5	290.50	592.9	354.5	709	436.5	885
11.76	15.0	85.00	225.0	185.26	400.2	294.17	599.9	357.5	715	439.5	926
12.39	16.7	87.56	229.0	188.94	405.9	297.82	607.7	360.5	718	442.5	961
13.15	18.9	Серия 2		192.64	412.8	301.45	615.9	363.5	724	445.5	1032
13.98	21.6	85.04	226.0	196.34	419.1	305.07	623.0	366.5	728	448.5	1136
14.70	23.9	87.77	230.0	200.05	425.4	307.30	628.7	369.5	734	451.7	1196
15.41	26.40	91.73	238.8	203.99	432.1	Серия 3*		372.5	739	454.3	1133
16.12	28.92	95.27	245.3	207.77	438.8	304.5	621	375.5	743	457.5	1060
16.82	31.24	98.80	252.1	211.54	445.3	307.5	629	378.5	746	460.5	1076
17.51	33.74	102.34	258.8	215.33	452.2	309.5	632	381.5	751	463.5	1091
18.20	35.96	105.88	265.2	219.11	458.7	312.2	636	384.5	755	466.5	1107
18.88	38.32	109.42	271.9	222.89	464.4	314.5	643	388.5	763	469.5	1127
19.56	40.52	112.97	278.4	226.67	471.4	316.5	648	391.5	767	472.5	1144
20.24	42.81	116.53	285.2	230.44	477.1	319.3	653	394.5	771	475.5	1165
22.30	49.76	120.09	291.4	234.21	483.2	321.5	657	397.5	774	478.5	1190
25.65	61.00	123.65	297.3	237.98	489.4	323.5	660	400.5	777	480.5	1206

* – Приведено каждое третье значение.

объекта была рассчитана по таблице атомных весов ИЮПАК [15].

На рис. 3 приведены экспериментальные точки C_p^0 и усредняющие кривые $C_p^0 = f(T)$ дибензоата трифенилвисмута во всем изученном диапазоне температур. Видно, что теплоемкость соединения плавно увеличивается с ростом температуры в интервале, где отсутствуют какие-либо фазовые превращения (участок АВ). Затем, начиная с $T \sim 417$ К, теплоемкость вещества резко уменьшается с увеличением температуры (участок ВС), что обусловлено началом плавления кристаллов $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ и сопровождающимся разложением, что было подтверждено результатами незави-

симого ТГ-анализа. В связи с этим, получить значения теплоемкости дибензоата трифенилвисмута в жидком состоянии и оценить термодинамические характеристики плавления не представлялось возможным. Температура плавления $T_{\text{fus}}^0 = 417.5 \pm 0.5$ К была оценена по температуре начала перехода согласно стандартной методике Netzsch Software Proteus.

В литературе представлены сведения о термодинамических свойствах некоторых висмута- и сурьмаорганических соединений (табл. 2). В настоящей работе был проведен сравнительный анализ термодинамических характеристик плавления дибензоата трифенилвисмута и дибензоата трифенилсурьмы, изученного ранее [16]. Стоит

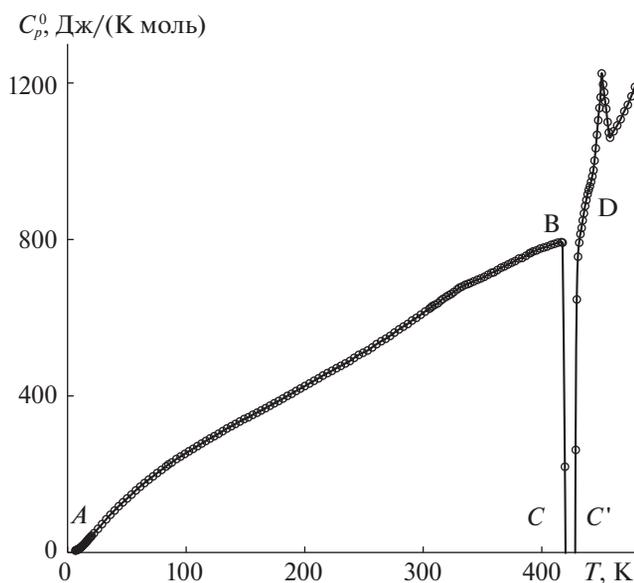


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости дибензоата трифенилвисмута.

отметить, что дибензоат трифенилсурьмы плавится без разложения, стабилизируется в жидком состоянии, и затем при охлаждении переходит в стеклообразное состояние.

При сравнении температурных зависимостей теплоемкости дибензоата трифенилвисмута и дибензоата трифенилсурьмы было выявлено, что C_p^0 изученных веществ равны в пределах экспериментальной ошибки определения величины в интервале от 6 до 335 К (рис. 4). Данная закономерность определяется схожим строением, взаимным расположением лигандов при атоме металла и топологической структурой соединений. Влияние природы центральных атомов металлов не сказывается на температурной зависимости теплоемкости в данном интервале. Затем, наблюдается различие в проявлении плавления, которое, в свою очередь, может быть обусловлено особенностями электронного строения атомов висмута и сурьмы. Аналогичное сходство характера тем-

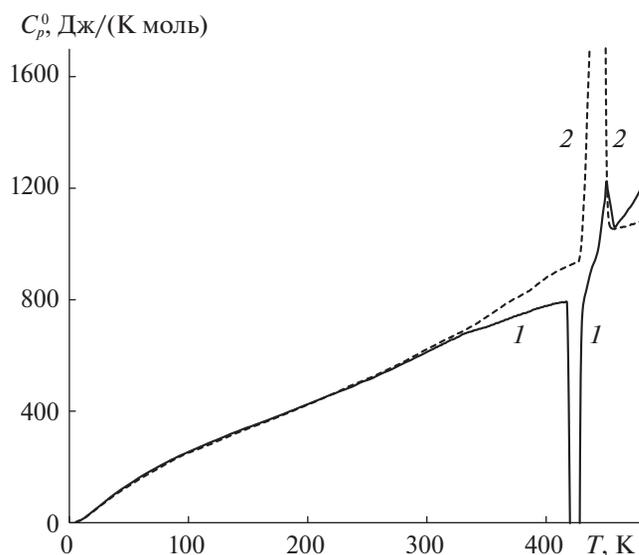


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкостей дибензоата трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ (1) и дибензоата трифенилсурьмы $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ (2).

пературной зависимости теплоемкости было обнаружено ранее на примере диметакрилата трифенилвисмута и диметакрилата трифенилсурьмы, дикротоната трифенилвисмута и дикротоната трифенилсурьмы в работах [8, 9, 17].

По экспериментальным данным о низкотемпературной теплоемкости представлялось интересным получить для изученного вещества значение фрактальной размерности D [18, 19]. Фрактальная размерность D – показатель степени при температуре в основном уравнении фрактальной модели обработки низкотемпературной теплоемкости. Значения D позволяют делать некие заключения о типе топологии структуры твердых тел, и их можно получить из графика $\ln C_v$ от $\ln T$. В частности, это следует из уравнения:

$$C_v = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\max})^D, \quad (2)$$

здесь k – постоянная Больцмана, N – число атомов в молекуле, $\gamma(D+1)$ – гамма-функция, $\xi(D+1)$ – ξ -функция Римана, θ_{\max} – характери-

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики плавления висмуторганических и сурьмаорганических соединений

Вещество	$T_{\text{fus}}^0 \pm 0.5, \text{ K}$	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ, \text{ кДж/моль}$	$\Delta_{\text{fus}}S^\circ, \text{ Дж/(K моль)}$
$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$	417.5	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ [16]	447.5	34.5 ± 0.6	77.2 ± 1.2
$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHMe})_2$ [8]	402.2	–	–
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHMe})_2$ [8]	420.3	–	–
$\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2)_2$ [9]		протекает полимеризация	
$\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{CMe}=\text{CH}_2)_2$ [17]	418.7	–	–

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции дибензоата трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ в кристаллическом состоянии ($M = 682.48$ г/моль)

T, K	$C_p^0(T),$ Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж/моль	$S^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)],$ кДж/моль
5	2.43	0.00310	0.838	0.00110
10	10.7	0.0355	5.00	0.0146
15	25.02	0.1222	11.83	0.0553
20	42.01	0.2899	21.37	0.1376
30	76.23	0.8805	44.84	0.4648
40	108.7	1.808	71.31	1.044
50	138.2	3.045	98.79	1.894
60	165.1	4.563	126.4	3.021
70	190.1	6.340	153.7	4.422
80	213.5	8.360	180.7	6.094
90	235.0	10.60	207.1	8.033
100	256.0	13.06	233.0	10.23
120	291.4	18.52	282.6	15.39
140	325.9	24.70	330.2	21.52
160	358.1	31.54	375.8	28.59
180	391.2	39.03	419.9	36.55
200	425.3	47.20	462.9	45.37
220	459.6	56.04	505.0	55.05
240	494.3	65.58	546.5	65.57
260	531.7	75.80	587.4	76.91
270	551.0	81.22	607.8	82.88
273.15	556.8	82.96	614.2	84.81
280	569.8	86.82	628.2	89.06
290	590.4	92.62	648.5	95.45
298.15	608.2	97.50	665.1	100.8
300	612.3	98.63	668.9	102.0
320	655	111	709	115
340	690	124	750	130
360	718	138	790	145
380	749	153	830	162
400	776	168	869	179
417.5	753	182	902	194

стическая температура. Для конкретного твердого тела $D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(1/\theta_{\max})^D = A$ – постоянная величина. Тогда уравнение (2) можно записать как:

$$\ln C_v = \ln A + D \ln T. \quad (3)$$

Экспериментальные значения C_p^0 без заметной погрешности для $T < 50$ К можно принять равными C_v . Тогда, используя соответствующие экспериментальные данные о теплоемкости для интервала 20–50 К и уравнение (3), можно получить

значение D . Оказалось, что для дибензоата трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ фрактальная размерность равна 1.5, характеристическая температура $\theta_{\max} = 231.8$ К. Эти значения определены с погрешностью $\pm 0.4\%$. Полученное нами значение D указывает на слоисто-цепочечную топологию структуры $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2$ [20, 21].

Стандартные термодинамические функции. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции дибензоата трифенилвисмута (табл. 3).

Теплоемкость от 6 К до 0 К определяли по предельному закону кубов Дебая:

$$C_p^0 = nD(\theta_D/T),$$

здесь D – функция теплоемкости Дебая, $n = 6$ – число степеней свободы, $\theta_D = 45.6$ К – характеристическая температура Дебая. С этими параметрами уравнение описывает экспериментальные значения теплоемкости C_p^0 в области от 6 до 12 К с ошибкой $\pm 1.5\%$. При расчете функций принимали, что уравнение воспроизводит значения C_p^0 при $T < 6$ К с той же погрешностью.

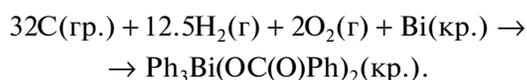
Методика расчета энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T)$ и функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$, подробно описана, например, в работах [22, 23].

По полученным экспериментальным данным (табл. 3) и данным работ [24, 25] была рассчитана стандартная энтропия образования дибензоата трифенилвисмута при $T = 298.15$ К в кристаллическом состоянии:

$$\Delta_f S^\circ(298.15, \text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OC}(\text{O})\text{Ph})_2, \text{кр.}) = -1614 \pm 8 \text{ Дж}/(\text{К моль}).$$

Большое отрицательное значение энтропии образования для изученного соединения вызвано, по-видимому, тем, что в результате реакции связывается большое количество газообразного водорода, и, как следствие, при этом уменьшается число степеней свободы рассматриваемой системы.

Полученное значение стандартной энтропии образования дибензоата трифенилвисмута соответствует уравнению:



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-01090 А) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 0729-2020-0053).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ollevier T.* Bismuth-Mediated Organic Reactions; Springer Verlag: Berlin. 2012.
2. *Gielen M., Tiekink E.R.T.* (Eds.), *Metallotherapeutic Drug and Metal-based Diagnostic Agents*, Wiley, 2005.
3. *Suzuki H., Komatsu N., Ogawa T. et al.* // *Organobismuth Chemistry*; Elsevier Science: Amsterdam. 2001.
4. *Moiseev D.V., Malysheva Yu.B., Shavyrin A.S. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. P. 3652–3663.
5. *Malysheva Yu.B., Gushchin A.V., Mei Y. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 2008. P. 379–383.
6. *Kensuke N., Akiko N., Yoshiki C.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. P. 1372–1376.
7. *Carraher Ch.E., Sheats J.E., Pittman Ch.U.* *Organometallic polymers.* New York: Academic Press. 1978.
8. *Letyanina I.A., Markin A.V., Smirnova N.N. et al.* // *J. Therm Anal Calorim.* 2016. V. 125. P. 339–349.
9. *Letyanina I.A., Markin A.V., Gushchin A.V. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2016. V. 61. P. 2321–2329.
10. *Andreev P.V., Somov N.V., Gushchin A.V. et al.* // *Acta Crystallographica Section E.* 2013. E69, m167. P. 12.
11. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. P. 623.
12. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л. и др.* // ПТЭ. 1985. Т. 6. С. 195.
13. *Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F.* *Differential scanning calorimetry.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
14. *Drebushchak V.A.* // *J. Therm. Anal. Cal.* 2005. V. 79. P. 213.
15. *Meija J., Coplen T. B., Berglund M. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2016. V. 88. P. 265.
16. *Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лякаев Д.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1439.
17. *Markin A.V., Letyanina I.A., Ruchenin V.A. et al.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 56. P. 3657–3662.
18. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
19. *Lazarev V.B., Izotov A.D., Gavrichev K.S. et al.* // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 269–270. P. 109.
20. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
21. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Там же. 1965. Т. 39. С. 2077.
22. *Lebedev B.V.* // *Thermochim. Acta.* 1997. V. 297. P. 143.
23. *McCullough J.P., Scott D.W.* // *Calorimetry of Non-reacting Systems.* 1968. London: Butterworth.
24. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* // *Codata Key Values for Thermodynamics.* New York, 1984.
25. *De Sorbo, Tyler W.W.* // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 503.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 543.422:628.3

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО
МАТЕРИАЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

© 2021 г. Н. А. Мамлеева^{а,*}, А. Н. Харланов^а, С. Ю. Купреенко^а, Д. Г. Чухчин^б

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

^б Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, 163002 Россия

*e-mail: mamleevana@bk.ru

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 01.05.2021 г.

Принята к публикации 06.05.2021 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), термического анализа (ТА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованы лигноцеллюлозные материалы (ЛЦМ), обработанные озоном в присутствии различного количества воды. Показано, что под воздействием озона в древесине сосны происходит деструкция лигнина (ЛГ) и гемицеллюлоз (ГЦ). Визуализация пористой структуры древесины методом СЭМ свидетельствует о разрушении целлюлозы (ЦЛ) при озонировании. Отмечено, что содержание воды в древесине является фактором, регулирующим вклад реакций, протекающих на внутренней поверхности ЛЦМ, которые приводят преимущественно к деструкции ЛГ и ГЦ, и процессов модифицирования ЛГ и деструкции ЦЛ на внешней поверхности ЛЦМ в ходе свободно-радикальных реакций.

Ключевые слова: озон, древесина, делигнификация, термический анализ, спектры комбинационного рассеяния, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044453721110133

Целлюлоза и продукты на ее основе относятся к наиболее востребованным продуктам конверсии биомассы. Стенки растительной клетки состоят из волокон целлюлозы, включенных в матрицу из гемицеллюлоз (ГЦ) и лигнина (ЛГ), которые ковалентно связаны между собой [1, 2]. Из-за особенностей структуры биомассы присутствие ЛГ рассматривают как препятствие для успешной конверсии ЦЛ с помощью ферментов, поэтому повышение доступности целлюлозного волокна связывают с предварительной обработкой, в основе которой лежит делигнификация биомассы. В настоящее время разрабатываются разнообразные способы делигнификации биомассы (обработка щелочью или аммиаком, органическими растворителями, хлорсодержащими и перекисными соединениями, кислородом, озоном и др.) [3–9].

Озон – перспективный с экологической точки зрения реагент, так как он не образует токсичных продуктов превращения; важно и то, что реакции озона идут при комнатной температуре и атмосферном давлении. Развитие озонных технологий и наметившаяся тенденция к снижению стоимости озона также обуславливают перспективы его использования в области конверсии растительного сырья [6–11].

Использование озона для окислительной деструкции лигнина связано с высокой скоростью его взаимодействия с фенольными соединениями, к которым относится и лигнин [10, 12], и существенно более низкой скоростью взаимодействия с углеводами [13].

Обработка озоном растительной биомассы (солома пшеницы, кукурузные початки, маис, хвойная, листовая древесина и др.) приводит к деструкции ЛГ [6, 7, 14–17]. Для различных видов биомассы эффективность озонной делигнификации сильно различается в зависимости от условий проведения обработки (концентрация озона, продолжительность обработки, размер частиц, pH среды, содержание воды в структуре ЛЦМ) [6, 7, 15–22].

Наиболее важным параметром озонирования считают содержание воды. Оптимум содержания воды при делигнификации озоном различен для различных видов биомассы. Исследование кинетических закономерностей поглощения озона показало [18, 22], что для одного из самых распространенных видов растительного сырья – древесины сосны – оптимальным для обработки озоном является содержание воды 60–65%. В этих условиях делигнификация биомассы сопровождается образованием водорастворимых продук-

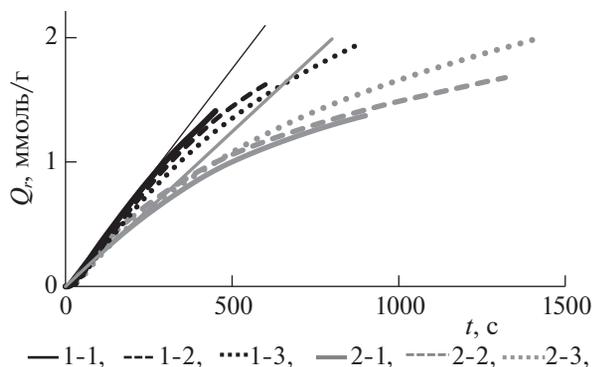


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения озона древесиной. Обозначения см. в табл. 1.

тов (щавелевая, муравьиная, глиоксалева кислота), а степень делигнификации (СД) достигает 40% [18, 22, 23].

В данной работе продолжено изучение превращений растительной биомассы при обработке озоном. Цель работы – рассмотреть основные направления превращений компонентов биомассы на примере озонирования древесины сосны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемого материала использовали опилки древесины (*Pinus silvestris*) с размером частиц 0.6–1.2 мм. Содержание воды (moisture content (MC):

$MC, \% = (m(H_2O)/m(\text{а.с.д.}) \times 100$, где а.с.д. – абсолютно-сухая древесина); 60% – 1 серия и 30, 40 и 50% – 2 серия.

Навески воздушно-сухой древесины, содержащие определенное количество воды, инкубировали при $t = 20^\circ\text{C}$ в герметичных сосудах для достижения набухания древесины. Масса образцов составляла 0.42–0.45 г с объемом 0.75 ± 0.02 мл. Озонирование проводили в проточной установке в термостатированном (при 25°C) реакторе с неподвижным слоем. Установка состояла из озонатора (Медозон 03/05), озонметра (Медозон 254/3) и каталитического патрона для разложения непрореагировавшего озона [11]. Озон-кислородную смесь с концентрацией озона 55 ± 5 мг/л пропускали через реактор при скорости потока 1×10^{-3} л/с. Линейная скорость потока 1 см/с. Постоянство объема образцов позволяло проводить эксперимент при постоянном времени контакта реагента в реакционной зоне [19].

Чтобы оценить потери озона, связанные с его разложением, проводили “холостой” опыт с образцом озонированной древесины того же объема, что и исследуемый образец.

Количество поглощенного озона в момент времени t рассчитывали из кинетических кривых

зависимости концентрации озона (рис. 1а) графическим интегрированием, согласно уравнению:

$$Q_{\text{abs}}(t) = U \int_0^t (C_i^* - C_i) dt, \quad (1)$$

где U – скорость потока газовой смеси (л/с), C_i и C_i^* – текущие значения концентрации озона (моль/л) на выходе из реактора с исследуемым образцом и в холостом опыте, соответственно. Текущее значение удельного расхода озона $Q_r(t)$ (ммоль/г) рассчитано по уравнению:

$$Q_r(t) = \frac{Q_{\text{abs}}(t)}{m_{\text{асд}}}, \quad (2)$$

где $m_{\text{асд}}$ – масса а.с.д.-образца.

После озонирования образцы древесины промывали водой для удаления растворимых продуктов озонирования, высушивали на воздухе, после чего исследовали методами термического анализа и КР-спектроскопии.

Спектры КР регистрировали на приборе Bruker Equinox 55/S, с приставкой FRA 106/S. Длина волны возбуждающего излучения 1064 нм, мощность лазера 1400 мВт, размер пятна 0.1 мм. Спектры регистрировали с четырех разных случайно выбранных точек образца. Экспериментальные КР-спектры нормировали к полосе при 1094 см^{-1} , затем определяли средние значения интенсивности некоторых полос в спектре КР.

Термический анализ (ТА) образцов проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C Jupiter. Образцы древесины анализировали при скорости нагрева 10 К/мин в интервале от 40 до 600°C в атмосфере аргона, скорость потока газа 80 мл/мин, масса образца 5–7 мг.

Для изучения методом СЭМ промытые опилки замораживали в жидком азоте и лиофильно высушивали. Покрытие Pt/Pd (80 : 20) толщиной не более 5 нм было получено с помощью напылительной установки QUORUM Q150T ES. Морфологию образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе ZEISS Sigma VP.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Озонирование

Кинетические кривые поглощения озона образцами древесины с различным содержанием воды приведены на рис. 1, а в табл. 1 представлены значения удельного поглощения озона (Q_r) и начальной скорости поглощения (V , моль/(г с)) для образцов с различным содержанием воды в исходной древесине. Значения начальной скорости определяли по начальному наклону кривой как показано для образцов № 1-1 и № 2-1. Видно,

что при $MC = 60\%$ начальная скорость поглощения озона заметно выше, чем для образцов с $MC = 30\text{--}50\%$, и одинаковые значения Q_r достигаются для образцов 1 серии за более короткие отрезки времени.

Для всех кривых на рис. 1 характерно постепенное отклонение от линейности, что указывает на замедление реакций озона с ЛЦМ вследствие взаимодействия с продуктами окисления и менее реакционно-способными структурами биомассы. Из данных табл. 1 следует, что количество озона, прореагировавшего с субстратом (Q_r), зависит не только от продолжительности озонирования (серия 1), но и от содержания воды в исходном образце (серия 2).

Спектры комбинационного рассеяния

На рис. 2 представлены спектры КР исследованных образцов. Спектр № 1 исходной древесины соответствует литературным данным. Отнесение полос представлено в табл. 2.

В спектре исходного образца (№ 1) присутствуют полосы при 1598 см^{-1} (валентных $C\text{--}C$ -колебаний гваяцильного кольца) и 1656 см^{-1} ($\nu_{C=C}$ в структурах типа кониферилового спирта [24, 25]). Для озонированных образцов № 1-1, № 1-2, № 1-3 интенсивность этих полос, а также полосы 3068 см^{-1} (ν_{C-H} ароматического кольца) заметно уменьшаются (рис. 2а).

В табл. 3 приведены средние значения отношения (I_ν/I_ν^0) интенсивности полосы ν озонированного образца (I_ν) к интенсивности I_ν^0 данной полосы в спектре исходного образца. Для полосы 1598 см^{-1} отношение (I_{1598}/I_{1598}^0) уменьшается от 1.0 (образец № 1) до 0.60, 0.55 и 0.53 (образцы № 1-1, № 1-2 и № 1-3). Эти данные свидетельствуют о деструкции ароматических структур. В озонированном образце № 1-1 ($Q_r = 1.4$ ммоль/г) 60% ароматических структур из присутствовавших в исходном образце сохранилось. Следовательно, 40% структур лигнина разрушено озоном; т.е. доля деструктурированного лигнина (ЛГ*) составила 40%. Это значение коррелирует со значением степени делигнификации 38–40% для этой области расходов озона, полученным при определении количества лигнина в озонированных образцах [17, 22]. Показано, что это значение степени делигнификации древесины сосны в указанных условиях соответствует стехиометрии 2 моль O_3 /моль структурных единиц ЛГ.

При более высоких значениях Q_r (образцы № 1-2, № 1-3), значение ЛГ* повышается до 45–47%. Интенсивная полоса 2899 см^{-1} валентных $C\text{--}H$ -колебаний, характерная для ЦЛ, в спектрах КР образцов 1 серии практически неиз-

Таблица 1. Значения удельного поглощения (Q_r , ммоль/г), скорость поглощения (V , моль/(г с)) озона образцами древесины с различным содержанием воды (MC , %)

Серия	№	$MC \pm 2\%$	t , мин	Q_r	$V \times 10^3 \pm 0.1$
1	1-1	60	450	1.4 ± 1	3.3
	1-2	60	600	1.6 ± 2	3.3
	1-3	60	900	2.0 ± 2	3.2
2	2-1	30	900	1.3 ± 2	2.4
	2-2	40	1300	1.6 ± 2	2.6
	2-3	50	1400	2.0 ± 2	3.1

менна (рис. 2а, табл. 3). Спектры КР образцов 2 серии (рис. 2б) показывают, что интенсивность полос 1598 , 2931 , 3068 см^{-1} , относящихся к ароматическим структурам, остается высокой (табл. 3). Сопоставление данных табл. 3 показывают, что значения (I_{1598}/I_{1598}^0), (I_{2931}/I_{2931}^0), (I_{2931}/I_{2931}^0) и (I_{3068}/I_{3068}^0) для образцов 2 серии выше, а значения ЛГ* заметно ниже.

В спектре образца № 2-3 присутствует полоса 1630 см^{-1} , которую в работе [25] относят к валентным $C=O$ -колебаниям кониферилового альдегида. Образование карбонил- и карбоксилсодержащих ароматических структур при обработке озо-

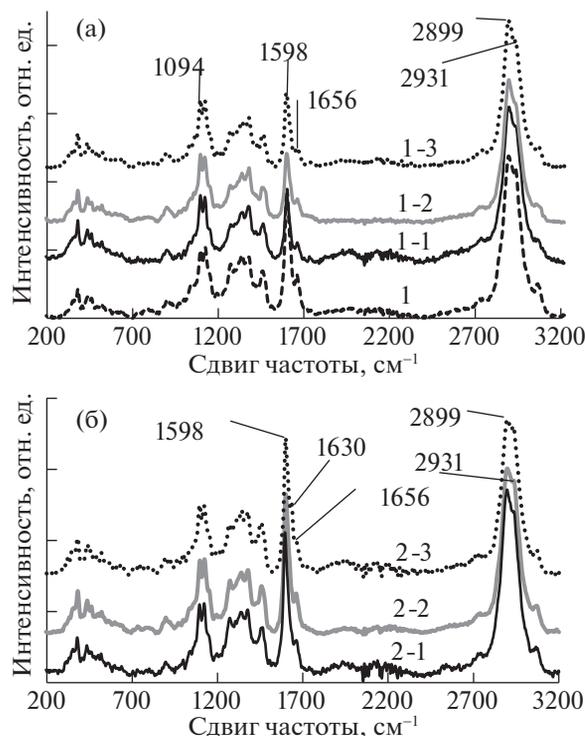


Рис. 2. Спектры КР озонированной древесины; а – 1 серия, б – 2 серия.

Таблица 2. Характеристики основных полос в спектре КР древесины

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Компонент биомассы	Ссылка
3068	C _{ар} -H	ЛГ	[24, 25]
2931	валентные C-H в CH ₃ и OCH ₃ (асимм)	ЛГ	[26]
2889	валентные C-H и C-H ₂	ЦЛ + ксилан	[26]
1656	валентные C-C конифериловый спирт, C-O конифериловый альдегид	ЛГ	[26]
1598	валентн. C-C аромат кольца (симм)	ЛГ	[24–27]
1453	деформац. C-H в CH ₃ и OCH ₃ группах	ЛГ и углеводы	[24, 26]
1374	деформац. C-H в R ₃ CH	ЦЛ	[26]
1330	деформац. C _{ар} -OH или C _{ар} -O-CH ₃	ЛГ	[26]
1260	C _{ар} -O-CH ₃ и C _{ар} -O ароматического кольца с C-O группами, валентн. C-O	ЛГ	[24, 25]
1120–1127	валентн. C-C, CO, деформац. C _{ар} -H	ЦЛ, ГЦ	[26, 27]
1093–1096	C-C, C-O валентные	ЦЛ, ГЦ	[26]
920–921	C-H деформац; C-C, C-O плоскостные валентные, деформац. колебания кольца	ЦЛ	[24]

Таблица 3. Отношение интенсивностей полос (I_v/I_v^0) в спектрах КР озонированной (I_v) и исходной древесины (I_v^0) и доля окисленного озоном лигнина (ЛГ*, %) в образцах серий 1 и 2

Образец	Q _г , ммоль/г	I_{1598}/I_{1598}^0	I_{2899}/I_{2899}^0	I_{2931}/I_{2931}^0	I_{3068}/I_{3068}^0	ЛГ*, %
1	—	1.0	1.0	1.0	1.0	0
1-1	1.4	0.60	1.0	1.0	0.65	40 ± 4
1-2	1.6	0.55	1.0	1.0	0.55	45 ± 5
1-3	2.0	0.53	1.0	0.93	0.50	47 ± 5
2-1	1.3	0.96	1.0	1.0	0.85	4 ± 0.4
2-2	1.6	0.83	0.93	1.0	0.82	11 ± 1
2-3	2.0	0.79	0.83	1.0	0.75	21 ± 2

ном древесины сосны ранее отмечали в работе [28] на основании анализа ИК-спектров озонированной древесины и УФ-спектров диоксанлигнина, выделенного из озонированной древесины. Изменение контура полосы валентных C-H-колебаний в спектре образца № 2-3, уменьшение интенсивности полосы 2899 см⁻¹, характерной для ЦЛ [26], указывают на разрушение озоном части C-H-связей целлюлозы.

Анализ спектров КР приводит к заключению, что при содержании воды в образце ниже 60% процесс озонной делигнификации неэффективен и сопровождается разрушением ЦЛ (табл. 1 и 3).

Термический анализ

Термическое разложение биомассы рассматривают как суммарный процесс термодеструкции структурных компонентов древесинного веще-

ства — гемицеллюлоз (ГЦ), целлюлозы (ЦЛ) и лигнина (ЛГ) [29, 30]. Термодеструкция ГЦ, ЦЛ и ЛГ происходит в интервалах 225–325, 305–375 и 150–500°C [29]. Экстрактивные вещества (ЭВ) древесины хвойных пород разрушаются при более низкой температуре по сравнению с другими компонентами структуры [29].

На рис. 3 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) образцов озонированной древесины сосны. Из кривой ДСК исходной древесины видно, что на фоне экзотермического процесса (с максимумами при ~323 и ~436°C) наблюдаются два интенсивных эндотермических пика — минимумы при ~104 и ~365°C (рис. 3, кривая 1). Первый эндотермический пик относится к удалению физически-сорбированной воды, второй — обусловлен деструкцией полисахаридов [30]. У озонированных об-

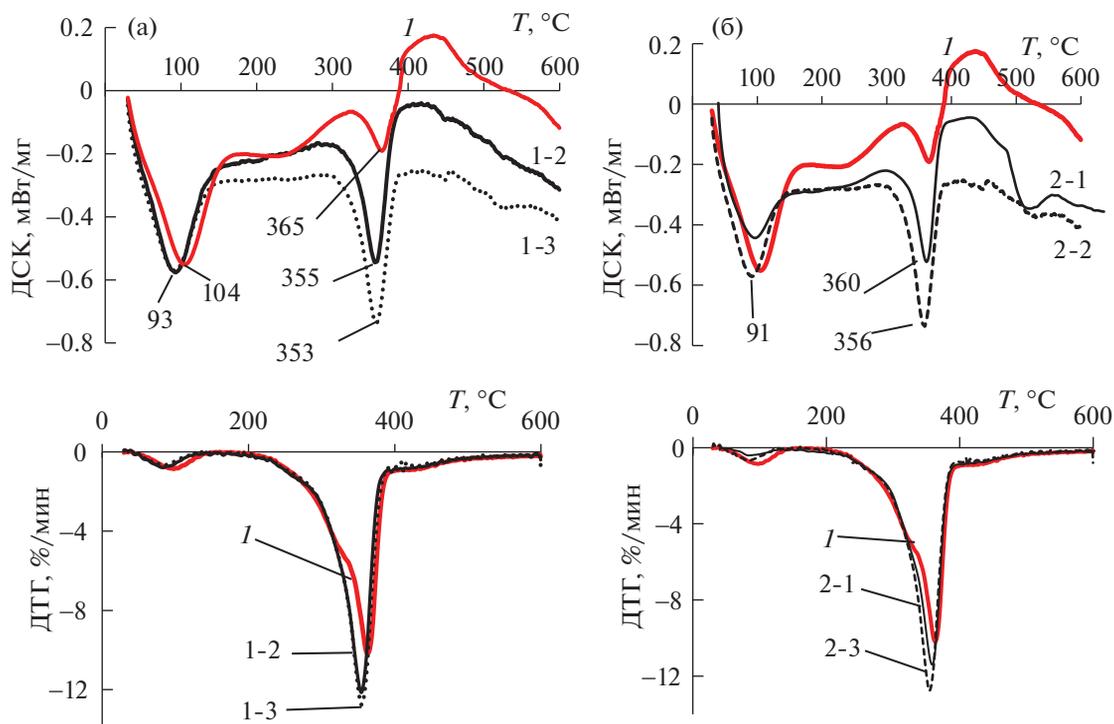


Рис. 3. Кривые ДСК и ДТГ исходной древесины (I) и озонированных образцов серии 1 (а) и серии 2 (б).

разцов кривые ДСК смещены в область более низких температур, смещаются оба эндотермических пика, а интенсивность экзотермических максимумов снижается, что свидетельствует об уменьшении содержания ЛГ, так как пиролиз ЛГ – экзотермический процесс [30].

В табл. 4 представлены данные о потере массы в разных интервалах термодеструкции образцов, полученных в сериях 1 и 2 эксперимента. У исходного образца (№ 1) первый максимум скорости потери массы, обусловленный удалением адсорбированной воды, наблюдается при 98 °C (минимум на кривой ДТГ). Потеря массы составляет 4.3%. В интервале 186–323 °C (интервал Ia) наблю-

даются эндотермические и экзотермический процессы с потерей массы 19.7%, связанной с термодеструкцией примесей, ГЦ, экстрактивных веществ, а также низкотемпературных фракций ЛГ. Второй пик на кривой ДТГ находится в интервале 323–436 °C с максимальным значением при 364 °C, а потеря массы составляет 45.7% (табл. 4).

Для образцов озонированной древесины, первый и второй эндотермические пики смещаются в область более низких температур (рис. 3). Как видно из табл. 4, максимум I скорости потери массы (T_{1max}) смещается также на 10–15 °C. В интервале Ia (140–163 °C)–(280–285 °C) для озонированных образцов величина потери массы

Таблица 4. Температурные интервалы потери массы и значения потери массы ($-\Delta m$), температуры максимумов ДТГ (T_{1max} , T_{2max}), остаточная масса ($m_{ост}$) для образцов древесины серий 1 и 2

Образец	Интервал I			Интервал Ia		Интервал II			Интервал III		$m_{ост}$, %
	T , °C	$-\Delta m$, %	T_{1max} , °C	T , °C	$-\Delta m$, %	T , °C	$-\Delta m$, %	T_{2max} , °C	T , °C	$-\Delta m$, %	
1	40–162	4.3	98	186–323	19.7	323–436	45.7	363	436–600	6.1	24.2
1-1	40–163	3.6	86	163–285	7.4	285–417	60.6	353	417–600	6.9	21.5
1-2	40–142	3.5	86	142–281	7.1	281–417	60.8	353	417–600	7.0	21.6
1-3	40–140	2.7	85	140–282	6.8	282–405	61.1	352	405–600	7.4	21.9
2-1	40–150	1.8	94	150–306	12.5	306–422	54.9	358	422–600	6.8	23.9
2-2	40–140	3.8	88	140–288	8.4	286–392	58.5	354	394–600	7.8	21.9
2-3	40–154	2.9	86	154–280	6.2	280–417	63.6	355	417–600	6.1	21.2

уменьшается по сравнению со значением $-\Delta m$ для исходного образца. Это позволяет предположить, что при обработке озоном происходит разрушение ЭВ и примесей, присутствующих в исходной древесине. Для озонированных образцов потеря массы в интервале II возрастает, значение $T_{2\max}$, смещается в область более низких температур. Заметно уменьшается остаточная масса ($m_{\text{ост}}$), (рис. 3а, табл. 4).

В [23] показано, что перечисленные характеристики коррелируют с уменьшением содержания ЛГ в озонированных образцах древесины. Следует отметить, что на кривых ДТГ озонированных образцов практически отсутствует плечо при 300°C, характерное для ГЦ хвойной древесины, так как деструкция ЛГ сопровождается удалением ГЦ. Это явление отмечено и при обработке озоном древесины осины [17].

Кривые ДСК образцов серии 2 (рис. 3б) аналогичны кривым на рис. 3а, отличаясь лишь тем, что эндотермические пики во втором температурном интервале находятся при более высоких температурах. Закономерности изменения кривых ДТГ, отмеченные для образцов серии 1, наблюдаются и для образцов серии 2 (рис. 3б). Сопоставление данных ТА образцов № 1-1 (МС = 60%) и № 2-1 (МС = 30%) показывает, что при одинаковом поглощении озона для образца № 2-1 интервал II находится при более высоких температурах, выше значение $T_{2\max}$, и меньше значение $-\Delta m$, выше потеря массы в интервале Ia. Для других образцов серии 2 также наблюдаются перечисленные закономерности изменения термических характеристик. Это свидетельствует о том, что для образцов серии 2 делигнификация озоном менее эффективна.

Электронная микроскопия

На рис. 4 представлены электронные микрофотографии исходной древесины сосны и озонированного образца № 2-3. Проведена оценка диаметра микрофибрилл (МФ) зоны марго в окаймленных порах на поверхности сосновых опилок. В полостях окаймленных пор на поверхности древесных частиц целлюлозные МФ марго (рис. 4в, 4з) не защищены каким-либо веществом от воздействия озона, и глубину деструкции целлюлозы можно оценить, статистически достоверно измеряя диаметры МФ. Гистограммы (рис. 4д, 4к) свидетельствуют о бимодальном и мультимодальном распределении МФ по размеру. В маргинальной зоне МФ могут быть объединены в группы по две, три и т. д.; поэтому при расчете среднего диаметра учтены значения с наименьшим диаметром (менее 50 нм). Установлено, что для образцов № 1-2 и № 1-3 средние значения диаметра МФЦ (35.4 нм, 34.2 нм) практически совпадают

со значениями для исходной древесины (34.5 нм). Сопоставление с данными ТА и КР показывает, что в условиях эффективной деструкции ЛГ озоном, МФЦ марго практически не изменены. У образца № 2-3 отмечено снижение среднего диаметра МФ марго целлюлозного волокна до 27.8 нм (рис. 4к). Уменьшение диаметра МФЦ в озонированной биомассе отмечали ранее в работе [16].

В торусе (Т), который состоит в основном из МФЦ, пектиновых веществ и лигнина, при озонировании разрушается не только ЛГ, но и МФЦ; наблюдается уменьшение диаметра МФЦ и их разрыв (рис. 3и). Данные СЭМ согласуются с выводом авторов [14, 16] о том, что эффективность озонирования определяется топахимическими факторами.

Деструкция озоном древесины с различным содержанием воды

Данные ТА, КР-спектроскопии и СЭМ показали, что при обработке озоном происходит разрушение ЛГ, ГЦ и ЦЛ в структуре ЛЦМ. Согласно результатам ТА и КР-спектроскопии, делигнификация происходит менее эффективно при низких значениях МС. Ни продолжительность озонирования, ни количество поглощенного озона полностью не определяют свойства озонированного ЛЦМ, если озонирование проводили при разных МС. Этот результат обуславливает важность обсуждения вопроса о роли воды в данном процессе.

Роль воды, в первую очередь, сводится к многократному (в 100–200 раз) увеличению размеров доступной реагенту поверхности вследствие набухания биомассы, которое наступает при содержании воды в биомассе, соответствующей точке насыщения волокна (ТНВ), которая для древесины сосны ТНВ соответствует МС = 30% [18]. Кроме того, наличие водной фазы (так называемая “свободная” или “подвижная” вода) в пористой структуре субстрата обеспечивает доставку реагента, растворенного в воде, к поверхности ЛЦМ [18, 19]. При содержании воды выше ТНВ процесс поглощения озона растительным субстратом включает ряд стадий. Среди них – переход O_3 из газовой фазы в воду, диффузия растворенного озона к поверхности субстрата через слой свободной воды в слой “связанной” воды на поверхности ЛЦМ, где озон взаимодействует с функциональными группами субстрата.

Показано [22], что при значении МС = 60–63% (~2 ТНВ) начальная скорость реакции озона с древесиной сосны максимальна. Так как среди компонентов биомассы наибольшей скоростью взаимодействия с озоном характеризуется ЛГ (константа скорости $k_{O_3} \sim 10^3-10^5$ л/(моль с) [10,

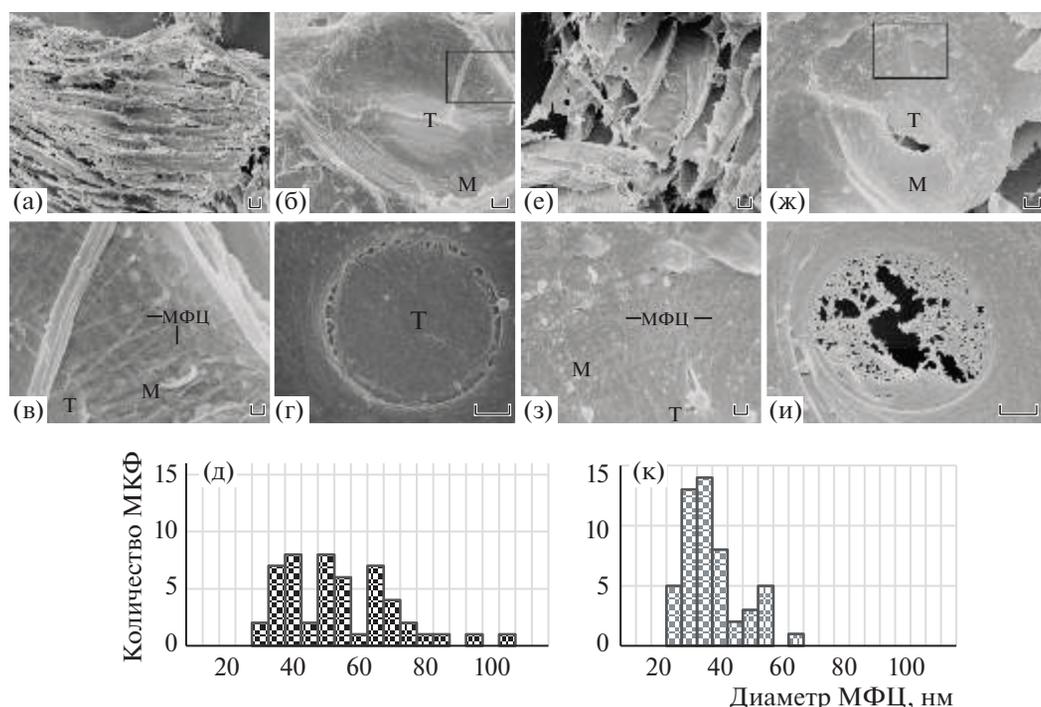


Рис. 4. Электронные микрофотографии образцов № 1 (а–г) и № 2–3 (е, и) и распределение микрофибрилл ЦЛ по размерам в образцах № 1 (д) и № 2–3 (к); МФЦ – микрофибриллы целлюлозы, Т – торус, М – зона марго, в и з – выделенная область б и ж, соответственно. Масштаб: а – 20 мкм, б – 1 мкм, в – 200 нм, г – 1 мкм, е – 10 мкм, ж – 1 мкм, з – 200 нм.

12] по сравнению со скоростью взаимодействия O_3 с углеводами ($k_{O_3} \sim 10^{-1}$ л/(моль с)) [13]), то высокая скорость поглощения озона рассматривается как признак активно протекающей реакции с ЛГ в биомассе [18, 19, 21]. При значениях $MC \gg \gg 60\%$ начальная скорость поглощения озона снижается, что объясняют реакциями с растворенными в воде продуктами реакций (альдегиды, кислоты и др.), которые характеризуются низкими константами скорости реакций с озоном ($k_{O_3} \sim 10^1 - 10^{-5}$ л/(моль с)) [10, 20].

Из табл. 1 видно, что при $MC < 60\%$ начальная скорость поглощения озона меньше, чем при $MC = 60\%$. Это объясняется уменьшением объема водной фазы, в которой растворен реагент, и связанного с этим уменьшением концентрации озона на поверхности субстрата. При содержании воды 30%, равном значению ТНВ, поглощение озона идет относительно медленно, а делигнификация незначительна. Этот эффект отмечен многими авторами для разных видов биомассы; его объясняют особенностями структуры слоя “связанной воды” толщиной ~ 1 нм, ее высокой плотностью, низкой растворимостью озона и, как результат, низкой концентрацией озона на поверхности ЛЦМ [6, 7, 18, 19, 21].

Таким образом, в области MC , наиболее оптимальной для делигнификации, в реакциях с дре-

весиной принимает участие, главным образом, озон, растворенный в воде, присутствующей в пористой структуре древесины [6, 9]. Молекулярный озон вступает в реакции электрофильного циклоприсоединения с последующим раскрытием ароматического кольца с образованием алифатических кислот [31–33]. Этот механизм (озонолиз) реализуется при взаимодействии O_3 с ЛГ в структуре биомассы [6, 9, 16, 22].

Известно, что взаимодействие O_3 с молекулами воды приводит к генерации OH^\bullet -радикалов [32–34], причем выход радикалов заметно возрастает при $pH > 3$ [32, 33]. С компонентами биомассы взаимодействуют также продукты реакций O_3 с ароматическими структурами (H_2O_2 , радикалы HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$ и др. [10, 31, 35]). Следует подчеркнуть, что стехиометрия деструкции лигнина в древесине соответствует 2 моль O_3 на моль гваяцилпропановых единиц ЛГ [17, 22]. Это значение согласуется с представлением о том, что деструкция ЛГ осуществляется вследствие комбинации реакций, протекающих по механизму озонлиза, с радикальными процессами.

Результаты работы показывают, что, помимо деструкции ЛГ, озон реагирует и с ЦЛ. Реакции идут как в области волокна, где присутствует ЛГ, и могут быть обусловлены реакциями непосредственно с O_3 , что приводит к деполимеризации

ЦЛ с раскрытием терминальных глюкопиранозных колец, и сопровождается образованием карбонил-содержащих продуктов окисления ЦЛ [36]. В [35] отмечена возможность реакций ЦЛ с продуктом превращения O_3 — долгоживущими радикалами $O_2^{\bullet-}$. Однако следует отметить, что вследствие накопления в порах ЛЦМ карбоновых кислот — продуктов озонлиза ЛГ— рН снижается от 6.0 до 2.0 [17, 21], т.е. деструкция ЛГ способствует доминированию реакций с участием молекулярного озона; радикальные процессы в этом случае минимизированы.

При $MS < 30\%$ поверхность ненабухшего образца многократно уменьшается; уменьшается объем пор, заполненных водой; количество функциональных групп, доступных реагенту, снижается. Значительным становится вклад процессов, протекающих на внешней поверхности, на границе с газовой фазой. Гетерогенное разложение O_3 сопровождается генерацией атомарного кислорода [17], что, в свою очередь, вызывает образование на поверхности полимера древесины алкильных, алкоксильных, алкилпероксидных и ароматических радикалов [11]. В ходе реакций с участием этих частиц происходят конденсация и полимеризация ароматических структур ЛЦМ, образуются ароматические кетоны, альдегиды и кислоты [20].

При всем многообразии процессов, происходящих при обработке озоном растительного субстрата, их можно разделить на две группы. К первой отнесем процессы, протекающие на внутренней поверхности пор (озонлиз и связанные с ним последующие реакции); вторая группа — превращения биомассы на внешней поверхности. Результат первых — деструкция ЛГ и ГЦ. Реакции, отнесенные ко второй группе, вызывают модифицирование ароматики и деструкцию ЦЛ. Так, содержание воды становится фактором, регулирующим вклад реакций, протекающих на внутренней поверхности ЛЦМ с участием озона, растворенного в воде, и свободно-радикальных реакций на внешней поверхности ЛЦМ.

Таким образом, содержание воды в биомассе, регулируя размер внутренней поверхности пор и ее доступность реагенту, определяет преимущественное направление превращений ароматических структур и, следовательно, регулирует степень делигнификации. Механизмы и глубина модифицирования ЦЛ при озонировании ЛЦМ также зависят от содержания воды. При проведении делигнификации озоном системы с содержанием воды ~60% обладают преимуществом, так как в этих условиях не наблюдается заметного разрушения целлюлозного волокна.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” при Химическом факультете МГУ имени М.В. Ломо-

носова и исследовательского центра “Арктика” Северного (Арктического) Федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках госбюджетной темы: “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” АААА-А21-121011990019-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., Sain M.* // *Biore-sources*. 2008. V. 3. № 3. P. 929.
2. Физическая химия лигнина / Под ред. К.Г. Боголицына, В.В. Лунина. Архангельск: Архангельск. гос. техн. ун-т, 2009. 489 с.
3. *Li X., Kim T.H.* // *Biore. Technol.* 2011. V. 102. № 7. P. 4779.
4. *Hubbell C.A., Razauskas A.J.* // *Ibid.* 2010. V. 101. № 19. P. 7410.
5. *Wang K., Yang H., Chen Q., Sun R.* // *Ibid.* 2013. V. 148. P. 208.
6. *Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al.* // *Ibid.* 2015. V. 183. P. 240.
7. *Yu Z., Jameel H., Chang H., Park S.* // *Ibid.* 2011. V. 102. P. 9083.
8. *García-Cubero M.T., Coca M., Bolado S., Gonzalez-Benito G.* // *Chem. Eng. Trans.* 2010. V. 21. P. 1273.
9. *Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodriges S.* // *Biore. Technol.* 2016. V. 199. № 1. P. 2.
10. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* / Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука. 1974. 322 с.
11. *Самойлович В.Г., Ткаченко С.Н., Ткаченко И.С., Лунин В.В.* Теория и практика получения и применения озона. / Под ред. В.В. Лунина. М.: Изд-во Московского ун-та, 2016. 432 с.
12. *Митрофанова А.Н., Худошин А.Г., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2012. Т. 86. № 3. С. 429.
13. *Nompex P., Dore M.* // *Ozone Sci. Eng.* 1991. V. 13. № 3. P. 265.
14. *Бенько Е.М., Чухчин Д.Г., Лунин В.В.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 7. С. 1851.
15. *Travaini R., Otero M.D., Coca M. et al.* // *Biore. Technol.* 2013. V. 133. P. 332.
16. *Benko E.V., Chukhchin D.G., Lunin V.V.* // *Holzfor-schung*, 2020. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0168>
17. *Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Шумянец А.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 3. С. 577.
18. *Бенько Е.М., Манисова О.Р., Лунин В.В.* // Там же. 2017. Т. 87. № 7. С. 1131.
19. *Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В.* // Там же. 2018. Т. 91. № 9. С. 1402.
20. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1337.
21. *Мамлеева Н.А., Бабаева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 1. С. 28.
22. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г. и др.* // *Химия растительного сырья.* 2019. № 1. С. 85.

23. Мамлеева Н.А., Шумянец А.В., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 526
24. Lupoi J. S., Singh S., Parthasarathi R. et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. V. 49. P. 871.
25. Kihara M., Takayama M., Wariishi H., Tanaka H. // Spectrochim. Acta. Part A, 2002. V. 58. P. 2211.
26. Zhe Ji, Jianfeng Ma, and Feng Xu // Microsc. Microanal. 2014. V. 20. P. 566.
27. Larsen K.L., Barsberg S. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 8009.
28. Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В. // Журн. физ. химии 2019. Т. 93. № 12. С. 1901.
29. Лоскутов С.Р., Шапченко О.А., Анискина А.А. // Сибирский лесн. журн. 2015. № 6. С. 17.
30. Wang S., Ru B., Lin H., Sun W. // Fuel. 2015. V. 50. P. 243.
31. Bailey P.S. / Ozonation in Organic Chemistry. V. 2. Nonolefinic compounds. New York: Acad. Press, 1982. P. 31–37.
32. Ragnar M., Eriksson T., Reitberger T. // Holzforschung. 1999. V. 53. P. 292.
33. Olkkonen C., Tylli Y. et al. // Ibid. 2000. V. 54. P. 397.
34. Staehelin J., Hoigné J. // Environ. Science Technol. 1982. V. 16. № 12. P. 666.
35. Roncero M.B., Colom J.F., Vidal T. // Carbohydrate Polymers 2003. V. 51. № 4. P. 411.
36. Ozone-Cellulose Studies: Physico-Chemical Properties of Ozone Oxidized Cellulosic and Lignocellulosic Materials. 1985. 239 p. MP GODSAY. 1985. Institute of New York.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 535-39

ЭСТАФЕТНОЕ УСИЛЕНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ ИНГИБИРОВАННОГО
ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

© 2021 г. И. Ф. Русина^{a,*}, О. Т. Касаикина^{a,**}

^a Российская академия наук, ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

*e-mail: rusina939@mail.ru

**e-mail: okasai@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 25.04.2021 г.

Исследованы особенности кинетики хемилюминесценции (CL) при окислении ненасыщенных углеводородов, затрудняющие применение чувствительного и информативного метода CL для анализа ключевых кинетических характеристик обрыва цепей на ингибиторах: 1) низкая интенсивность CL при окислении ненасыщенных субстратов; 2) наличие двух компонентов свечения: радикального (I_R), которое подавляется ингибиторами радикальных процессов, и молекулярного (I_M), на интенсивность которого ингибиторы не влияют. Предложен способ усиления интенсивности CL путем введения нафталина (Nph) для эстафетного переноса энергии возбуждения с электронно-возбужденного триплетного уровня эмиттера свечения на активатор — хелатный комплекс европия (ch-Eu). Низкая растворимость активатора свечения CL ch-Eu не обеспечивает достаточной интенсивности CL, ослабленной тушением самим ненасыщенным субстратом, а тандем Nph — ch-Eu, благодаря высокой растворимости нафталина и высокой константе скорости переноса энергии от триплетного нафталина на ch-Eu, позволяет обеспечить конкуренцию и существенно повысить уровень свечения CL. Рассмотрен способ разделения компонент свечения (I_R и I_M) и на примере окисления фенилциклоксена предложен алгоритм измерения кинетических характеристик реакций обрыва цепей окисления в ненасыщенных субстратах окисления — диспропорционирования пероксильных радикалов и их реакций с ингибиторами.

Ключевые слова: хемилюминесценция, окисление олефинов, свободные радикалы, ингибиторы, молекулярное свечение, эстафетный перенос энергии возбуждения

DOI: 10.31857/S0044453721110194

Ненасыщенные липиды являются структурными компонентами биологических мембран и необходимым компонентом здорового и лечебного питания. Поэтому задача сохранения и контроля качества легко окисляющихся ненасыщенных масел и маслосодержащих продуктов является актуальной. В этой связи большое внимание уделяется поиску эффективных антиоксидантов (АО) и антиоксидантных композиций преимущественно на основе природных антиоксидантов, а также разработке удобных инструментальных методов контроля содержания АО и измерения ключевых кинетических характеристик их ингибирующего действия в ненасыщенных субстратах [1–4]. Часто применяемые подходы, основанные на изучении влияния АО на кинетику поглощения O_2 или накопления гидропероксидов (ROOH), дают, как правило, относительную оценку количества-эффективности АО [5–8]. В

работах [9–13] рассмотрены возможности применения методов, основанных на измерении хемилюминесценции (CL) в экзотермических реакциях рекомбинации — диспропорционирования пероксильных радикалов, для получения количественных характеристик ингибирующего действия индивидуальных антиоксидантов разных классов и оценки антиокислительной активности смесевых композиций антиоксидантов при окислении насыщенных и алкилароматических углеводородов. Известно, что окисление углеводородов и липидов (RH) развивается по цепному свободно-радикальному механизму, ключевыми стадиями которого являются инициирование, продолжение и обрыв цепи [5–12] (схема 1).

Здесь R^\bullet , RO_2^\bullet — свободные радикалы, Y — инициатор, ROOH — гидропероксид, первичный

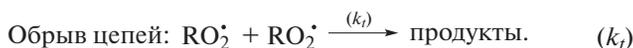
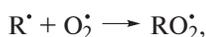


Схема 1

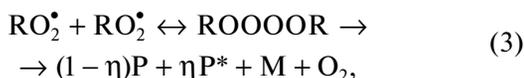
продукт окисления. Стационарная концентрация $RO_2 \cdot$ в цепном процессе равна:

$$[RO_2 \cdot] = \sqrt{W_i/2k_t}, \quad (1)$$

а скорость окисления описывается уравнением:

$$W_{O_2} = \frac{k_p}{2k_t} [\text{RH}] \sqrt{W_i}. \quad (2)$$

В процессах окисления углеводородов источником СЛ является экзотермическая реакция обрыва цепей путем рекомбинации пероксильных радикалов ($RO_2 \cdot$), протекающая через образование малоустойчивого промежуточного тетроксид-а с последующим распадом на молекулярные продукты с образованием эмиттера свечения P^* [9–13]:



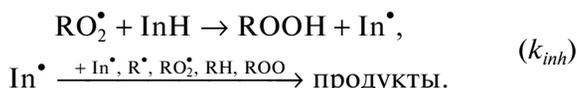
где M – молекула спирта, P – кетон. В этой реакции обычно выделяется энергия 420–500 кДж/моль, достаточная для возбуждения триплетного уровня молекулы карбонильного соединения P^* с испусканием кванта света СЛ в видимой области. Скорость реакции (3) равна: $W_i = 2k_t[RO_2 \cdot]^2$, и интенсивность СЛ пропорциональна квадрату концентрации пероксильных радикалов:

$$I \sim [RO_2 \cdot]^2 \sim W_i/2k_t. \quad (4)$$

Коэффициент пропорциональности зависит от величины k_t и факторов, характеризующих квантовые выходы возбуждения и излучения СЛ, влияние ее тушителей и активаторов (enhancer). Механизмы возникновения, активации и тушения СЛ в процессах окисления углеводородов детально рассмотрены в [9–13]. Для повышения общей интенсивности света в реакционную смесь обычно добавляют соответствующие люминофоры – активаторы, которые благодаря электронному триплет-триплетному переносу энергии возбуж-

дения от первичных возбужденных карбониллов (P^* с низким выходом фосфоресценции) на активатор с высоким квантовым выходом излучения. Эффективными усилителями-активаторами СЛ являются хелаты европия [9–14]. Обычно измерения СЛ проводят при практически постоянной скорости инициирования, заданной концентрацией инициатора, т.е. в условиях неразветвленной цепной реакции, когда скорости зарождения и разветвления цепей на $ROOH$ много меньше скорости распада инициатора на радикалы.

Ингибиторы цепных реакций (InH) уменьшают интенсивность СЛ за счет уменьшения концентрации $RO_2 \cdot$ в реакциях:



При этом скорость окисления может быть описана уравнением [5, 6, 9, 12, 13]

$$W_{O_2} = \frac{k_p[\text{RH}]W_i}{k_{inh}f[\text{InH}]}, \quad (5)$$

где f – стехиометрический коэффициент ингибирования, показывающий, сколько обрывов цепей приходится на одну молекулу ингибитора и зависит от последующих реакций с участием радикала $In \cdot$. Значения k_{inh} и f количественно характеризуют активность ингибитора и зависят от природы ингибитора и окисляемого субстрата. Величины констант скорости реакций продолжения (k_p) и обрыва (k_t) цепей для многих углеводородов и родственных веществ можно найти в справочниках и базах данных [15, 16].

При постоянной W_i интенсивность СЛ характеризуется определенным для каждого углеводорода уровнем начальной интенсивности $I_0 \sim W_i/2k_t$. Для расчетов обычно используют относительную интенсивность свечения [9, 11, 12]:

$$i = I/I_0 = [RO_2 \cdot]^2/[RO_2 \cdot]_0^2. \quad (6)$$

Для вычисления величины k_{inh} из кинетических кривых СЛ с добавками ингибиторов используют несколько формул.

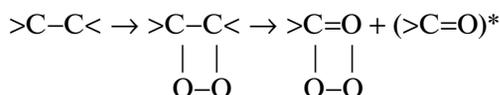
В случае достаточно больших концентраций ингибиторов, обеспечивающих заметные периоды торможения, величину k_{inh} можно рассчитать по тангенсу угла наклона касательной ($\text{tg } \varphi$) к кинетической кривой СЛ на подъеме свечения в точке перегиба [9, 11, 12]:

$$k_{inh} = \frac{\sqrt{2k_t} \text{tg } \varphi}{\sqrt{W_i} 0.273}. \quad (7)$$

При невысоких W_i , обеспечивающих относительно длительное (десятки секунд) время жизни RO_2^* , и небольшой добавке ингибитора, снижающей концентрацию RO_2^* не более, чем в 3 раза, на высоко-чувствительных СЛ-установках, позволяющих надежно регистрировать начальный нестационарный участок кинетической кривой тушения СЛ после введения ингибитора, абсолютную величину k_{inh} можно сразу оценить по тангенсу угла касательной к началу СЛ-кривой ($\text{tg } \alpha = di/dt|_{t=0}$) [12]:

$$k_{inh} = \text{tg } \alpha / 2[\text{InH}]_0. \quad (8)$$

Особенностью СЛ при окислении ненасыщенных соединений в присутствии ингибиторов является аномально высокое остаточное свечение, которое не удается подавить большими концентрациями эффективного ингибитора. Известно, что при окислении олефинов в реакции продолжения цепи пероксильные радикалы наряду с реакцией отрыва атома водорода с образованием ROOH могут присоединяться к двойной связи ($>\text{C}=\text{C}<$), образуя диалкил- и полипероксиды [5, 6, 17–19]. В литературе [20–23] обсуждается образование циклических пероксидов, главным образом, диоксетанов, которые могут распадаться, с образованием карбониллов в возбужденном состоянии:



Распад циклических пероксидов может сопровождаться СЛ, интенсивность которой (I_M), в отличие от реакции (3), не подавляется ингибиторами радикальных реакций. В этом случае предшественники эмиттера свечения не перехватываются ингибиторами – акцепторами радикалов. В [21] сопоставлены значения отношения I_M/I_R для 15 разных олефинов и отмечено, что уровень молекулярного свечения проявляется в большей степени в олефинах, имеющих сопряженные двойные связи в линейном фрагменте: в циклогексене – 2%, а в гексене-1 – 8%; наибольшие значения ~60% получены для норборнена и тетраметилэтилена. Однако, несмотря на дополни-

тельное молекулярное свечение, суммарная интенсивность СЛ при окислении ненасыщенных соединений, как правило, значительно ниже, чем при окислении насыщенных и алкилароматических углеводородов [9, 11, 12, 21].

В данной работе на примере окисления ряда ненасыщенных субстратов рассмотрены возможные модификации алгоритма измерения интенсивности СЛ в процессе ингибированного окисления, позволяющие использовать известные кинетические уравнения (7), (8) для расчета ключевых кинетических характеристик обрыва цепей – диспропорционирования пероксильных радикалов и их реакций с ингибиторами (k_t, k_{inh}, f).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты: ненасыщенные субстраты циклогексен и фенилциклогексен (Fluka), β -ионон и лимонен (Aldrich) (рис. 1); ингибиторы 6-гидрокси-2,2,5,7,8-пентаметилхроман (InH_1) и 2,6-дитретбутил-4 метилфенол (ионол, InH_2), нафталин (Nph) (Fluka), хлорбензол (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Активатор СЛ хелат европия (ch-Eu) – Eu^{3+} -1,10-фенантролин-*трипс*-(теноил-трифторацетонат) синтезировали по методике [24] и перекристаллизовали из этанола. Инициатор азо-бис-изобутиронитрил (AIBN) очищали двойной перекристаллизацией из этанола.

Скорость иницирования при распаде инициатора равна $W_i = 2ek_0 [\text{AIBN}]$, где $2ek_0 = 1.2 \times 1.58 \times 10^{15} \exp(-129000/(RT)) \text{ c}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ [9, 12].

Окисление ненасыщенных субстратов (ЛН) проводили кислородом воздуха непосредственно в термостатированном при 60°C сосуде фотометрической СЛ-установки с фотоумножителем ФЭУ-38 (область чувствительности в видимой области спектра 310–660 нм), аналогично [11, 12, 23, 25]. Реакционная смесь (“хемилюминесцентный коктейль” [13]) представляла собой растворенные в хлорбензоле ЛН, AIBN, (ch-Eu), нафталин, в которую вводили раствор ингибитора в хлорбензоле.

Скорость иницирования дополнительно контролировали по величине периода индукции $\tau_{0.5}$, времени восстановления интенсивности СЛ по мере расходования ингибитора до уровня $0.5I_{R0}$ после введения известного количества сильного ингибитора хромана (InH_1), для которого стехиометрический коэффициент ингибирования f равен 2

$$W_i = f[\text{InH}_1]_0/\tau_{0.5}. \quad (9)$$

Для усиления интенсивности СЛ в ненасыщенных субстратах наряду с хелатом европия (ch-Eu) использовали добавки нафталина (Nph). Специ-

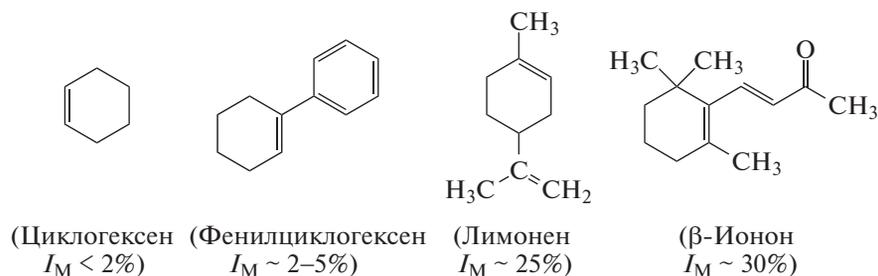
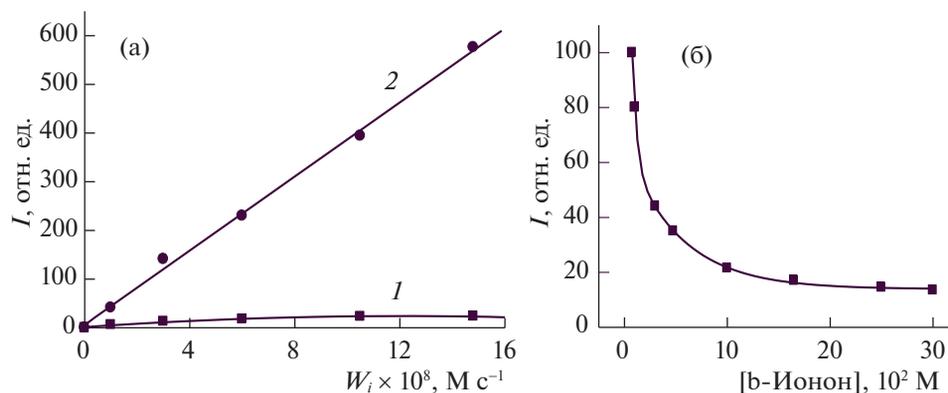


Рис. 1. Структурные формулы олефинов.

Рис. 2. Зависимости интенсивности CL: а – при окислении 0.09 М β -ионона от скорости инициирования, 60°C; б – от концентрации β -ионона, 60°C, $W_i = 5 \times 10^{-9}$ М/с; активаторы: а – (1) ch-Eu, 0.004 М (1); ch-Eu, 0.004 М + Nph, 0.31 М (2); б – ch-Eu, 0.001 М + Nph, 0.31 М.

альными опытами было показано, что нафталин и хелат европия раздельно и при совместном введении не изменяют скорость поглощения кислорода при окислении субстратов и являются нейтральными добавками для физического усиления свечения CL.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окисление ненасыщенных субстратов сопровождается очень слабой CL. На рис. 2 на примере β -ионона показано, что при его окислении в широком диапазоне изменения W_i с максимальной концентрацией активатора – ch-Eu (5×10^{-3} М), интенсивность CL остается низкой (рис. 2а, 1). Эту ситуацию удалось преодолеть добавкой нафталина (Nph), известного конкурирующего переносчика энергии возбуждения, взятого в концентрации, в несколько раз превышающей концентрацию β -ионона (рис. 2а, 2). На рис. 2б показано, что интенсивность CL, даже усиленная добавкой Nph, уменьшается с увеличением концентрации β -ионона. Аналогичное уменьшение интенсивности CL с ростом концентрации ненасыщенного субстрата окисления наблюдается при окислении лимонена и отмечалось в литера-

туре [9, 19, 21] для других ненасыщенных углеводородов.

Уменьшение интенсивности CL с ростом концентрации ненасыщенных субстратов (ЛН) указывает на безызлучательную дезактивацию эмиттера CL самим ЛН. К сожалению, концентрация ch-Eu в “хемилюминесцентном коктейле” ограничена его низкой (5×10^{-3} М) растворимостью, тогда как использованный для усиления интенсивности CL нафталин хорошо растворяется в органических растворителях.

Схема 2 иллюстрирует конкурентные процессы передачи энергии возбуждения с первичного эмиттера P^* на активатор ch-Eu (последовательность III), тушение CL ненасыщенным субстратом (последовательность IV) и эстафетный механизм (последовательность – II) передачи энергии возбуждения от P^* через нафталин на активатор ch-Eu, успешно конкурирующий с дезактивацией свечения на ЛН. Конкуренция нафталина и ЛН обеспечивается за счет большой резонансной константы переноса энергии на разрешенный триплетный уровень нафталина, а высокая константа скорости переноса энергии от триплета нафталина на ch-Eu (последовательность II) [22, 23, 26, 27] обеспечивает общее увеличение интен-

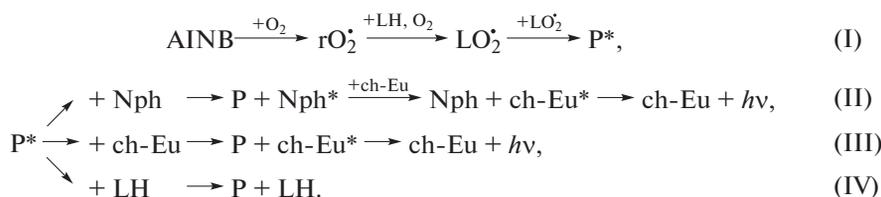


Схема 2

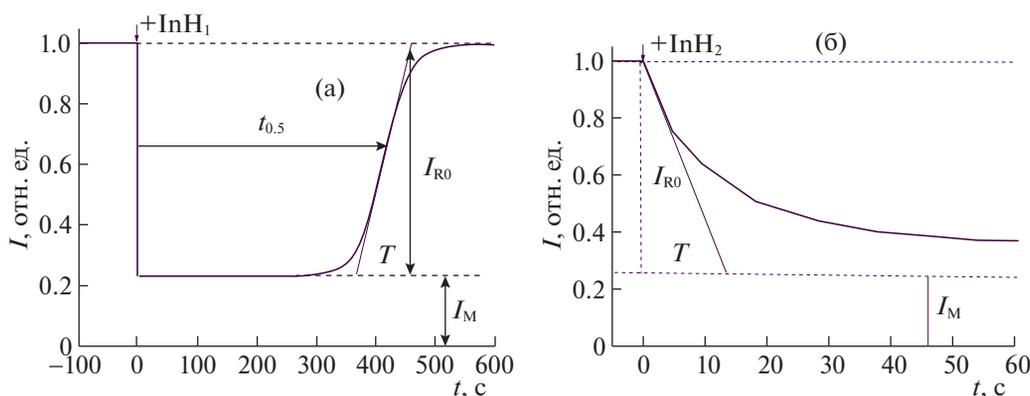


Рис. 3. Кинетика СЛ при окислении лимонена (1.55 М) в растворе хлорбензола с последовательными добавками ингибиторов: а – InH_1 , хроман, 0.0006 мМ; б – InH_2 , ионол, 0.0011 мМ; $W_i = 2.9 \times 10^{-9} \text{ Мс}^{-1}$; активаторы: ch-Eu 0.001 М + нафталин, 0.31 М; 60°C. Уровень молекулярного свечения отмечен пунктиром ($I_R = I - I_M$).

сивности СЛ. При этом следует использовать минимальную концентрацию ЛН, обеспечивающую полную замену радикалов инициатора на радикалы LO_2^* (последовательность I), при которой имеет место пропорциональность интенсивности СЛ (I_0) и W_i (4) (см. рис. 2а).

На рис. 3а приведены кинетические кривые СЛ в инициированном окислении ненасыщенного углеводорода лимонена с добавками сильного ингибитора хромана (InH_1) и более слабого ионола, InH_2 (рис. 3б). Видно, что в присутствии InH_1 имеет место четко выраженный период индукции, по окончании которого (после полного израсходования ингибитора) интенсивность СЛ выходит на практически первоначальный уровень. Наблюдаемая СЛ включает компоненту, интенсивность которой, равная $I_M = 0.24I_0$, не подавляется ингибитором (рис. 3а). При добавке InH_1 интенсивность СЛ первоначально уменьшается на величину (I_{R0}). Специальными опытами было показано, что величина I_{R0} увеличивается, а величина $\tau_{0.5}$ уменьшается пропорционально скорости образования свободных радикалов (W_i). Интенсивность остаточного свечения I_M сильно зависит от природы ЛН (см. рис. 1) и температуры. Так, при окислении лимонена (1.55 М) при температурах 40, 50 и 60°C доля молекулярного свечения составляет 10, 15 и 24% от общей (начальной) ин-

тенсивности СЛ соответственно. Уровень молекулярного свечения проявляется в большей степени в ЛН, имеющих сопряженные двойные связи в боковом фрагменте. В циклогексене и фенилциклогексене, не имеющих ненасыщенных связей в боковой цепи, доля молекулярного свечения не превышает 2.5%.

Из рис. 3а видно, что временные масштабы изменений радикальной и молекулярной составляющих СЛ сильно различаются, и в течение времени изменения I_R величина I_M практически постоянна. Это позволяет экспериментально определять и вычитать I_M из суммарной интенсивности СЛ:

$$\begin{aligned} I_R &= I - I_M, & I_{R0} &= I_0 - I_M \\ \text{и} & & i &= (I - I_M)/(I_0 - I_M). \end{aligned} \quad (10)$$

На рис. 3а показано, как на кривой изменения СЛ с добавкой сильного ингибитора определяются период индукции $\tau_{0.5}$ и $\text{tg } \varphi = 1/T$, где T – время, отсекаемое касательной к точке перегиба СЛ кривой на пунктирной линии, определяющей интенсивность молекулярного свечения I_M . Используя величину $\tau_{0.5}$ по формуле (9), можно уточнить скорость инициирования радикалов, заданную инициатором, а с использованием величины $\text{tg } \varphi$ вычислить k_{inh} по формуле (7). Необходимо отметить, что $\text{tg } \varphi \sim k_{inh}/(2k_t)^{0.5}$, поэтому для вычислений по формуле (7) необходимо знать

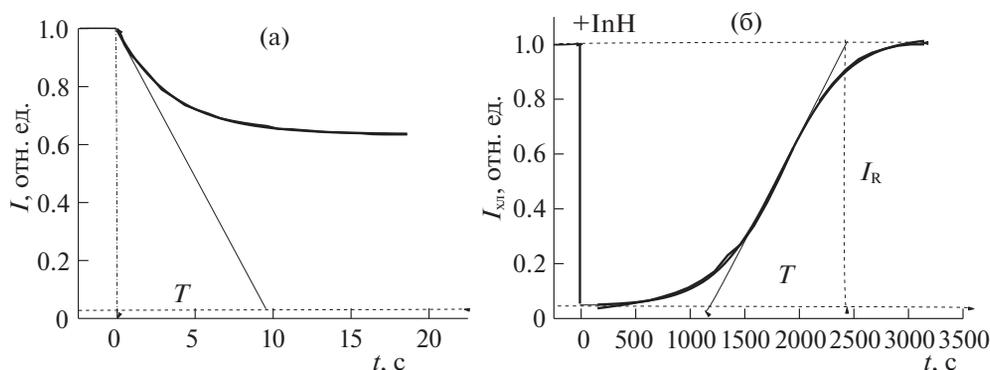


Рис. 4. Кинетические кривые СЛ при окислении 0.2 М фенилциклогексена в хлорбензоле с добавками ионола; активатор ch-Eu 0.001 М + нафталин, 0.31 М, 60°C; уровень молекулярного свечения отмечен пунктиром ($I_{R0} = I_0 - I_M$): а – 1.8×10^{-6} М InH₂, $W_i = 1.5 \times 10^{-8}$ М с⁻¹; б – 7.3×10^{-5} М InH₂, $W_i = 7.5 \times 10^{-8}$ М с⁻¹.

величину константы скорости квадратичного обрыва цепей k_t при окислении ЛН.

На рис. 3б представлено уменьшение интенсивности СЛ при добавке ингибитора умеренной активности, взятого в небольшом количестве, обеспечивающем неглубокое тушение СЛ, когда можно применить уравнение (8) для определения k_{inh} . Практически определение $\text{tg } \alpha = di/dt$ может быть сведено к измерению величины отрезка времени T от момента вброса ингибитора до пересечения касательной к началу кинетической кривой с уровнем молекулярного свечения (пунктирная линия, положение которой определено предшествующим вбросом хрома, рис. 3а):

при $T = 16$ с и $[\text{InH}_2] = 1.1 \times 10^{-6}$ М, $k_{inh} = 1/(2 \times 16 \times 1.1 \times 10^{-6}) = 2.8 \times 10^4$ (М с)⁻¹.

На рис. 4 представлены кинетические кривые СЛ при окислении фенилциклогексена с добавками ионола, иллюстрирующие предлагаемую схему проведения измерений констант скорости обрыва цепей на ингибиторе (рис. 4а) и квадратичного обрыва цепей k_t (рис. 4б).

– Сначала в реакционную смесь, содержащую инициатор, ЛН, активаторы – хелат европия и нафталин, растворенные в хлорбензоле, вводится сильный ингибитор хроман и измеряются уровни радикального I_{R0} и молекулярного I_M (отмечены пунктирной линией) свечения (см. рис. 3а). По периоду индукции уточняется величина скорости инициирования по формуле (9).

Вводится ингибитор умеренной активности, для которого из кинетической кривой СЛ в нестационарном режиме ингибирования при низких W_i можно рассчитать абсолютную величину k_{inh} по уравнению (8), измерив наклон касательной к началу кривой СЛ (рис. 3б и рис. 4а). Практически можно измерить величину отрезка времени T от момента вброса ингибитора до пересечения

касательной с уровнем молекулярного свечения (рис. 4а):

$$k_{inh} = 1/(2 \times 9 \times 1.8 \times 10^{-6}) = 3.1 \times 10^4 \text{ (М с)}^{-1}.$$

– При более высоких значениях $[\text{InH}]$ и W_i (рис. 4б) определяется тангенс угла наклона касательной в точке перегиба на выходе кривой СЛ из периода индукции ($\text{tg } \varphi = 1/T$, рис. 4б), пропорциональный отношению $k_{inh}/(2k_t)^{0.5}$,

$$\text{tg } \varphi = 1/1240 = 8.06 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

При измеренной k_{inh} можно вычислить константу скорости квадратичного обрыва цепей k_t по уравнению:

$$2k_t = \{(0.273k_{inh}W_i^{0.5})/\text{tg } \varphi\}^2.$$

Для фенилциклогексена $2k_t = 7.5 \times 10^6$ (М с)⁻¹.

В таблице 1 представлены константы скорости реакции квадратичного обрыва цепей и обрыва на ингибиторе (k_{inh}), полученные из анализа кинетических кривых СЛ при тушении ионолом и хроманом, для ряда ненасыщенных соединений

Примечательно, что β -ионон, содержащий карбонильную группу, способную образовывать водородные связи, в том числе с неэранированными фенолами [5, 8, 12], в отличие от остальных ненасыщенных углеводородов демонстрирует более низкие значения k_{inh} с хроманом, тогда как величины k_{inh} в реакции с ионолом близки для всех исследованных ненасыщенных соединений.

Таким образом, низкая растворимость активатора свечения ch-Eu, обычно применяемого для усиления интенсивности СЛ в процессах окисления, не обеспечивает достаточной интенсивности СЛ, ослабленной тушением самим ненасыщенным субстратом.

Усиление регистрируемой СЛ путем эстафетного переноса энергии возбуждения с эмиттера свечения на ch-Eu с использованием посредника

Таблица 1. Константы скорости реакции квадратичного обрыва цепей и обрыва на ингибиторе (k_{inh}) для ряда ненасыщенных соединений

Соединение/ингибитор	$*k_{inh} \times 10^{-4}$ (М с) ⁻¹	$*k_{inh}/(2k_t)^{0.5}$ (М с) ^{-0.5}	$*2k_t \times 10^{-6}$, (М с) ⁻¹
Циклогексен/ионол	2.7	13.0	4.3
Циклогексен/хроман	530	2650	4.0
β -Ионон/ионол	2.2	12.5	3.1
β -Ионон/хроман	360	1850	3.8
Лимонен/ионол	2.8	10.5	7.0
Лимонен/хроман	550	2010	7.5
Фенилциклогексен/ионол	3.1	11.3	

* Ошибка в определении констант не превышает 15%.

нафталина (Nph), а также разделение двух видов свечения (I_R и I_M), расширяет возможности применения метода и позволяет использовать кинетический аппарат обработки данных по интенсивности СЛ в процессах окисления в присутствии ненасыщенных соединений для определения ключевых кинетических характеристик реакций обрыва цепей на ингибиторах и квадратичной гибели пероксильных радикалов.

Авторы выражают благодарность профессору Васильеву Ростиславу Федоровичу и д.х.н Цаплеву Юрию Борисовичу за обсуждение статьи и ценные рекомендации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России 0082-2018-0006, № АААА-А18-118020890097-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laguerre M., Bayrasy C., Panya A. et al. // Crit Rev Food Sci. Nutr.* 2014. V. 55. № 2. P. 183. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.650335>
2. *Maldonado O.S., Lucas R., Comelles F. et al. // Tetrahedron.* 2011. V. 67. P. 7268.
3. *Ruiz-Ruiz J.C., Ortiz-Vazquez E.L., Segura-Campos M.R. // Crit Rev Food Sci Nutr.* 2017. V. 57. P. 1423.
4. *Song C., Shieh C., Wu Y. et al. // Progress in Lipid Research.* 2016. V. 62. P. 41.
5. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. 1965. М.: Наука, 375 с.
6. *Frankel E.N. Chapter 1: Free radical oxidation. Lipid oxidation (2nd ed.), Philadelphia, USA: Woodhead-Publishing.* 2012.
7. *Abdalla A.E., Roozen J.P.* Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. // *Food Chem.* 1999. V. 64. P. 323.
8. *Kancheva V., Slavova-Kazakova A., Fabbri D. et al. // Ibid.* 2014. V. 157. P. 263–274.
9. *Шляпникох В.Я., Карпунин О.Н., Постников Л.М. и др.* Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. 1966. М.: Наука, 300 с.
10. *Васильев Р.Ф., Русина И.Ф. // Докл. АН СССР.* 1964. Т. 156. № 6. С. 1402.
11. *Fedorova G.F., Trofimov A.V., Vasil'ev R.F., Veprintsev T.L. // ARKIVOC.* 2007. P. 163.
12. *Русина И.Ф., Карпунин О.Н., Касаикина О.Т. // Химическая физика.* 2013. Т. 32. № 8. С. 49.
13. *Fedorova G.F., Lapina V.A., Menshov V.A. et al. // Photochemistry and Photobiology.* 2019. <https://doi.org/10.1111/php.13058>
14. *Dawson W.R., Kropp J.L. and Windsor M.W. // J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 2410.
15. *Denisov E.T., Denisova T.G.* Handbook of Antioxidants: Bond Dissociation Energies, Rate Constants, Activation Energies and Enthalpies of Reactions. Boca Raton: CRC press, 2000. P. 289.
16. *Denisov E.T., Denisova T.G., Trepalin S.V., Drozdova T.I.* Database of Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry. Taylor and Francis, Boca Raton, 2005.
17. *Могилевич М.М., Плисс Е.М.* Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений М.: Химия, 1990. 240 с.
18. *Рубайло В.Л., Маслов С.А.* Жидкофазное окисление непредельных соединений. М.: Наука, 1989. 222 с.
19. *Budilarto E.S., Kamal-Eldin A. // Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2015. V. 117. P. 1095.
20. *Беляков В.А., Филиппова Т.В., Заседателев С.Ю., Блюмберг Э.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1979. № 5. С. 1485.
21. *Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. // Кинетика и катализ.* 2004. Т. 45. № 5. С. 655.
22. *Васильев Р.Ф., Трофимов А.В. // Там же.* 2009. Т. 50. № 4. С. 62.
23. *Belyakov V.A., Fedorova G.F., Vasil'ev R.F. // Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1993. V. 72. P. 73.
24. *Wildes P.D., White E.H. // J. Am. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 6286.
25. *Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Федорова Г.Ф. // Изв. АН. Сер. хим.* 1983. Т. 32. P. 2709.
26. *Wilson T. // Int. Rev. of Phys. Chem. Ser. 2. Chemical Kinetics.* 1976.
27. *Timmins G.S., dos Santos R.E., Whitwood A.C. et al. // Chem. Res. Toxicol.* 1997. V. 10. P. 1090.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ D,L-АЛАНИЛ-D,L-СЕРИНА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН

© 2021 г. А. И. Лыткин^а, О. Н. Крутова^а, В. В. Черников^а, А. А. Голубев^а, П. Д. Крутов^{а,*}

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 16.04.2021 г.

Принята к публикации 17.04.2021 г.

Значения стандартных энтальпий образования DL-аланил-D,L-серина рассчитаны по аддитивно групповому методу, основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первичного окружения для атомов. Определены тепловые эффекты растворения кристаллического DL-аланил-D,L-серина в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом в широком концентрационном интервале. Рассчитаны стандартные энтальпии образования пептида и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Ключевые слова: термодинамика, кислота, растворы, калориметр, энтальпия

DOI: 10.31857/S0044453721110121

Пептиды имеют большое биомедицинское значение, особенно велика их роль в эндокринологии. Пептидами являются многие важнейшие гормоны человека. Исследование различного рода систем, состоящих из биоорганических молекул – центральная задача современной физической химии, так как создает предпосылки к созданию новых перспективных материалов с заданными свойствами [1]. Подобные системы могут выступать в качестве биодатчиков, оптических фильтров, носителей лекарственных препаратов и др.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования DL-аланил-D,L-серина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения пептида в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

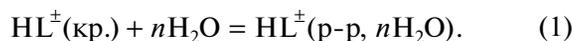
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения теплот растворения кристаллического DL-аланил-D,L-серина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [2]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 42.32 мл. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат KCl очища-

ли двукратной перекристаллизацией реактива марки “х.ч.” из бидистиллята. Согласование экспериментально полученных теплот растворения KCl(кр.) в воде $\Delta_{\text{sol}}H_{(\infty\text{H}_2\text{O})} = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [3] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески пептидов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 150°C. Содержание H₂O в пептиде составляло не более 0.2–0.3%. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [4]. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы KEV [5], результаты графической обработки полученных данных представлены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения DL-аланил-D,L-серина в воде можно представить схемой:



Стандартные энтальпии образования раствора DL-аланил-D,L-серина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

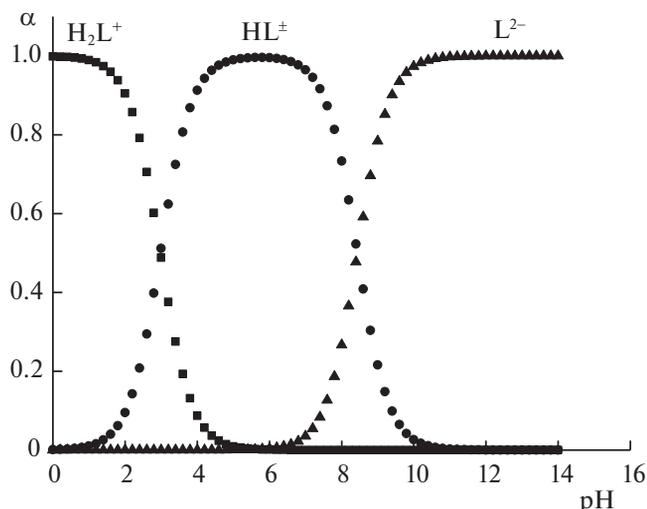


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения в водном растворе DL-аланил-D,L-серина при температуре 298.15 К.

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического DL-аланил-D,L-серина; $\Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K})$ – теплота растворения пептида (табл. 1). Величину стандартной энтальпии образования DL-аланил-D,L-серина рассчитывали по аддитивно групповому методу [6–8], основанному на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первоначального окружения для атомов. Расчет энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

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

где $\Delta_{\text{с(г)}} H_i^\circ$ – энергетический вклад в теплоту сгорания и образования определенной атомной группы, A_i – число таких атомных групп в молекуле, n – число типов атомных групп в молекуле. Исходные данные для расчета $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4(\text{тв.})) = -970.3$ кДж/моль представлены в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что энтальпия растворения DL-аланил-D,L-серина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Стандартную энтальпию образования цвиттер-иона DL-аланил-D,L-серина в состоянии, гипотетически недиссоциированном при конечном разведении в водном растворе, находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + (4) \\ + \alpha(\text{H}_2\text{L}^+) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+) - \alpha(\text{L}^-) \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm), \end{aligned}$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\alpha(\text{L}^-)$ – доли частиц H_2L^+ и L^- соответственно; $\Delta_{\text{dis}} H(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\Delta_{\text{dis}} H(\text{HL}^\pm)$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частицы H_2L^+ . Значения $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm)$ определены ранее [9]. Суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (4) не превышал 0.21 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

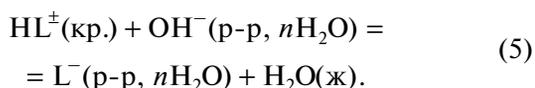
Стандартную энтальпию образования DL-аланил-D,L-серина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величины, полученных по уравнению (4), на нулевое значение моляльности раствора m (рис. 2). В результате по МНК найдена величина $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -960.6 \pm 1.9$ кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования частицы L^- в водном растворе определяли, используя данные по теплоте растворения пептида в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения DL-аланил-D,L-серина в воде (кДж/моль) при 298.15 К (m_{H} – масса навески пептида; m , моль $\text{HL}^\pm/1000$ кг H_2O ; α – разведение, моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль}$ HL^\pm)

$m_{\text{H}}, \text{Г}$	$m \times 10^3$	α	$-\Delta_{\text{sol}} H$	$m_{\text{H}}, \text{Г}$	$m \times 10^3$	α	$-\Delta_{\text{sol}} H$
0.0069	0.9083	59708	9.56	0.0425	4.527	12261	10.08
0.0073	0.9609	56436	9.63	0.0569	5.207	10658	10.11
0.0082	1.079	50242	9.65	0.0752	7.301	7602	10.16
0.0111	1.461	37116	9.74	0.0847	8.343	6653	10.18
0.0120	1.579	34332	9.85	0.0899	8.374	6629	10.23
0.0223	2.935	18474	9.88	0.0945	9.415	5895	10.28
0.0298	3.922	13825	9.99	0.1005	9.467	5863	10.32
0.0374	4.923	11015	10.04	0.1230	16.19	3349	10.39

1 : 2 (табл. 3). Процесс растворения пептида в растворе КОН можно представить схемой:



Расчет показал, что полнота протекания реакции (5) составляла не менее 99.9%. Поскольку в реакции (5) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения пептида при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [10]:

$$\Delta_r H_{(5)} = \Delta_r H_{(5)}^{\circ} + iI, \quad (6)$$

где $\Delta_r H_{(5)}$ и $\Delta_r H_{(5)}^{\circ}$ – тепловые эффекты процесса (5) при конечном и нулевом значениях ионной силы. Используя полученные величины $\Delta_r H_{(5)}^{\circ}$ и значения $\Delta_f H^{\circ}(\text{OH}^{-}, \text{р-р } \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$, $\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$, рекомендованные справочником [11], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^{\circ}(\text{L}^{-}, \text{р-р, } \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^{\circ}(\text{HL}^{\pm}, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H^{\circ}(\text{OH}^{-}, \text{р-р, } \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_r H_{(5)}^{\circ} - \\ - \Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -970.3 - 230.04 - 2.11 + 285.83 = \\ = -912.4 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (7)$$

Стандартную энтальпию образования частицы HL^{\pm} рассчитывали также по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^{\circ}(\text{HL}^{\pm}, \text{р-р, } \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^{\circ}(\text{L}^{-}, \text{р-р, } \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{dis}} H^{\circ}(\text{HL}^{\pm}, 298.15 \text{ K}) = -912.4 - 48.18 = \\ = -960.6 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (8)$$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона пептида удовлетворительно согласуется с ранее полученной величиной. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений $\Delta_f H^{\circ}(\text{HL}^{\pm}, \text{р-р, } \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -933.9 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}$.

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^{+} рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{L}^{+}, \text{р-р, } \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^{\circ}(\text{HL}^{\pm}, \text{р-р, } \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^{\circ}(\text{H}_2\text{L}^{+}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -960.6 - 17.01 = -977.6 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (9)$$

Значения стандартных энтальпий образования DL-аланил-D,L-серина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 4) получены впервые. Они являются ключевыми величинами

Таблица 2. Величины энергетических вкладов в величины энтальпий образования по классификации Бенсона

Группа	Количество групп	$-\Delta_f H^{\circ}(\text{тв.})_i$, кДж/моль
(C)–COOH	1	435.30
(C)–NH ₂	1	50.8
(C)–CH ₃	1	64.3
(N)(C) ₂ –CH	2	21.6
(N)(C)–C=O	1	182.3
(C) ₂ –NH	1	–28.9
CH ₂ –(C)(O)	1	16.6
OH–(C)	1	206.7

Таблица 3. Тепловые эффекты растворения DL-аланил-D,L-серина (кДж/моль) в водных растворах КОН при 298.15K (m_n – масса навески)

m_n , г	$C_{\text{кон}}^0$, моль/л	$-\Delta H_{\text{sol}}$	α
0.0085	0.002245	2.70 ± 0.20	0.9985
0.0085		2.52 ± 0.20	0.9988
0.0082		2.56 ± 0.20	0.9989
0.0186	0.004896	3.12 ± 0.21	0.9985
0.0188		3.07 ± 0.20	0.9986
0.0185		3.09 ± 0.21	0.9988
0.0602	0.01596	5.18 ± 0.20	0.9985
0.0601		5.10 ± 0.20	0.9985
0.0602		5.17 ± 0.21	0.9986

в термодинамике пептида, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с DL-аланил-D,L-серина.

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

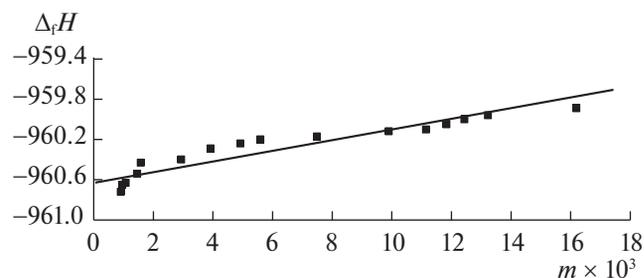


Рис. 2. Графическое определение стандартной энтальпии образования DL-аланил-D,L-серина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении.

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования DL-аланил-D,L-серина и продуктов его диссоциации в водном растворе, кДж/моль

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) \pm 1.9$
HL [±]	крист.	970.3
	р-р, H ₂ O, гип. недисс.	960.6
H ₂ L ⁺	р-р, H ₂ O, гип. недисс.	977.6
L ⁻	р-р, H ₂ O	912.4

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кобаяси Н.* Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси. М.: Изд-во БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. 134 с.
2. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 6. С. 69.
3. *Archer D. G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1.
4. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 2001. 463 с.
5. *Meshkov A.N., Gatov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
6. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
7. *Кизин А.Н., Лебедев Ю.А.* // Докл. АН СССР 1982. Т. 262. № 4. С. 914.
8. *Тахистов А.В., Пономарев Д.А.* Органическая масс-спектрометрия. С.-Петербург: ВВМ, 2002. С. 346.
9. *Гридчин С.Н., Пырзу Д.Ф.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 1. С. 5.
10. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.
11. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШАННОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) С ГИСТИДИНОМ И ДИАМИНАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. Д. Ф. Пырэу^{а,*}, М. Г. Никитина^а

^а Ивановский государственный университет, 153025 Иваново, Россия

*e-mail: pyreu@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 25.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Методами рН-метрии, калориметрии и спектрофотометрии изучено образование смешанно-лигандных комплексов в системах Ni(II)–His–Phen, En, где Phen – 1,10-фенантролин, а En – этилендиамин. Установлено образование смешанных комплексов различной стехиометрии и рассчитаны термодинамические параметры ($\lg K$, $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$) реакций их образования при 298.15 К и ионной силе $I = 0.5$ (KNO₃). Выявлен наиболее вероятный способ координации аминокислотного остатка в составе смешанных комплексов.

Ключевые слова: смешанно-лигандное комплексообразование, гистидин, фенантролин, калориметрия, дентатность

DOI: 10.31857/S0044453721110169

Тройные системы M(II)–аминокислота (комплексон)–гетероциклический диамин хорошо изучены в структурном отношении. Однако хорошая изученность структуры смешанно-лигандных комплексов в твердой фазе не позволяет выявлять особенности образования смешанных комплексов в растворе, где роль сольватационных процессов часто может играть ведущую роль. Более того, применение смешанных комплексов состава MYL (M = Cu (II), Ni (II), Zn (II), Y = аминокислота, моноаминный комплексон, L = Diyu, Phen) в различных биохимических методиках предполагает изучение их поведения именно в растворе.

В частности, упомянутые выше гетеролигандные комплексы используются в медицине в качестве зондов для конформационных исследований нуклеиновых кислот, а также для геномных исследований. Среди комплексов металлов с противоопухолевой активностью следует отметить комплекс меди (II) с 1,10-фенантролином. О способности комплекса CuPhen₂²⁺ вызывать расщепление ДНК впервые было сообщено Сигманом в 1979 г. [1]. Нуклеазная активность фенантролинового комплекса меди стимулировала поиск и синтез новых смешанных комплексов, содержащих как производные фенантролина, так и дополнительные лиганды, которые придают новые функции этим комплексам. В частности, было

показано, что комплексы меди (II), содержащие молекулу антибиотика (тетрациклин или доксициклин) и 1,10-фенантролин, ингибируют рост клеточной линии хронического миелогенного лейкоза и расщепляют ДНК в мягких условиях и в отсутствие дополнительных агентов [2]. Растет число исследований противоопухолевой активности смешанных комплексов меди, содержащих как фенантролин, так и его производные, а также дополнительные лиганды среди аминокислот и других биомолекул [3].

В серии структурных исследований кристаллических смешанных комплексов 3d-металлов с аминокислотами и гетероциклическими аминами показана роль гидрофобного межлигандного взаимодействия, а также π -стэкинга и его влияние на стабильность гетеролигандных комплексов [4]. Эти факторы, играющие важную роль как в экстростабилизации самих комплексов, так и их биологической активности, требуют учета и оценки их вклада в наблюдаемые величины.

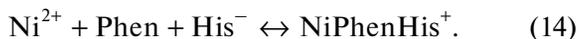
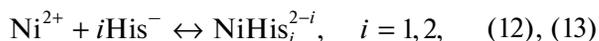
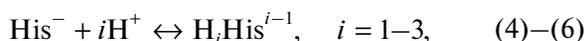
В большинстве работ, посвященных изучению смешанного комплексообразования в указанных тройных системах [5–7], авторы, как правило, ограничиваются расчетом констант, не прибегая к получению полных термодинамических характеристик изучаемых процессов. Установление состава смешанных комплексов в этих работах часто нельзя признать максимально корректным, поскольку отсутствует критический выбор адек-

ватной эксперименту модели комплексообразования. Указание на наиболее вероятное строение этих комплексов часто основывается лишь на сравнительном анализе констант равновесия. Комплексы никеля авторами изучались в значительно меньшей степени, чем комплексы меди. По этой причине было актуальным более детально изучить ионный состав системы Ni(II)–His–Phen в водном растворе и выявить способы координации лигандов в смешанных комплексах, используя термодинамический подход. Для этой системы полные термодинамические параметры тройного комплексообразования отсутствуют в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали нитрат никеля(II) марки “ч.д.а.”. Концентрацию металла в растворе устанавливали комплексонометрически. Бескарбонатный раствор гидроксида натрия готовили по обычной методике на дистиллированной воде, свободной от CO₂. Солянокислые L-гистидин (Reanal) и 1,10-фенантролин (Acros), а также сернокислый этилендиамин марки “ч.д.а.” использовали без дополнительной очистки. Используемый для создания ионной силы нитрат калия марки “ч.д.а.” дважды перекристаллизовывали из водного раствора.

В ходе работы проводили серию рН-потенциометрических титрований растворов (Ni(NO₃)₂ + HHis · HCl + HPhen · HCl (En · H₂SO₄) + KNO₃) раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0.5 (KNO₃) при соотношениях Ni : His : Phen (En) = 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1 и 1 : 1 : 2. Концентрация гистидина во всех опытах составляла 0.01 моль/л. ЭДС цепи с переносом, включающей стеклянный и хлорсеребряный электроды, измеряли компенсационным методом. Соответствие экспериментально найденного наклона водородной функции стеклянного электрода (η) к теоретическому проверяли по трем стандартным буферным растворам в области рН 2–9. Обработку экспериментальных данных рН-метрических измерений проводили по программе РНМЕТР [8], основанной на минимизации функции правдоподобия $F = \sum (p_c H_{\text{эксп}} - p_c H_{\text{расч}})^2$, где $p_c H = -\lg[H^+]$ – экспериментальные и рассчитанные по модели величины соответственно, с учетом протекания реакций:



Обработка кривых титрования при соотношении Ni : His : L (L = En, Phen) = 1 : 1 : 1 показала, что согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигалось при учете образования смешанных комплексов состава NiHisL⁺, NiHHisL²⁺ и NiHisLH₋₁. При соотношении Ni : His : L = 1 : 1 : 2 удалось выявить образование в растворе смешанных комплексов состава NiHisL₂⁺ и NiHHisL₂²⁺ в случае L = En и NiHisL₂⁺ и NiHisLH₋₁L₂²⁺ в случае L = Phen. Обработка кривых титрования при соотношении Ni : His : L = 1 : 2 : 1 показала согласие между рассчитанной кривой и экспериментом при учете образования смешанных комплексов состава NiHis₂L, NiHHis₂L⁺ и NiHis₂H₋₁L⁻ в двух изучаемых системах. Хотя *трис*-этилендиаминные или *трис*-фенантролиновые комплексы Ni хорошо изучены, и координационные возможности Ni(II) позволяют ему координировать три бидентатных аминных или аминокарбоксилатных лиганда, изучение этих систем ограничивается только соотношением Ni : аминокислота : диамин = 1 : 1 : 1. В литературе отсутствует указание на образование смешанных комплексов, содержащих три диаминных и аминокислотных остатков. Рассчитанные константы устойчивости смешанных комплексов приведены в табл. 1. Диаграммы долевого распределения в системах Ni–His⁻–L–H⁺ при различных соотношениях Ni : His : L представлены на рис. 1–5.

Значения констант кислотной диссоциации гистидина, а также основной диссоциации фенантролина и этилендиамина были взяты по данным критических обзоров [9, 10]. Рекомендованные значения констант устойчивости комплексов Ni с гистидином и фенантролином также были взяты по данным критического обзора [9] и работы [11], соответственно.

Определение тепловых эффектов проводили на ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой и термисторным датчиком температуры. Надежность работы калориметра проверяли по теплоте растворения KCl в воде при 298.15 К. Измеряли тепловые эффекты смешения Δ_{mix}H раствора нитрата никеля(II) со щелочными растворами, содержащими гистидин и фенантролин (en), а также фоновый электролит (KNO₃). Концентрация ионов Ni²⁺ после смешения со-

Таблица 1. Константы устойчивости ($\lg \beta$) смешанных комплексов никеля с гистидином и диаминами при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3)

Равновесие	Ni : L : His = 1 : 1 : 1		Ni : L : His = 1 : 2 : 1		Ni : L : His = 1 : 1 : 2	
	L = En	L = Phen	L = En	L = Phen	L = En	L = Phen
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{His}^- = \text{NiLHis}^+$	15.62 ± 0.03	17.45 ± 0.03				
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{His}^- + \text{H}^+ = \text{NiLHHis}^{2+}$	21.34 ± 0.22	21.79 ± 0.08				
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{His}^- = \text{NiLHisH}_{-1} + \text{H}^+$	4.01 ± 0.07	6.48 ± 0.07				
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L} + \text{His}^- = \text{NiL}_2\text{His}^+$			19.05 ± 0.07	23.00 ± 0.11		
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L} + \text{His}^- + \text{H}^+ = \text{NiL}_2\text{HHis}^{2+}$			28.17 ± 0.09	—		
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L} + \text{His}^- = \text{NiL}_2\text{HisH}_{-1} + \text{H}^+$			—	11.49 ± 0.15		
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + 2\text{His}^- = \text{NiLHis}_2$					19.04 ± 0.06	21.18 ± 0.07
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + 2\text{His}^- + \text{H}^+ = \text{NiLHHis}_2^+$					28.06 ± 0.07	29.09 ± 0.09
$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + 2\text{His}^- = \text{NiLHis}_2\text{H}_{-1} + \text{H}^+$					7.580 ± 0.10	9.80 ± 0.09

ставляла 0.003–0.005 моль/л. Компьютерное моделирование равновесий по программе RRSU [8] позволило подобрать оптимальные условия проведения термодимического эксперимента. Часть данных по тепловым эффектам смешения в изучаемых системах приведена в табл. 2, 3. Обработку данных калориметрических измерений проводили по программе HEAT [8] с учетом вкладов процессов (1), (2)–(13), а также образования смешанных комплексов указанных выше составов в суммарный тепловой эффект.

Для систем Ni–His–L (L = En, Phen) были сняты электронные спектры поглощения, представленные на рис. 6, 7. Была приготовлена серия растворов, содержащих катион никеля(II), гистидин и диаминовый лиганд, при различных значениях pH. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре КФК-3 в кюветках

длиной 5 см. Раствором сравнения служил 0.5 М раствор KNO_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Смешанное комплексообразование с участием 3d-металлов, аминокислот и диаминовых лигандов изучалось ранее в серии работ японских авторов [12–16]. В частности в работе [13] были выделены в кристаллическом виде комплексные соединения состава $\text{Cu}(\text{L-}/\text{D-His})(\text{AA})$ ($\text{AA} = \text{L-}/\text{D-Asn}, \text{L-Gln}, \text{L-Ser}, \text{L-гомосерин}, \text{L-цитруллин} (\text{L-Cit}))$ с участием аминокислот L- или D-рядов. В своей обзорной статье [15] они подробно анализируют причины повышенной устойчивости указанных комплексов в свете стереоселективного эффекта. Важная роль при этом отводится межмолекулярным водородным связям и увеличению дентатности аминокислотных остатков D-

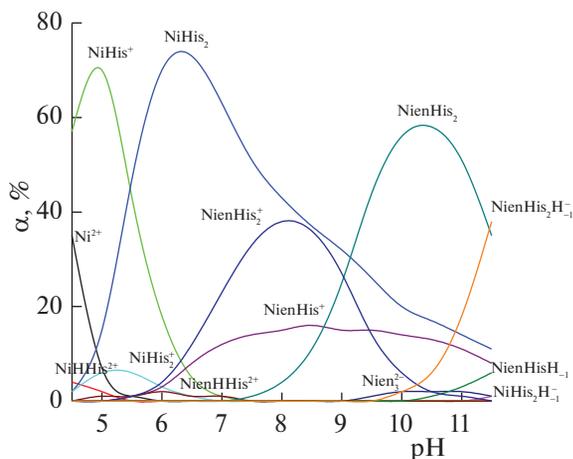


Рис. 1. Диаграммы долевого распределения частиц в системе Ni–En–His при соотношении 1 : 1 : 2, $C_{\text{Ni}} = 0.01$ моль/л.

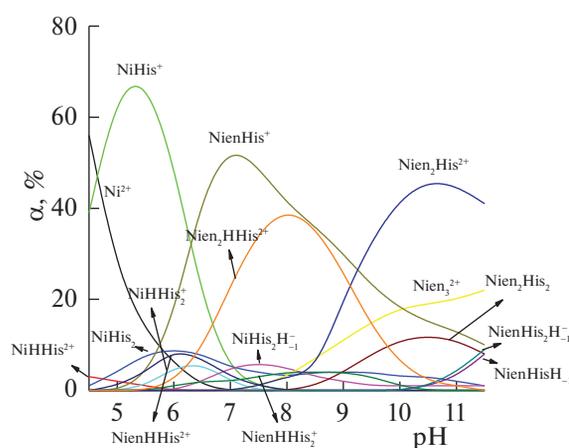


Рис. 2. Диаграммы долевого распределения частиц в системе Ni–En–His при соотношении 1 : 2 : 1, $C_{\text{Ni}} = 0.01$ моль/л.

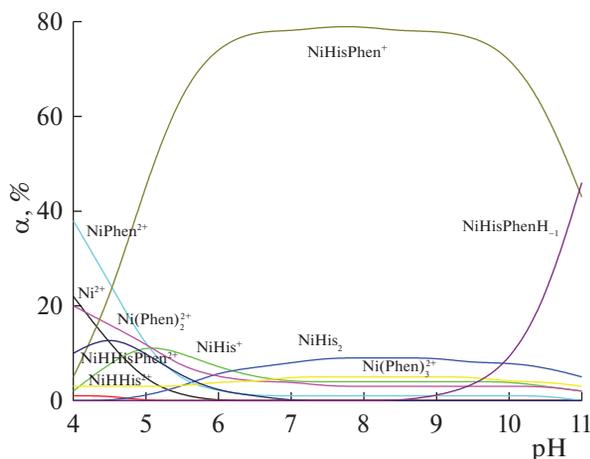


Рис. 3. Диаграммы долевого распределения частиц в системе Ni–Phen–His при соотношении 1 : 1 : 1 ($C_{Ni} = 0.01$ моль/л).

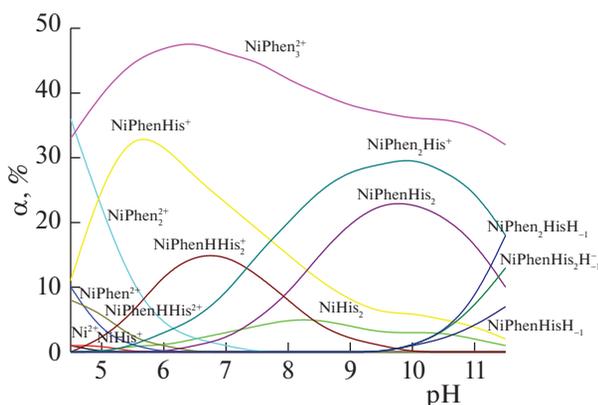


Рис. 5. Диаграммы долевого распределения частиц в системе Ni–Phen–His при соотношении 1 : 2 : 1 ($C_{Ni} = 0.01$ моль/л).

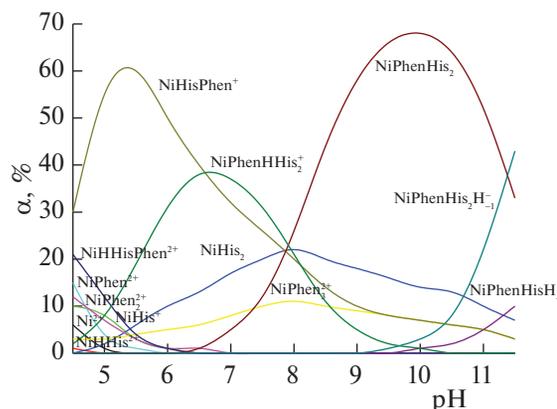


Рис. 4. Диаграммы долевого распределения частиц в системе Ni–Phen–His при соотношении 1 : 1 : 2 ($C_{Ni} = 0.01$ моль/л).

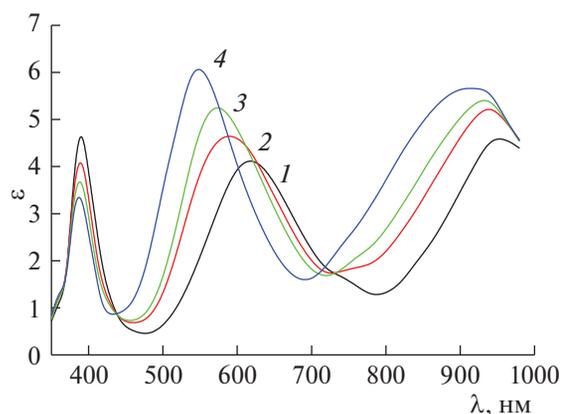


Рис. 6. Электронные спектры поглощения растворов в системе Ni–en–His при соотношении 1 : 1 : 1 и pH 5.89 (1), 6.90 (2), 7.23 (3), 8.30 (4); $C_{Ni(II)} = 0.01$ моль/л, 20°C, $I = 0.5$ (KNO₃).

и L-ряда. В качестве модели для оценки величины межлигандного взаимодействия авторы рассматривают константы гипотетического равновесия вида



Здесь лиганды A^* и V^* имеют похожие координированные группы (донорные атомы), но лишены дополнительных взаимодействующих групп, поэтому межлигандное взаимодействие возможно только в комплексах вида MAV. В частности, в работах [14, 15] в качестве лигандов A^* и V^* выступают этилендиамин (En) и L-аланин. По мнению авторов [12], дополнительное взаимодействие по типу стэкинг-эффекта происходит между ароматическими кольцами, включающими координированные атомы азота, и ароматическими фрагментами боковых цепей координированных остатков аминокислот. Выраженная стабилизация

тройных комплексов вследствие π -стэкинга была обнаружена для систем CuAV ($A = Phen, Bru; V = Trp$ и $HtrpOH$). Смешанные комплексы с тирозином (TyrOH) и гидрокситриптофаном (HtrpOH) оказались более устойчивы, чем соответствующие комплексы с Phe и Trp соответственно, что, по мнению авторов, указывает на влияние фенольной группы.

В недавней работе [17] потенциометрически были изучены смешанные комплексы Ni(II) с 1,10-фенантролином (и его производными) и рядом аминокислот (Gly, Leu, Phe, Met, Trp, Asn, Gln). Авторы ограничились только изучением соотношения Ni : фенантролин : аминокислота = 1 : 1 : 1. Это не позволило авторам выявить как составы всех присутствующих в растворе комплексных частиц, так и возможное участие боковых групп аминокислот в координации. Коорди-

Таблица 2. Тепловые эффекты смешения раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.9527 моль/кг р-ра) с щелочными растворами гистидина и фенантролина при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3)

Навеска раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, г	Концентрация Ni^{2+} после смешения, моль/л	$\Delta_{\text{mix}}H$, кДж/моль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H$, кДж/моль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
$C_{\text{His}} = 0.005115$ моль/л; $C_{\text{Phen}} = 0.005164$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.0000910$ моль/л			
0.26280	0.004999	-82.121	-78.404
0.26390	0.005020	-82.019	-78.302
$C_{\text{His}} = 0.005138$ моль/л; $C_{\text{Phen}} = 0.005284$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.005313$ моль/л			
0.26765	0.005092	-57.816	-54.099
0.26575	0.005056	-58.432	-54.715
$C_{\text{His}} = 0.003448$ моль/л; $C_{\text{Phen}} = 0.006806$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.00006643$ моль/л			
0.17700	0.003367	-115.966	-112.249
0.18100	0.003443	-113.989	-110.272
$C_{\text{His}} = 0.003492$ моль/л; $C_{\text{Phen}} = 0.006860$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.0001646$ моль/л			
0.18020	0.003428	-114.810	-111.093
0.18230	0.003468	-113.459	-109.742
$C_{\text{His}} = 0.005127$ моль/л; $C_{\text{Phen}} = 0.01029$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.005229$ моль/л			
0.26685	0.005076	-96.094	-92.377
0.26940	0.005125	-95.466	-91.749
$C_{\text{His}} = 0.006788$ моль/л; $C_{\text{Phen}} = 0.003432$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.0000322$ моль/л			
0.17870	0.003400	-96.209	-92.492
0.18015	0.003427	-95.806	-92.089
$C_{\text{His}} = 0.01022$ моль/л; $C_{\text{Phen}} = 0.005262$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.005293$ моль/л			
0.26325	0.005008	-85.726	-82.009
0.26375	0.005017	-85.192	-81.475

Таблица 3. Тепловые эффекты смешения раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.9527 моль/кг р-ра) с щелочными растворами гистидина и этилендиамина при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3)

Навеска раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, г	Концентрация Ni после смешения, моль/л	$\Delta_{\text{mix}}H$, кДж/моль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H$, кДж/моль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
$C_{\text{His}} = 0.005153$ моль/л; $C_{\text{en}} = 0.005144$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.000093$ моль/л			
0.26465	0.005035	-68.646	-64.929
0.26585	0.005057	-70.096	-66.379
$C_{\text{His}} = 0.004997$ моль/л; $C_{\text{en}} = 0.005138$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.005086$ моль/л			
0.26270	0.004997	-52.515	-48.434
0.26730	0.005180	-52.623	-48.906
$C_{\text{His}} = 0.0052175$ моль/л; $C_{\text{en}} = 0.01025$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.0001225$ моль/л			
0.27265	0.005187	-98.610	-94.893
0.26825	0.005103	-96.148	-92.431
$C_{\text{His}} = 0.005276$ моль/л; $C_{\text{en}} = 0.01024$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.005220$ моль/л			
0.26675	0.005075	-78.616	-74.893
0.26860	0.005110	-78.175	-74.458
$C_{\text{His}} = 0.01035$ моль/л; $C_{\text{en}} = 0.005213$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.0002484$ моль/л			
0.27090	0.005153	-81.172	-77.455
0.26960	0.005126	-80.983	-77.266
$C_{\text{His}} = 0.01029$ моль/л; $C_{\text{en}} = 0.005139$ моль/л; $C_{\text{H}^+} = 0.005226$ моль/л			
0.26985	0.005132	-73.768	-70.051
0.26465	0.005030	-74.469	-70.752

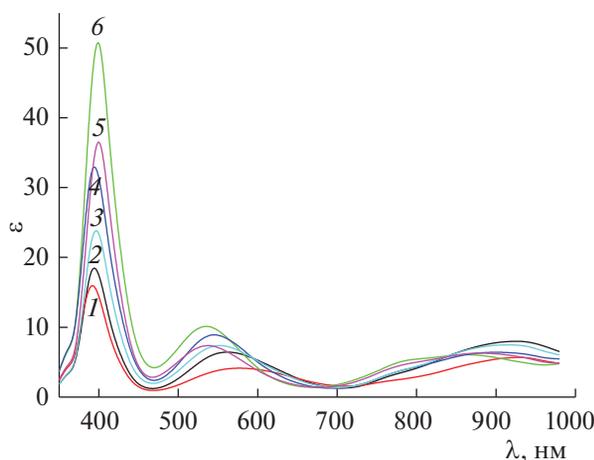


Рис. 7. Электронные спектры поглощения растворов в системе Ni–Phen–His при соотношении 1:1:1 (1,2), 1:1:2(3,4) и 1:2:1(5,6); pH: 5.25(1), 6.04(5), 7.01 (2), 7.09 (3), 9.58 (6), 9.71 (4); $C_{\text{Ni(II)}} = 0.005$ моль/л, 20°C, $I = 0.5$ (KNO₃).

национные возможности катиона никеля так же, как и геометрия комплексов значительно отличаются от таковых для меди(II). Выявить особенности координации аминных и аминокарбоксилатных лигандов в комплексах никеля позволяет анализ термодинамических и данных спектроскопии в видимой области. Отсутствие в литературе результатов исследований тепловых эффектов процессов не позволяло провести такой анализ. Многие из рассчитанных в настоящей работе констант устойчивости комплексов вида $\text{NiH}_n\text{His}_m\text{L}_k$ (заряд опущен) ($L = \text{En}, \text{Phen}$; $n = -1, 0, 1, 2$; $m, k = 1, 2$), а также тепловые эффекты их образования получены впервые.

Рассчитанные термодинамические параметры изученных реакций приведены в табл. 4. Необходимо отметить, что суммарные процессы присоединения аминокислотного остатка(ов) и молекул диаминовых лигандов к катиону никеля сопровождаются большими отрицательными изменениями энтальпии и положительными изменениями энтропии. Это связано, прежде всего, с вытеснением значительного числа молекул воды из внутренней координационной сферы. Присоединение одновременно трех лигандов, очевидно, приводит к образованию координационно-насыщенных комплексов и, как следствие, к полному вытеснению молекул воды. Экзотермичность реакций присоединения аминокислотных и диаминовых лигандов указывает на то, что образование связей между катионом никеля и донорными атомами азота — энтальпийно выгодный процесс, при котором компенсируются затраты тепла, связанные с дегидратацией центрального иона и лигандов. Однако суммарные процессы (табл. 3) оказываются малоинформа-

тивными при оценке возможного типа координации лигандов. Нами были рассчитаны термодинамические параметры присоединения анионной или цвиттер-ионной формы гистидина к моно- и бис-комплексам Ni(II) с этилендиамином (фенантролином). В этих процессах величина и знак изменения как энтальпии, так и энтропии в большей мере служат указанием на возможный тип координации лиганда. В качестве модельных процессов можно рассматривать вторую и третью ступени однороднолигандного комплексообразования Ni(II) с аминокарбоксилатными лигандами.

Так, реакции присоединения His^- к монокомплексам NiL^{2+} ($L = \text{En}, \text{Phen}$) и NiHis^+ имеют близкие значения констант равновесия и тепловых эффектов (табл. 4). По всей видимости, координация анионной формы гистидина здесь осуществляется через два донорных атома азота (так называемая гистамин-подобная координация ($N_{\text{am}}, N_{\text{im}}$) или по тридентатному способу ($N_{\text{am}}, N_{\text{im}}, \text{COO}$). Именно координация остатка гистидина посредством двух донорных атомов азота обеспечивает такой тепловой эффект и величину константы равновесия. Это происходит в условиях координационно-ненасыщенных комплексов $\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и $\text{NiHis}(\text{H}_2\text{O})_3^+$, когда присоединение остатка гистидина влечет за собой вытеснение внутрисферных молекул воды, что, в свою очередь, обуславливает положительное изменение энтропии в указанных процессах.

В реакциях присоединения остатка His^- к комплексам NiLHis^+ ($L = \text{En}, \text{Phen}$) значения констант равновесия и тепловых эффектов оказываются совершенно другими. В этом случае присоединение остатка гистидина возможно не только за счет вытеснения внутрисферной молекулы воды из $\text{NiLHis}(\text{H}_2\text{O})^+$, но и за счет понижения дентатности остатка гистидина. Значения констант равновесия и тепловых эффектов рассматриваемых процессов близки к аналогичным величинам образования глицинатного комплекса Ni по третьей ступени. Это указывает, прежде всего, на бидентатный характер присоединяемого остатка гистидина и глицинатный ($N_{\text{am}}, \text{COO}$) тип его координации. Изменение энтропии в данных процессах оказывается заметно менее положительным. Не менее интересно соотношение термодинамических параметров в реакциях вида $\text{NiL}_2^{2+} + \text{His}^- = \text{NiL}_2\text{His}^+$ ($L = \text{En}, \text{Phen}$). В этих процессах значения $\lg K$ оказываются заметно выше, чем в рассматриваемых выше процессах образования NiLHis_2 . В то же время термодинамические параметры процесса $\text{NiL}_2^{2+} + \text{His}^- = \text{NiEn}_2\text{His}^+$ близки к таковым для процесса $\text{NiGly}^+ + \text{Gly}^- = \text{NiGly}_2$. Это также демонстрирует

Таблица 4. Термодинамические параметры образования смешанных комплексов в системах Ni(II) – His – L (L = En, Phen) при 298 К и $I = 0.5$ (KNO₃)

Равновесие	lg K	$-\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/(моль К)
$Ni^{2+} + En + His^- \leftrightarrow NiEnHis^+$	15.62 ± 0.03	89.16 ± 0.17	-67.38 ± 1.08	73.0 ± 3.7
$Ni^{2+} + 2En + His^- \leftrightarrow NiEn_2His^+$	19.50 ± 0.07	111.30 ± 0.40	-97.00 ± 0.34	48.0 ± 1.8
$Ni^{2+} + En + 2His^- \leftrightarrow NiEnHis_2$	19.04 ± 0.06	108.67 ± 0.34	-82.14 ± 0.91	36.1 ± 3.2
$Ni^{2+} + 2En + His^- + H^+ \leftrightarrow NiEn_2HHis^{2+}$	28.17 ± 0.09	160.79 ± 0.51	-139.41 ± 1.06	71.7 ± 3.9
$Ni^{2+} + En + 2His^- + H^+ \leftrightarrow NiEnHHis_2^+$	28.06 ± 0.07	160.16 ± 0.40	-128.14 ± 1.25	107.4 ± 4.4
$Ni^{2+} + Phen + His^- \leftrightarrow NiPhenHis^+$	17.45 ± 0.03	99.60 ± 0.17	-80.48 ± 0.64	64.1 ± 2.2
$Ni^{2+} + Phen + His^- + H^+ \leftrightarrow NiPhenHHis^+$	21.79 ± 0.08	124.38 ± 0.46	-119.0 ± 2.5	18 ± 9
$Ni^{2+} + 2Phen + His^- \leftrightarrow NiPhen_2His^+$	23.00 ± 0.11	131.28 ± 0.63	-129.76 ± 1.78	5.1 ± 6.3
$Ni^{2+} + Phen + 2His^- \leftrightarrow NiPhenHis_2$	21.18 ± 0.07	120.89 ± 0.40	-96.46 ± 1.34	81.9 ± 5.0
$Ni^{2+} + Phen + 2His^- + H^+ \leftrightarrow NiPhenHHis_2^+$	29.09 ± 0.09	166.04 ± 0.51	-132.40 ± 1.84	112.8 ± 6.4
$NiEn^{2+} + His^- \leftrightarrow NiEnHis^+$	8.15 ± 0.03	46.52 ± 0.17	-31.02 ± 1.08	52.0 ± 3.7
$NiPhen^{2+} + His^- \leftrightarrow NiPhenHis^+$	8.65 ± 0.03	49.37 ± 0.17	-33.62 ± 0.64	52.8 ± 2.2
$NiEn_2^{2+} + His^- \leftrightarrow NiEn_2His^+$	5.76 ± 0.07	32.88 ± 0.40	-23.34 ± 0.34	32.0 ± 1.8
$NiPhen_2^{2+} + His^- \leftrightarrow NiPhen_2His^+$	5.9 ± 0.11	33.68 ± 0.63	-43.99 ± 1.78	-34.6 ± 6.3
$NiEnHis^+ + His^- \leftrightarrow NiEnHis_2$	3.42 ± 0.07	19.52 ± 0.40	-14.8 ± 1.4	16.0 ± 3.2
$NiPhenHis^+ + His^- \leftrightarrow NiPhenHis_2$	3.73 ± 0.08	21.29 ± 0.46	-15.98 ± 1.48	17.8 ± 5.2
$NiPhen^{2+} + His^- + H^+ \leftrightarrow NiPhenHHis^{2+}$	12.99 ± 0.08	74.15 ± 0.46	-72.1 ± 2.5	7 ± 9
$NiPhen^{2+} + HHis \leftrightarrow NiPhenHHis^{2+}$	3.79*	21.63	-27.0*	-18
	6.72**	38.36	-41.6**	-11
$NiEn_2^{2+} + His^- + H^+ \leftrightarrow NiEn_2HHis^{2+}$	14.43 ± 0.09	82.36 ± 0.51	-65.75 ± 1.06	55.7 ± 3.9
$NiEnHis^+ + His^- + H^+ \leftrightarrow NiEnHHis_2^+$	12.44 ± 0.07	71.0 ± 0.39	-72.03 ± 1.25	-3.5 ± 4.0
$NiPhenHis^+ + His^- + H^+ \leftrightarrow NiPhenHHis_2^+$	11.64 ± 0.10	66.44 ± 0.57	-51.92 ± 1.95	48.7 ± 6.8
$NiPhenHis^+ + HHis \leftrightarrow NiPhenHHis_2^+$	2.44*	13.93	-6.8*	24.0
	5.37**	30.65	-21.4**	31.0
$NiEn_2^{2+} + HHis \leftrightarrow NiEn_2HHis^{2+}$	5.23*	29.85	-20.6*	31.0
	8.16**	46.40	-35.25**	37.4
$NiEnHis^+ + HHis \leftrightarrow NiEnHHis_2^+$	3.24*	18.49	-25.5*	-23.5
	6.17**	35.21	-40.5**	-17.7

* Данные рассчитаны с учетом протонирования α-аминогруппы гистидина.

** Данные рассчитаны с учетом протонирования имидазольного фрагмента гистидина.

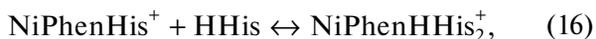
наиболее вероятный бидентатный характер остатка гистидина в указанном комплексе и глицинатный тип его координации.

Обращает на себя внимание резко выраженная экзотермичность образования комплекса NiPhen₂His⁺. Возможное объяснение этого – межлигандное взаимодействие π-систем одного из остатков фенантролина и имидазольного фрагмента гистидина. На данный элемент “дополнительного” структурирования косвенно указывает отрицательное изменение энтропии. Гистамин-подобная координация (N_{am}, N_{im}) остатка гистидина вряд ли может объяснить столь резкий рост экзотермичности этого процесса. Тем не ме-

нее, возможная сольватация не участвующей в координации карбоксильной группы гистидина в составе NiPhen₂His⁺ должна сопровождаться как ростом экзотермичности, так и потерей энтропии. Однако такое строение рассматриваемого комплекса кажется менее вероятным.

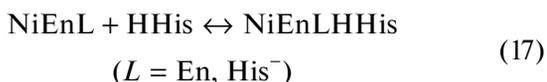
Наибольшие трудности возникают при оценке вероятного строения смешанных комплексов, включающих цвиттер-ионную форму гистидина. Термодинамические характеристики присоединения HHis[±] к комплексам NiLHis⁺ (L = En, Phen) рассчитывались нами, исходя из двух возможных способов протонирования остатка гистидина – по α-аминогруппе и имидазольному

кольцу. Это давало возможность определить наиболее вероятный тип координации цвиттер-ионной формы гистидина: посредством имидазольного фрагмента (протонированной оказывается α -аминогруппа) или глицинатного фрагмента (протонированным оказывается имидазольный фрагмент). Так, термодинамические параметры процесса



рассчитанные с учетом протонирования имидазольного фрагмента (табл. 4), оказываются весьма близки к таковым для процесса $\text{NiGly}^+ + \text{Gly}^- = \text{NiGly}_2$, т.е. в этом случае скорее реализуется глицинатный тип координации остатка гистидина. Однако нельзя до конца отбрасывать возможность координации через имидазольный фрагмент, когда значения $\lg K$ и $-\Delta H$ (табл. 4) оказываются заметно ниже в силу монодентатного характера остатка гистидина при таком способе координации.

В случае процессов



(заряды опущены) термодинамические параметры, рассчитанные с учетом протонирования имидазольного фрагмента и предполагающие координацию по глицинатному фрагменту, оказываются сильно завышенными. В то же время учет протонирования α -аминогруппы и координации через имидазольный фрагмент приводит к более правдоподобным значениям $\lg K$ и $-H$ (табл. 4). Это косвенно указывает на возможный монодентатный характер цвиттер-ионной формы гистидина в комплексах NiEnLNHis ($L = \text{En}, \text{His}^-$). Таким образом, в условиях, когда комплекс не располагает достаточным количеством вакантных координационных мест, координация цвиттер-ионной формы гистидина осуществляется преимущественно через имидазольный фрагмент, а протонированию подвергается более основная α -аминогруппа.

Из спектральных данных, представленных на рис. 7, хорошо заметны рост и смещение полосы при 600 нм, обусловленные увеличением числа координированных атомов азота. В частности, депротонирование комплекса NiPhenNHis_2^+ и образование комплекса NiPhenHis^+ сопровождаются усилением и коротковолновым сдвигом указанной полосы поглощения. Это связано с переходом от окружения катиона никеля $\{2N_{\text{py}}^{\text{Phen}}, N_{\text{am}}, O_{\text{COO}}\}$ к окружению $\{2N_{\text{py}}^{\text{Phen}}, N_{\text{am}}, N_{\text{im}}, O_{\text{COO}}\}$. Еще более мощный сдвиг и усиление полос при 600 и 400 нм происходят при присоединении второго остатка гистидина или фенантролина. При

этом максимальный рост интенсивности полосы при 400 нм отмечается в растворах смешанных комплексов с двумя молекулами фенантролина. Максимальным оказывается и коротковолновый сдвиг полосы при 600 нм в спектре раствора, содержащего $\text{NiPhen}_2\text{His}^+$. Наряду с максимальным значением экзоэффекта при образовании этого комплекса такие изменения в спектре служат доказательством образования комплекса с пятью или шестью координированными атомами азота.

Полученные в настоящей работе и имеющиеся в литературе данные по образованию комплексов Ni с гистидином и диаминами позволили рассчитать термодинамические параметры реакций сопропорционирования вида:



Рассматриваемые процессы сопропорционирования энтропийно выгодны. Положительное значение энтропии в этих процессах обусловлено в основном вытеснением внутрисферных молекул воды из $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2^+$ при образовании смешанных комплексов. Ранее для систем Ni–Nta–L ($L = \text{En}$ [18], Phen [19]) было установлено, что константы равновесия реакции сопропорционирования (18) велики, т.е. смешанные комплексы состава MNtaL^- весьма устойчивы к распаду на однородные. Основная причина этого – эффект, связанный с увеличением дентатности Nta в смешанном комплексе MNtaL^- по сравнению с комплексом $\text{M}(\text{Nta})_2^{4-}$. Большое положительное значение энтропии в указанных процессах обусловлено не только вытеснением внутрисферных молекул воды, но и высвобождением внешнесферных молекул воды из гидратных оболочек $\text{M}(\text{Nta})_2^{4-}$ при образовании смешанных комплексов. Для иминодиацетатов металлов эффект, связанный с увеличением его дентатности в смешанном комплексе NiIdaL по сравнению с комплексом $\text{Ni}(\text{Ida})_2^{2-}$, отсутствует. Это приводит к меньшим значениям $\lg K_{18}$ и $\Delta_r S_{18}$ для реакций с участием иминодиацетата никеля (табл. 5). И хотя при образовании комплексов NiHisL^+ эффект, связанный с увеличением дентатности гистидина в смешанном комплексе по сравнению с комплексом NiHis_2 , формально также отсутствует, рассчитанные здесь значения $\lg K_{18}$ и $\Delta_r S_{18}$ указывают на определенную стабилизацию смешанного комплекса. Это может быть обусловлено не только увеличением фактической дентатности аминокислотного остатка, но и межлигандным взаимодействием. В случае фенантролина процесс (18) слабо экзотермичен. И хотя межлигандное взаимодействие π -систем остатка фенантролина и имидазольного фрагмента гистидина (π -стекинг) здесь исключается в силу гистамин-по-

Таблица 5. Термодинамические параметры реакций $\text{NiY}_2 + \text{NiL}_2 = 2\text{NiHisL}$ (L = En, Phen) при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO₃) ($\Delta_r H$, кДж/моль; $\Delta_r S$, Дж/(моль К))

Y	L = En			L = Phen		
	lg K	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	lg K	$\Delta_r H$	$\Delta_r S$
His	2.02	9.0	68.9	2.32	-5.1	27.3
Ida	-1.1	12.3 [20]	20.5	0.11	2.9 [19]	11.8
Nta	6.45	15.8 [18]	177.0	3.27	27.0 [19]	153.1

добной координации остатка гистидина, очевидно, что электронное влияние фенантролина приводит к дополнительной стабилизации смешанного комплекса по сравнению с алифатическим диамином.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ (заявка № FZZM-2021-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sigman D.S., Mazumder A., Perrin D.M.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 2295. <https://doi.org/10.1021/cr00022a011>
2. *Silva P.P., Guerra W., Silveira J.N. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 6414. <https://doi.org/10.1021/ic101791r>
3. *Silva P.P., Guerra W., Coelho dos Santos G. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 132. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.014>
4. *Fischer B.E., Sigel H.* // J Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 2998. <https://doi.org/10.1021/ja00529a021>
5. *Malik G.S., Singh S.P., Tandon J.P.* // Monatshefte fur Chemie. 1979. V. 110. P. 149. <https://doi.org/10.1007/BF00903758>
6. *Kumar K., Prasad D.R., Nigam P.C.* // Monatshefte fur Chemie. 1984. V. 115. P. 731. <https://doi.org/10.1007/BF01120968>
7. *Patel V.K., Bhattacharya P.K.* // Inorg. Chim. Acta. 1984. V. 92. P. 199. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87759-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87759-2)
8. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
9. *Pettit L.D.* // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 247. <https://doi.org/10.1351/pac198456020247>
10. *Paoletti P.* // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 491. <https://doi.org/10.1351/pac198456040491>
11. *Anderegg G.* // Helv. Chim. Acta. 1963. V. 46. P. 2813. <https://doi.org/10.1002/hlca.19630460740>
12. *Yamauchi O., Odani A.* // J Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5938. <https://doi.org/10.1021/ja00307a019>
13. *Yamauchi O., Sakurai T., Nakahara A.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4164. <https://doi.org/10.1021/ja00509a024>
14. *Yamauchi O., Odani A.* // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 100. P. 165. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)88304-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)88304-8)
15. *Yamauchi O., Odani A.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002. P. 3411. <https://doi.org/10.1039/B202385G>
16. *Masuda H., Sugimori T., Yamauchi O. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 180. P. 73. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83068-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83068-6)
17. *İnci D., Aydın R.* // J. Sol. Chem. 2021. V. 50. P. 128. <https://doi.org/10.1007/s10953-020-01046-3>
18. *Kozlovskii E.V., Pyreu D.F., Khochenkova T.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1158. <https://doi.org/10.1134/S0036023608070309>
19. *Pyreu D., Gridchin S.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 139. P. 1435. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08453-9>
20. *Козловский Е.В., Чистякова Г.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 4. С. 853.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 54.01;54.03

СОЛЬВАТОХРОМНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛЯРНОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ДИОКСИД УГЛЕРОДА – СПИРТ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

© 2021 г. Т. Э. Скребец^{а,*}, А. Д. Ивахнов^а, К. Г. Боголицын^а, К. С. Садкова^а

^а Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
163002 Архангельск, Россия

*e-mail: tskrebets@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Методом УФ-спектроскопии для смесей диоксид углерода–спирт (этанол, изопропанол) определены значения сольватохромных параметров Камле–Тафта и энергии Димрота–Райхардта при температурах от 295 К до 353 К и давлениях от 100 до 300 атм в широком диапазоне соотношений компонентов.

Ключевые слова: диоксид углерода, соразтворитель, этанол, изо-пропанол, сольватохромные параметры, энергия Димрота–Райхардта

DOI: 10.31857/S0044453721110212

Переход к экологически чистым процессам – одно из наиболее активно развивающихся направлений современной химии. Применяемые при этом растворители должны соответствовать принципам “зеленой” химии, т.е. быть безопасными, практичными, наносящими наименьший вред окружающей среде. Большинство растворителей, широко используемых как в промышленности, так и в химическом анализе представляют собой молекулярные органические соединения, не отвечающие современным экологическим требованиям. К тому же, будучи, в основном, производными нефти, они не бесконечны.

К “зеленым” растворителям относят воду, ионные жидкости, газы и жидкости, находящиеся выше критической температуры (так называемые сверхкритические флюиды), перфторан и некоторые другие вещества. Вода, являясь самым экологичным растворителем, уступает остальным в этом перечне по растворяющей способности, так как не способна растворить большинство органических веществ. Высокой растворяющей способностью обладают сверхкритические флюиды, сохраняя, при этом, все остальные преимущества “зеленых” растворителей. Сверхкритический диоксид углерода, используемый наиболее часто [1–3], обладает многочисленными достоинствами – низкой стоимостью, возможностью получения с высокой степенью чистоты, невоспламеняемостью, инертностью по отношению к многим веществам, умеренными критическими

параметрами (температура – 304 К, давление – 73 атм), смешиваемостью с большим спектром органических растворителей, слабым поглощением в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, низкими параметрами вязкости и поверхностного натяжения. Кроме того, он нетоксичен и при нормальных условиях испаряется, что облегчает получение веществ, свободных от растворителя. Однако, диоксид углерода, широко используемый в около и сверхкритическом состоянии, в обоих случаях является неполярным растворителем, поэтому нередко требует применения соразтворителя, позволяющего регулировать его растворяющую способность. Хорошая смешиваемость диоксида углерода с органическими растворителями позволяет использовать их в качестве соразтворителей или модификаторов. В качестве таких соразтворителей применяют *n*-спирты, ацетон, ксилолы и другие органические вещества, способные образовывать гомогенные системы с CO₂.

В настоящее время для изучения сольватационных процессов и растворяющей способности вещества, в том числе и в сверхкритическом состоянии, достаточно часто применяется шкала Димрота–Райхардта $E_T(30)$ и шкала Камле–Тафта, включающая параметры поляризуемости π^* , кислотности α и основности β [4–8]. Экспериментальное их определение основано на сдвиге

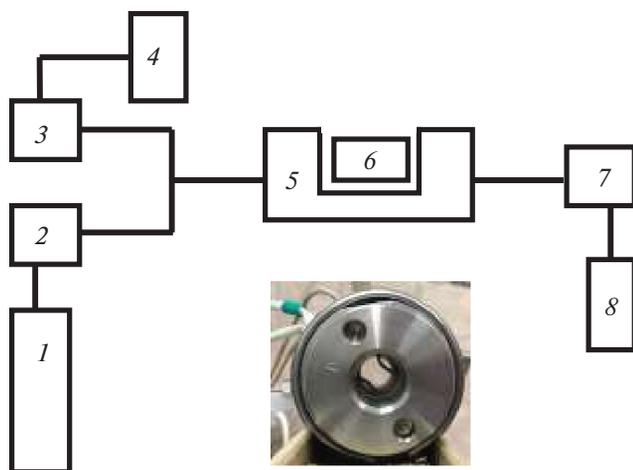


Рис. 1. Экспериментальная установка (на фото внешний вид оптической ячейки): 1 – баллон с растворителем, 2 – насос, 3 – насос для соразтворителя, 4 – соразтворитель, 5 – спектрофотометр, 6 – термостабируемая оптическая ячейка (внешний вид – на фото), 7 – регулятор давления, 8 – приемный сосуд.

характеристической полосы определенных спектральных индикаторов в спектре поглощения в УФ, видимой области спектра поглощения или в спектре флуоресценции.

Впервые сольватохромные параметры для диоксида углерода и его смесей с соразтворителем в сверхкритическом состоянии были определены по смещению спектральной полосы фенолового синего в зависимости от давления и доли соразтворителя [4]. В работе [7] были рассчитаны сольватохромные параметры бинарных смесей диоксида углерода с ацетоном и метанолом и установлено отсутствие линейной корреляции их с составом системы. Подбор индикаторов обусловлен растворимостью их в исследуемых системах и отсутствием перекрытия характеристической полосы индикатора полосой растворителя в спектре поглощения. Установлено, что величина параметра λ^* снижается для обеих систем при увеличении доли диоксида углерода, т.е. полярность/поляризуемость смеси может быть увеличена добавкой растворителя. Параметр кислотности α оказался наименее чувствительным к увеличению доли диоксида углерода и в смеси с метанолом, и в смеси с ацетоном.

Таким образом, несмотря на то, что спирты достаточно часто применяются как соразтворители для около- и сверхкритического диоксида углерода, авторы не обнаружили публикаций, посвященных изучению их влияния на параметры полярности таких систем.

Цель работы – определение энергии Димрота–Райхардта и сольватохромных параметров Камле–Тафта бинарных смесей диоксид углерода–спирт при повышенных давлениях и темпера-

турах в широком интервале соотношений компонентов. В качестве второго компонента бинарной системы выбраны этанол и изопропанол, наиболее часто применяемые в качестве соразтворителей диоксида углерода в процессах сверхкритической флюидной экстракции для регулирования растворяющей способности экстрагента, например, при экстракции хлорофиллов и каротиноидов из растительного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована экспериментальная установка на основе сверхкритического экстрактора MV-10ASFE (Waters, USA) (рис. 1). Диапазон рабочих параметров: максимальная температура 353 К, максимальное давление 350 атм. Спектры записывали на спектрофотометре Specord S300 UV VIS (Shimadzu Corp, Япония) с проточной оптической ячейкой (рис. 2), снабженной термостабирующей рубашкой (длина оптического пути 10 см, точность поддержания температуры 2 градуса). Стекла изготовлены из искусственного сапфира. В качестве сольватохромных индикаторов использовали 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенил-1-пиридино)-фенолят (бетаин Райхардта, 90%, Sigma-Aldrich, Германия) и бензофенон (97%, Sigma-Aldrich, Германия) для определения параметра E_T , 4-нитрофенол (99%, АО Вектон) для определения β и 4-нитроанизол (97%, Sigma-Aldrich, Германия) для определения π . Диоксид углерода CO_2 (пищевой) произведен “БС Технологии”. Для записи УФ-спектров использовали растворы индикаторов такой концентрации, чтобы величина оптической плотности находилась в диапазоне 0.4–1.0 единицы. Абсолютная ошибка определения положения характеристического максимума поглощения составила ± 0.1 нм.

Для расчета энергии Димрота–Райхардта (ккал/моль) обычно используют уравнение [5]:

$$E_T(30) = hcN_A\nu_{\max} = 28590/\lambda_{\max},$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, N_A – число Авогадро, ν_{\max} и λ_{\max} – волновое число (м^{-1}) и длина волны (нм) в максимуме поглощения красителя соответственно. Поскольку диоксид углерода в смеси со спиртом протонирует бетаин Райхардта благодаря образованию метилкарбоновой кислоты [7–10], в эксперименте был использован бензофенон, как соединение с меньшей основностью. Для бензофенона установлены максимумы поглощения в некоторых органических растворителях и проведено сравнение их с максимумами поглощения красителя бетаина Райхардта в тех же растворителях (по данным [11]). Регрессионная зависимость λ_{\max} от λ_{BPh} имеет линейный характер (уравнение зависимости $\lambda_{\max} = 10.2\lambda_{\text{BPh}} - 2024.9$, достоверность аппроксимации 0.98), далее ее использовали для

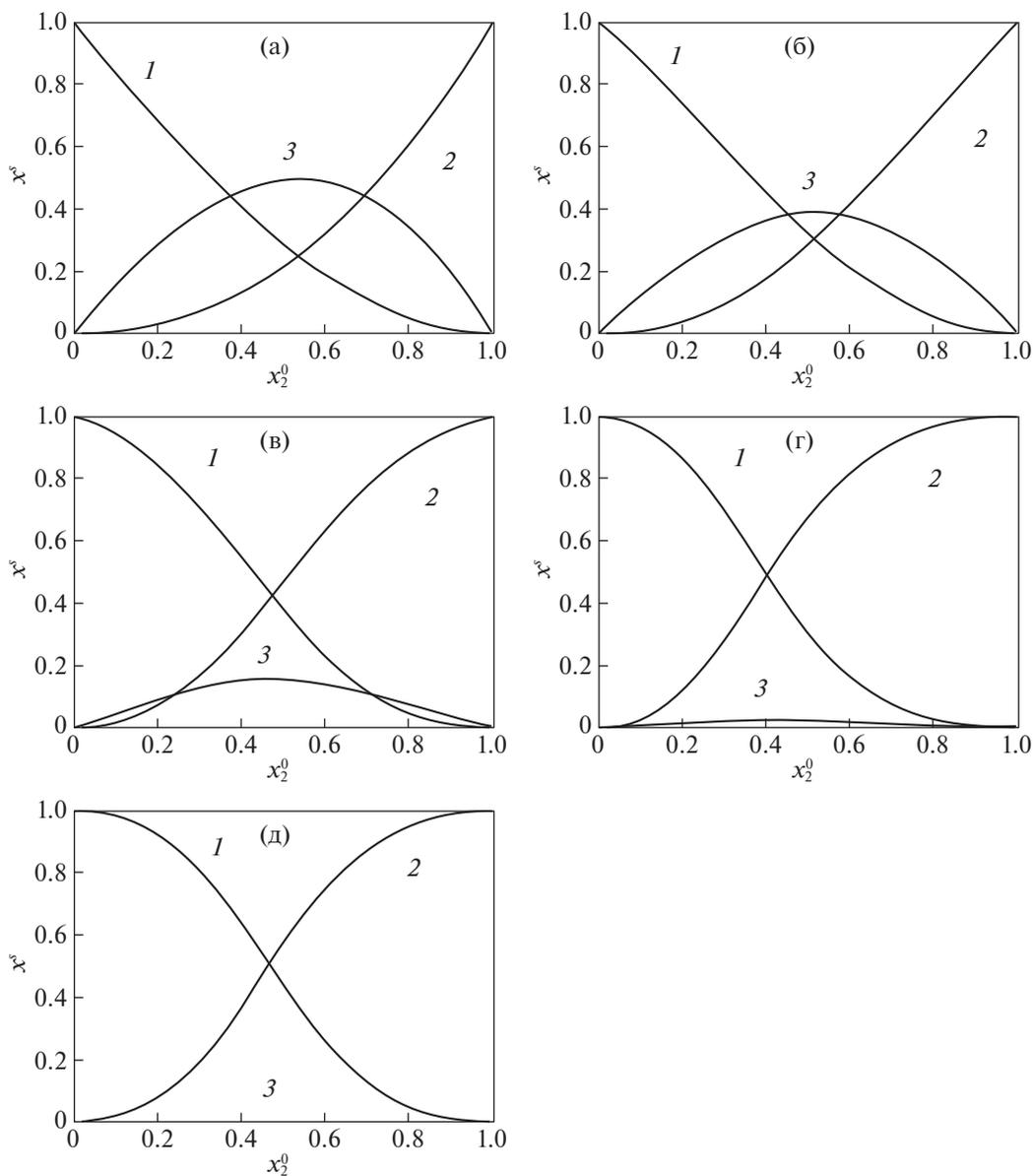


Рис. 2. Состав сольватной оболочки для бинарной системы диоксид углерода–этанол при температуре 295 К и давлении 100 (а), 150 (б), 200 (в), 250 (г), 300 (д) атм: 1 – диоксид углерода, 2 – этанол, 3 – комплекс.

расчета $E_T(30)$. Подобный подход, предложенный в работах [7, 11], позволяет оценить энергию Димрота–Райхардта в случаях, когда краситель Райхардта неприменим.

Нормализованное значение E_T^N в диоксиде углерода рассчитывали, сравнивая полученные значения со справочными данными для воды и триметилсилана (TMS) [12]:

$$E_T^N = \frac{E_T(30)_{\text{CO}_2} - E_T(30)_{\text{TMS}}}{E_T(30)_{\text{H}_2\text{O}} - E_T(30)_{\text{TMS}}} = \frac{E_T(30)_{\text{CO}_2} - 30.7}{32.4}.$$

Параметры Камле–Тафта β и π рассчитывали по характеристическим полосам поглощения 4-нитрофенола (ν_{pNP}) и 4-нитроанизола (ν_{pNA}), соответственно, по уравнениям [7]:

$$\pi = \frac{34.12 - \nu_{\text{pNA}}}{2.34},$$

$$\beta = \frac{31.10 - 3.14\pi - \nu_{\text{pNF}}}{2.79}.$$

Параметр α рассчитывали из уравнения [12]

$$E_T(30) = 15.5\alpha + 34.7 + 7.13\pi,$$

используя определенные ранее значения β , π и $E_T(30)$ для соответствующих параметров процесса.

Опыты проводили при температурах 295, 313, 333 и 353 К, изменяя давление от 100 до 300 атм. Поскольку критические параметры для диоксида углерода составляют 304.14 К и 72.9 атм, для этанола 514 К и 63 атм, для изопропанола 508.2 К и 47 атм, то условия эксперимента соответствуют сверхкритическим только для CO_2 , для спиртов и смесей – в основном, субкритическим. Мольную долю спирта (этанола, изопропанола) в системе варьировали от 0.1 до 0.9. Спирты квалификации “х.ч.” абсолютизированы по стандартной методике.

Расчет составов сольватных оболочек выполнен по формуле [13]:

$$Y = \frac{Y_1 + Y_{12}f_{12/1}x_2^0 + Y_2f_{2/1}x_2^0}{1 + f_{12/1}x_2^0 + f_{2/1}(x_2^0)^2},$$

где Y – экспериментальное значение сольватохромного параметра; Y_1 – параметр для чистого диоксида углерода; Y_2 – параметр для чистого спирта; Y_{12} – параметр бинарной системы; $f_{2/1}$, $f_{12/1}$ – параметры преимущественной сольватации; x_2^0 – мольная доля спирта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В условиях эксперимента смесь диоксид углерода – спирт является гомогенной жидкой бинарной системой при температуре 295 К при всех исследованных давлениях, поскольку находится ниже критической температуры для CO_2 (304.14 К [14]). Согласно известным данным о критических параметрах бинарных смесей, полученных расчетным методом [14, 15] система CO_2 –этанол находится в гомогенном сверхкритическом состоянии при мольной доле диоксида углерода не менее 96% при 313 К, 93% при 333 К и 78% при 358 К.

Результаты определения энергии Димрота–Райхардта для систем диоксид углерода–спирт приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что влияние давления на определяемый параметр заметно только для чистого CO_2 как в суб-, так и сверхкритическом состоянии. Добавка уже 10% этанола или изопропанола делает незначимым влияние не только давления, но и температуры в исследуемых диапазонах. Несомненное влияние на величину E_T^N оказывает мольная доля соразтворителя (спирта), по мере ее увеличения значение энергии постепенно снижается. При относительно низком давлении (100 атм) и высоких температурах (333 и 353 К) система диоксид углерода–этанол оказалась гетерогенна при мольной доле этанола 13.0–37.5% и при всех соотношениях компо-

нентов, соответственно, что не позволило провести определение искомого параметра. Система с изопропанолом гетерогенна при давлении 100 атм и температуре 353 К в небольшой области составов (10.3–31.4%). Гетерогенность наблюдала визуально по наличию границы раздела фаз в экспериментальной ячейке.

Поскольку расчет сольватохромных параметров полярности проводили на основании экспериментальных данных, полученных в тех же условиях, то также оказалось невозможно рассчитать значения α , β , π в тех случаях, когда система диоксид углерода – спирт гетерогенна. Результаты определения сольватохромных параметров Камле–Тафта α , β , π представлены в табл. 2–4.

Значение параметра кислотности Камле–Тафта α диоксида углерода в 1.5–2 раза превышает эту величину, как для этанола, так и для изопропанола (таблица 2), и изменение состава системы существенно влияет на этот показатель в отличие от смесей с метанолом и ацетоном [7] (табл. 2).

Основность Камле–Тафта β смесей (табл. 3) также заметно изменяется по мере увеличения доли спирта в системе. Добавка изопропанола менее резко снижает значение этого показателя по сравнению с этанолом.

Параметр поляризуемости π^* (табл. 4) существенно отличается для диоксида углерода и обоих исследованных спиртов. Для диоксида углерода он имеет отрицательные значения во всем исследуемом диапазоне температур и давлений, что соответствует ранее установленному факту [6], что величина π^* положительна при условии, что плотность диоксида углерода превышает 1000 kg m^{-3} , что наблюдается при более высоких давлениях и температурах. Спирты имеют довольно высокий параметр поляризуемости, поэтому при увеличении мольной доли спирта π^* растет и становится положительной при различном, в зависимости от температуры и давления (табл. 4), содержании спирта в системе. При температурах, соответствующих сверхкритическому состоянию CO_2 , требуется 55–60% спирта в системе, чтобы величина полярности имела положительное значение.

Добавление спиртов к диоксиду углерода в сверхкритическом состоянии приводит к изменению параметров полярности системы и во всех случаях это изменение носит нелинейный характер. Это позволяет говорить о том, что составы бинарного растворителя и сольватной оболочки молекулы красителя различны, т.е. имеет место эффект преимущественной сольватации. Число сольватирующих частиц в бинарной системе может значительно увеличиться за счет образования комплексов различного состава. Наибольшее распространение получили модели, рассматрива-

Таблица 1. Энергия Димрота–Райхардта для системы диоксид углерода–спирт

Мол. доля этанола, %	295 К					313 К					333 К					358 К				
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300
	атм					атм					атм					атм				
Диоксид углерода–этанол																				
0.0	0.77	0.75	0.73	0.73	0.72	0.80	0.77	0.77	0.70	0.70	0.77	0.73	0.73	0.72	0.70	0.80	0.78	0.77	0.69	0.70
13.0	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.60	0.69	0.69	0.69	—*	0.72	0.72	0.70	0.70	—	0.69	0.69	0.69	0.69
23.0	0.70	0.69	0.69	0.69	0.69	0.70	0.70	0.69	0.69	0.69	—	0.70	0.70	0.70	0.70	—	0.70	0.70	0.70	0.70
37.5	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.70	0.70	0.70	0.69	0.69	—	0.70	0.70	0.70	0.70	—	0.72	0.72	0.70	0.70
48.4	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	—	0.67	0.67	0.67	0.67
55.5	0.64	0.64	0.64	0.63	0.63	0.67	0.67	0.67	0.66	0.66	0.67	0.67	0.66	0.66	0.66	—	0.67	0.67	0.67	0.66
65.2	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.67	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	—	0.67	0.66	0.66	0.66
78.9	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.64	0.63	0.63	0.63	0.63	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	—	0.64	0.64	0.63	0.63
88.2	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	—	0.63	0.63	0.63	0.63
100.0	0.63	0.63	0.63	0.63	0.61	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
Диоксид углерода–изопропанол																				
0.0	0.77	0.75	0.73	0.73	0.72	0.80	0.77	0.77	0.70	0.70	0.77	0.73	0.73	0.72	0.70	0.80	0.78	0.77	0.69	0.70
10.3	0.72	0.72	0.70	0.70	0.70	0.73	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	—	0.70	0.72	0.72	0.72
18.8	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	—	0.72	0.73	0.73	0.73
31.4	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	—	0.70	0.70	0.70	0.70
41.7	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
48.8	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.69	0.69	0.67	0.67	0.67	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.70	0.69	0.69	0.69	0.69
58.8	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.67	0.67	0.67	0.66	0.66
74.1	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
85.1	0.64	0.64	0.63	0.63	0.63	0.64	0.64	0.64	0.64	0.63	0.66	0.66	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
100.0	0.64	0.63	0.63	0.63	0.63	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.66	0.66	0.64

* – Система гетерогенна.

ющие бинарный растворитель как тройную систему, состоящую из чистых компонентов и их эквимолекулярного комплекса [13, 16]. Поскольку положение полосы поглощения красителя, используемое для расчетов параметров полярности, только косвенно может зависеть от состава бинарного растворителя в объеме раствора, справедливо предположить, что комплекс формируется непосредственно в составе сольватной оболочки. Расчет составов сольватных оболочек применительно к красителю Райхардта при температуре 295 К показал, что в системе CO₂ – этанол комплекс образуется при всех исследованных давлениях в системе, кроме 300 атм, и концентрация его в составе сольватной оболочки красителя убывает по мере роста давления в системе (рис. 2). В бинарной системе диоксид углерода–изопропанол комплекс в составе сольватных оболочек был обнаружен только при давлении 100 атм, при повышении давления сольватные оболочки образованы молекулами спирта и CO₂ (рис. 3).

Таким образом, спектрофотометрическим методом определены параметры полярности Камле–Тафта и энергия Димрота–Райхардта для бинарных систем диоксид углерода–спирт (этанол, изопропанол) при повышенных температурах и давлениях в широком диапазоне соотношений компонентов. Установлено, что в отсутствие второго компонента (спирта) диоксид углерода обладает примерно одинаковыми полярными и донорно-акцепторными свойствами как в субкритическом (жидком), так и в критическом состоянии. Очевидно, что эти свойства CO₂ невозможно регулировать изменением параметров состояния (давления и температуры). Добавка же в систему компонента, обладающего иными характеристиками этих свойств, приводит к заметному изменению исследуемых параметров и позволяет изменять их в зависимости от области применения суб- или сверхкритического диоксида углерода.

Поскольку зависимости сольватохромных параметров от состава систем имеют нелинейный характер, было высказано предположение о том,

Таблица 2. Параметр кислотности Камле–Тафта α для системы диоксид углерода–спирт

Мол. доля этанола, %	295 К					313 К					333 К					358 L				
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300
	атм					атм					атм					атм				
Диоксид углерода–этанол																				
0.0	1.49	1.36	1.43	1.43	1.39	1.59	1.52	1.53	1.42	1.42	1.55	1.45	1.45	1.45	1.42	1.63	1.56	1.53	1.38	1.42
13.0	1.26	1.25	1.23	1.22	1.22	1.22	1.19	1.16	1.16	1.15	—	1.30	1.31	1.30	1.21	—	1.29	1.29	1.29	1.15
23.0	1.21	1.15	1.15	1.14	1.14	1.26	1.24	1.20	1.18	1.18	—	1.27	1.26	1.23	1.22	—	1.33	1.30	1.29	1.28
37.5	1.06	1.05	1.05	1.05	1.05	1.16	1.10	1.10	1.06	1.05	—	1.19	1.19	1.17	1.17	—	1.24	1.22	1.19	1.17
48.4	0.98	0.98	0.89	0.89	0.89	1.16	1.14	1.14	1.12	1.11	1.24	1.24	1.24	1.21	1.21	—	1.23	1.21	1.21	1.21
55.5	1.15	1.14	1.12	1.08	1.05	1.14	1.14	1.13	1.10	1.09	1.21	1.20	1.17	1.16	1.16	—	1.19	1.18	1.19	1.14
65.2	0.81	0.81	0.78	0.77	0.76	1.12	1.08	1.07	1.00	1.01	1.09	1.08	1.08	1.05	1.07	—	1.12	1.08	1.08	1.07
78.9	0.78	0.75	0.75	0.73	0.75	0.82	0.78	0.78	0.77	0.75	0.96	0.96	0.95	0.79	0.81	—	0.96	0.84	0.79	0.75
88.2	0.75	0.75	0.74	0.72	0.74	0.78	0.78	0.77	0.76	0.76	0.82	0.81	0.77	0.75	0.75	—	0.81	0.81	0.76	0.75
100.0	0.75	0.74	0.73	0.71	0.67	0.76	0.76	0.76	0.75	0.75	1.01	1.01	1.01	0.94	0.94	0.80	0.78	0.77	0.76	0.76
Диоксид углерода–изопропанол																				
0.0	1.49	1.46	1.43	1.43	1.36	1.59	1.52	1.53	1.52	1.42	1.55	1.45	1.45	1.45	1.42	1.63	1.56	1.53	1.38	1.42
10.3	1.35	1.34	1.30	1.30	1.30	1.40	1.36	1.36	1.36	1.36	1.42	1.39	1.38	1.37	1.37	—	1.39	1.41	1.39	1.39
18.8	1.27	1.25	1.25	1.25	1.24	1.35	1.33	1.32	1.30	1.30	1.38	1.37	1.36	1.35	1.33	—	1.37	1.39	1.38	1.37
31.4	1.20	1.19	1.19	1.18	1.18	1.26	1.26	1.26	1.25	1.25	1.28	1.27	1.27	1.26	1.25	—	1.33	1.33	1.33	1.30
41.7	1.13	1.13	1.12	1.12	1.12	1.20	1.19	1.19	1.18	1.13	1.23	1.22	1.22	1.21	1.20	1.29	1.29	1.28	1.27	1.26
48.8	1.08	1.08	1.07	1.07	1.07	1.17	1.17	1.12	1.12	1.11	1.19	1.20	1.19	1.18	1.17	1.26	1.24	1.23	1.22	1.19
58.8	0.97	0.96	0.95	0.95	0.94	1.03	1.03	0.99	0.97	0.86	1.09	1.09	1.08	1.00	0.98	1.14	1.13	1.12	1.09	1.08
74.1	0.85	0.84	0.84	0.83	0.81	0.86	0.86	0.85	0.85	0.83	0.98	0.98	0.98	0.91	0.80	1.07	1.07	1.01	1.00	0.99
85.1	0.82	0.80	0.76	0.77	0.77	0.80	0.80	0.79	0.78	0.75	0.89	0.89	0.84	0.82	0.79	0.98	0.89	0.89	0.88	0.88
100.0	0.80	0.77	0.77	0.76	0.75	0.80	0.80	0.79	0.79	0.78	0.84	0.81	0.84	0.81	0.81	0.98	0.89	0.88	0.87	0.84

что в составе систем кроме молекул CO_2 и спирта могут присутствовать комплексы, образованные этими компонентами, которые входят в состав сольватных оболочек использованных красителей и участвуют в процессах сольватации наряду с

молекулярными частицами. На примере систем диоксид углерода–спирт при 295 К было установлено наличие таких комплексов.

Экспериментальная часть работы выполнена на оборудовании ЦКП НО “Арктика” САФУ.

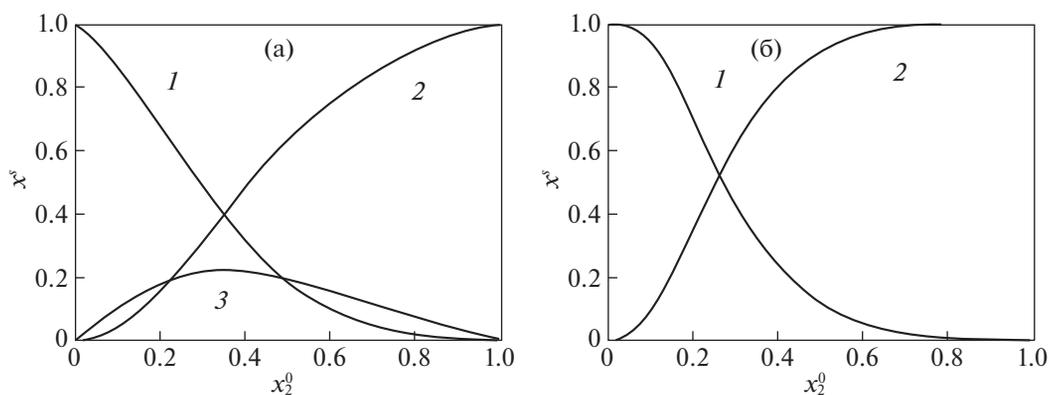


Рис. 3. Состав сольватной оболочки для бинарной системы диоксид углерода–изопропанол при температуре 295 К и давлении 100 (а), 150–300 (б) атм: 1 – диоксид углерода, 2 – изопропанол, 3 – комплекс.

Таблица 3. Параметр основности Камле–Гаффа β для системы диоксид углерода–спирт

Мольная доля этанола, %	295 К					313 К					333 К					358 К					
	атм					атм					атм					атм					
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	
0.0	0.68	0.71	0.73	0.73	0.73	0.67	0.70	0.76	0.76	0.76	0.75	0.69	0.69	0.78	0.78	0.78	0.72	0.72	0.72	0.78	0.81
13.0	0.15	0.12	0.09	0.06	0.06	-0.50	-0.63	-0.57	-0.62	-0.62	*	0.13	0.03	-0.01	-0.16	-	0.41	0.39	0.39	0.37	0.03
23.0	-0.16	-0.21	-0.21	-0.24	-0.24	-0.31	-0.34	-0.39	-0.39	-0.39	-	0.18	0.15	0.09	0.05	-	0.27	0.20	0.20	0.15	0.12
37.5	-0.47	-0.49	-0.49	-0.49	-0.49	-0.65	-0.65	-0.65	-0.68	-0.68	-	-0.11	-0.11	-0.13	-0.13	-	-0.10	-0.21	-0.21	-0.21	-0.24
48.4	-0.89	-0.83	-0.87	-1.05	-1.08	-0.12	-0.12	-0.19	-0.20	-0.20	0.14	0.14	0.09	0.09	0.09	-	0.22	0.19	0.19	0.19	0.17
55.5	-0.39	-0.36	-0.44	-0.45	-0.52	-0.12	-0.15	-0.15	-0.16	-0.16	0.16	0.16	0.13	0.13	0.13	-	0.24	0.21	0.21	0.24	0.18
65.2	-1.00	-1.12	-1.21	-1.09	-1.11	-0.20	-0.23	-0.40	-0.37	-0.08	-0.06	-0.06	-0.15	-0.09	-0.12	-	0.08	0.04	0.04	0.04	0.03
78.9	-1.06	-1.14	-1.14	-1.17	-1.13	-0.81	-0.81	-0.82	-0.87	-0.87	-0.21	-0.24	-0.63	-0.58	-0.58	-	-0.20	-0.49	-0.49	-0.54	-0.64
88.2	-1.14	-1.14	-1.17	-1.20	-1.17	-0.81	-0.81	-0.81	-0.81	-0.81	-0.49	-0.59	-0.64	-0.64	-0.64	-	-0.50	-0.49	-0.49	-0.63	-0.64
100.0	-1.10	-1.13	-1.14	-1.20	-1.21	-0.86	-0.86	-0.89	-0.87	-0.87	-0.01	-0.01	-0.15	-0.17	-0.18	-0.51	-0.57	-0.59	-0.62	-0.62	-0.62
Диоксид углерода – этанол																					
0.0	0.68	0.71	0.73	0.73	0.73	0.67	0.70	0.76	0.76	0.76	0.75	0.69	0.69	0.78	0.78	0.78	0.72	0.72	0.72	0.78	0.81
10.3	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06	0.01	0.03	0.03	0.29	0.18	0.13	0.12	0.11	-	0.31	0.25	0.20	0.20	0.20
18.8	-0.01	-0.04	-0.04	-0.04	-0.07	0.07	0.05	-0.03	-0.01	-0.01	0.22	0.18	0.15	0.10	0.07	-	0.28	0.24	0.19	0.16	0.16
31.4	0.00	-0.02	-0.02	-0.04	-0.04	0.06	0.06	0.03	0.03	0.03	0.14	0.09	0.09	0.08	0.05	-	0.15	0.15	0.15	0.09	0.09
41.7	-0.01	-0.01	-0.04	-0.04	-0.04	-0.03	-0.03	0.00	0.02	0.02	0.16	0.13	0.10	0.12	0.08	0.12	0.07	0.07	0.04	0.01	0.01
48.8	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	0.08	0.05	0.05	0.04	0.04	0.13	0.18	0.17	0.12	0.10	0.17	0.16	0.18	0.15	0.15	0.15
58.8	-0.17	-0.20	-0.22	-0.21	-0.23	-0.03	-0.11	-0.17	-0.44	-0.44	0.05	0.05	0.04	-0.17	-0.22	0.14	0.11	0.07	0.07	0.04	0.04
74.1	-0.48	-0.50	-0.50	-0.53	-0.58	-0.44	-0.46	-0.46	-0.51	-0.51	-0.22	-0.22	-0.22	-0.57	-0.59	-0.01	-0.01	-0.14	-0.17	-0.20	-0.20
85.1	-0.56	-0.61	-0.63	-0.61	-0.61	-0.59	-0.62	-0.64	-0.64	-0.64	-0.44	-0.44	-0.49	-0.54	-0.62	-0.21	-0.44	-0.44	-0.46	-0.44	-0.44
100.0	-0.61	-0.61	-0.61	-0.63	-0.66	-0.61	-0.63	-0.63	-0.66	-0.66	-0.49	-0.57	-0.49	-0.57	-0.57	-0.21	-0.40	-0.44	-0.49	-0.49	-0.49
Диоксид углерода – изопропанол																					
0.0	0.68	0.71	0.73	0.73	0.73	0.67	0.70	0.76	0.76	0.76	0.75	0.69	0.69	0.78	0.78	0.78	0.72	0.72	0.72	0.78	0.81
10.3	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06	0.01	0.03	0.03	0.29	0.18	0.13	0.12	0.11	-	0.31	0.25	0.20	0.20	0.20
18.8	-0.01	-0.04	-0.04	-0.04	-0.07	0.07	0.05	-0.03	-0.01	-0.01	0.22	0.18	0.15	0.10	0.07	-	0.28	0.24	0.19	0.16	0.16
31.4	0.00	-0.02	-0.02	-0.04	-0.04	0.06	0.06	0.03	0.03	0.03	0.14	0.09	0.09	0.08	0.05	-	0.15	0.15	0.15	0.09	0.09
41.7	-0.01	-0.01	-0.04	-0.04	-0.04	-0.03	-0.03	0.00	0.02	0.02	0.16	0.13	0.10	0.12	0.08	0.12	0.07	0.07	0.04	0.01	0.01
48.8	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	0.08	0.05	0.05	0.04	0.04	0.13	0.18	0.17	0.12	0.10	0.17	0.16	0.18	0.15	0.15	0.15
58.8	-0.17	-0.20	-0.22	-0.21	-0.23	-0.03	-0.11	-0.17	-0.44	-0.44	0.05	0.05	0.04	-0.17	-0.22	0.14	0.11	0.07	0.07	0.04	0.04
74.1	-0.48	-0.50	-0.50	-0.53	-0.58	-0.44	-0.46	-0.46	-0.51	-0.51	-0.22	-0.22	-0.22	-0.57	-0.59	-0.01	-0.01	-0.14	-0.17	-0.20	-0.20
85.1	-0.56	-0.61	-0.63	-0.61	-0.61	-0.59	-0.62	-0.64	-0.64	-0.64	-0.44	-0.44	-0.49	-0.54	-0.62	-0.21	-0.44	-0.44	-0.46	-0.44	-0.44
100.0	-0.61	-0.61	-0.61	-0.63	-0.66	-0.61	-0.63	-0.63	-0.66	-0.66	-0.49	-0.57	-0.49	-0.57	-0.57	-0.21	-0.40	-0.44	-0.49	-0.49	-0.49

Таблица 4. Параметр полярности Камле—Гафта π^* для системы диоксид углерода—спирт

Мольная доля этанола, %	295 К					313 К					333 К					358 К				
	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300	100	150	200	250	300
	атм					атм					атм					атм				
	Диоксид углерода — этанол																			
0.0	-0.31	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.39	-0.39	-0.41	-0.41	-0.47	-0.44	-0.39	-0.39	-0.47	-0.47	-0.47	-0.39	-0.41	-0.44	-0.47
13.0	-0.18	-0.16	-0.13	-0.10	-0.10	-0.10	-0.03	0.02	0.02	0.05	-	-0.21	-0.21	0.00	0.00	0.00	-0.26	-0.26	-0.26	0.05
23.0	0.00	0.05	0.05	0.07	0.07	-0.10	-0.08	-0.05	0.00	0.00	-	-0.13	-0.10	-0.05	-0.03	-	-0.26	-0.21	-0.18	-0.16
37.5	0.24	0.26	0.26	0.26	0.26	0.10	0.24	0.24	0.24	0.26	-	0.05	0.05	0.07	0.07	-	0.00	0.05	0.05	0.07
48.4	0.29	0.29	0.29	0.48	0.48	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.07	-0.21	-0.21	-0.21	-0.16	-0.16	-	-0.18	-0.16	-0.16	-0.16
55.5	-0.16	-0.13	-0.08	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.05	-0.16	-0.13	-0.13	-0.10	-0.10	-	-0.10	-0.08	-0.10	-0.05
65.2	0.52	0.52	0.59	0.62	0.64	0.05	0.07	0.10	0.24	0.22	0.05	0.07	0.07	0.14	0.10	-	0.05	0.07	0.07	0.10
78.9	0.59	0.66	0.66	0.71	0.66	0.57	0.59	0.59	0.62	0.66	0.26	0.26	0.29	0.64	0.59	-	0.27	0.52	0.57	0.66
88.2	0.66	0.66	0.68	0.73	0.66	0.59	0.59	0.62	0.64	0.64	0.50	0.52	0.62	0.66	0.66	-	0.52	0.52	0.64	0.66
100.0	0.66	0.68	0.71	0.75	0.77	0.64	0.64	0.64	0.66	0.66	0.10	0.10	0.10	0.24	0.24	0.55	0.59	0.62	0.64	0.64
	Диоксид углерода — изопропанол																			
0.0	-0.31	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.39	-0.39	-0.41	-0.47	-0.47	-0.44	-0.39	-0.39	-0.47	-0.47	-0.47	-0.39	-0.41	-0.44	-0.47
10.3	-0.23	-0.21	-0.21	-0.21	-0.21	-0.28	-0.26	-0.26	-0.23	-0.23	-0.39	-0.34	-0.31	-0.28	-0.28	-	-0.39	-0.36	-0.34	-0.34
18.8	-0.05	-0.03	-0.03	-0.03	0.00	-0.16	-0.13	-0.10	-0.05	-0.05	-0.23	-0.21	-0.18	-0.16	-0.13	-	-0.28	-0.26	-0.24	-0.21
31.4	-0.13	-0.10	-0.10	-0.08	-0.08	-0.18	-0.18	-0.18	-0.16	-0.16	-0.23	-0.21	-0.21	-0.18	-0.16	-	-0.26	-0.26	-0.26	-0.21
41.7	0.02	0.02	0.05	0.05	0.05	-0.05	-0.03	-0.03	0.00	0.02	-0.13	-0.10	-0.08	-0.08	-0.05	-0.18	-0.18	-0.16	-0.13	-0.10
48.8	0.07	0.07	0.09	0.09	0.09	0.02	0.02	0.05	0.05	0.07	-0.03	-0.05	-0.04	0.00	0.02	-0.10	-0.08	-0.05	-0.03	-0.03
58.8	0.24	0.26	0.29	0.29	0.31	0.12	0.12	0.19	0.24	0.48	0.05	0.05	0.07	0.24	0.29	0.00	0.02	0.05	0.05	0.07
74.1	0.50	0.52	0.52	0.55	0.59	0.48	0.48	0.50	0.50	0.55	0.29	0.29	0.29	0.59	0.62	0.09	0.09	0.22	0.24	0.26
85.1	0.57	0.62	0.64	0.62	0.62	0.62	0.62	0.64	0.66	0.66	0.48	0.48	0.52	0.59	0.64	0.29	0.48	0.48	0.50	0.50
100.0	0.62	0.62	0.62	0.64	0.66	0.62	0.62	0.64	0.64	0.64	0.52	0.59	0.52	0.59	0.59	0.29	0.48	0.50	0.52	0.52

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-06002-мк-2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gupta R.B., Shim J.J.* Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. New York: Taylor&Francis Group USA, 2007. 910 p.
2. *Зилфикаров И.Н., Челомбитько В.А., Алиев А.М.* Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами / Под ред. Проф. В.А. Челомбитько. Пятигорск, 2007. 244 с.
3. *Morais A.R.C., da Costa Lopes A.M., Bogel-Lukasik R.* // Chemical Reviews. 2015. V. 115. P. 3.
4. *Roek D.P., Kremer M.J., Roberts C.B. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 1999. P. 158.
5. *Haytt J.A.* // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 5097.
6. *Marcus Y.* // J. of Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. P. 373.
7. *Wyatt V., Bush D., Lu J. et al.* // J. of Supercritical Fluids. 2005. V. 36. P. 16.
8. *Lu J., Boughner E.C., Liotta C.L., Ecskert C.A.* // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 198. P. 37.
9. *Duereh A., Smith R.L. Jr.* // J. of Supercritical Fluids. 2018. V. 141. P. 182.
10. *West K., Wheeler C., MacCarney J. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 3947.
11. *Tada E.B., Novaki L.P., El Seoud O.A.* // J. Phys. Org. Chem. 2000. V. 13. P. 679.
12. *Marcus Y.* The Properties of Solvents. England: Willey, 1999. 235 p.
13. *Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Гусаков Л.В.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1227.
14. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: Изд-во "ФЭН", 2007. 336 с.
15. *Газизов Р.А. и др.* Практикум по основам сверхкритических флюидных технологий. Казань: ООО Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие", 2010. 452 с.
16. *Хвиюзов С.С., Косяков Д.С., Горбова Н.С., Боголицын К.Г.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 10. С. 1640.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.35

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРАЦИЛА С L-ГИСТИДИНОМ В ВОДНОМ
БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 288.15–313.15 К

© 2021 г. Е. Ю. Тюнина^{а,*}

^аРоссийская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, 153045 Россия

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

Поступила в редакцию 31.03.2021 г.

После доработки 31.03.2021 г.

Принята к публикации 26.04.2021 г.

Методами денсиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены взаимодействия урацила (Ura) с гетероциклической аминокислотой, L-гистидином (His), в водном буферном растворе (рН 7.4). Получены экспериментальные значения плотности и удельной теплоемкости урацила в буферном растворе в присутствии и отсутствии аминокислоты в интервале температур (288.15–313.15) К. Концентрация Ura изменялась от 0.004 до 0.032 моль кг⁻¹ при постоянной концентрации His (0.0125 моль кг⁻¹). Определены кажущиеся молярные параметры урацила (ϕV_{Ura} , ϕC_p) в буферном растворе и в буферном растворе, содержащем аминокислоту. Показано, что взаимодействие His с Ura сопровождается образованием между ними молекулярного комплекса. Выявлено, что парциальные молярные свойства переноса (ϕV_{Ura}^o , ϕC_p^o) урацила из буфера в буферный раствор аминокислоты имеют положительные значения в изученном интервале температур. Полученные результаты обсуждаются на основе использования модели Гэрни.

Ключевые слова: плотность, теплоемкость, кажущийся молярный объем, кажущаяся молярная теплоемкость, L-гистидин, урацил, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0044453721110248

Взаимодействия между лекарственными средствами, в состав которых входят гетероциклические соединения, и макромолекулярными белками имеют важное значение в многокомпонентных физиологических средах, таких как кровь, клеточные мембраны, внутри- и межклеточные флюиды и т.д. Изучение механизмов и движущих сил образования между ними комплексов, лежащих в основе молекулярных процессов транспортировки лекарств, доставки их к клеткам-мишеням, относится к приоритетным задачам химии, биологии и фармакологии. Необходимым этапом является исследование физико-химических свойств модельных соединений биомолекул в водных растворах прежде, чем приступить к исследованию более сложных систем. Основания нуклеиновых кислот и их производные могут использоваться в качестве противоопухолевых, антибактериальных и противовирусных препаратов [1, 2]. Урацил является структурным элементом широкого круга биологически значимых молекул (РНК, пиримидин, птеридин, фолиевая кислота, флавины и др.). Молекулы урацила содержат донорные и акцепторные группы, способные к образованию водородной связи [3–5].

До сих пор актуальны исследования поведения аминокислот, молекулы которых содержат полярную боковую цепь [6–10]. К их числу относится гетероциклическая аминокислота L-гистидин, характеризующаяся наличием имидазольной функциональной группы, которая может служить как донором, так и акцептором образования водородных связей, и проявлять свойства как кислоты, так и основания в зависимости от диапазона рН. Гистидиновые остатки идентифицируются как активные сайты для ~50% всех белковых ферментов [11, 12]. Данная аминокислота является предшественником в биосинтезе гистамина, способствует росту и восстановлению тканей. Гистидин — составная часть многих витаминных комплексов; он используется при лечении глазных заболеваний, ревматоидных артритов, аллергий, язв и анемии [13].

Исследования водных растворов белков, нуклеиновых кислот и их производных в присутствии различных добавок (электролитов, органических растворителей, ПАВ и др.) проводятся разными методами [14–17]. Кислотно-основные свойства нуклеиновых оснований и аминокислот влияют на стабильность образуемых ими ком-

плексов и конъюгатов [2, 16, 18–20]. Однако до сих пор недостаточно изучены взаимодействия указанных соединений в условиях физиологических значений pH среды при различных температурах.

Ранее [21] методами калориметрии растворения и УФ-спектроскопии было показано образование молекулярного комплекса между L-гистидином и Ura в водном буферном растворе. Как известно, такие термодинамические свойства, как объем и теплоемкость, чувствительны к структурным изменениям в растворах, происходящих на молекулярном уровне [22, 23]. Задачей настоящего исследования является использование методов денсиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии для выявления особенностей межмолекулярных взаимодействий His с Ura в водном фосфатном буферном растворе (pH 7.4) в широком интервале температур и концентраций. В литературе отсутствуют данные по плотности и теплоемкости системы L-гистидин–урацил–буфер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали L-гистидин (Sigma-Aldrich, Japan, CAS 63-91-2) и урацил (Sigma, CAS 66-22-8). Содержание основного вещества составляло >99%. Аминокислоту сушили в вакуумном шкафу при 343 К, а Ura – при 410.15 К в течение 48 ч непосредственно перед использованием. Исследования проводили в водных буферных растворах (pH 7.4), содержащих NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 , что приближает среду к условиям реальных биологических систем. Значения pH растворов фиксировали цифровым pH-метром Mettler Toledo, модель Five-Easy. Все растворы приготовлены весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания 1×10^{-5} г). Концентрацию урацила варьировали в пределах (0.0041–0.0324) моль кг^{-1} при фиксированной концентрации аминокислоты ($0.0125 \pm \pm 0.0002$ моль кг^{-1}). Низкие концентрации Ura использовались в связи с его низкой растворимостью [19].

Измерения плотности исследуемых растворов выполнены на цифровом вибрационном денсиметре (model DMA-5000M, Anton Paar, Австрия) при температурах (288.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15) К. Два встроенных платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье обеспечивали термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью 5×10^{-3} К. Стандартная погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала $0.00005 \text{ г см}^{-3}$.

Для измерения удельной теплоемкости (c_p) смесей Ura-буфер и Ura-His-буфер использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр SCAL-1 (“Биоприбор”, Пушкино, Рос-

сия), оснащенный термоэлементами Пельтье, двумя измерительными стеклянными ячейками с внутренним объемом 0.377 см^3 , а также компьютерным терминалом и программным обеспечением для вычисления удельной теплоемкости. Интегральная чувствительность детектора калориметра составляет 33.218 нВт/мВ , калибровочная мощность – 25 мкВт , скорость сканирования – 1 К/мин , постоянная времени – 20 с . Прибор, детальное описание которого приведено в [24], был ранее протестирован по теплоемкости водных растворов хлорида натрия, рекомендованного в качестве стандарта для сканирующей калориметрии растворов [25]. Стандартная погрешность измерения удельной теплоемкости исследованных растворов находилась в пределах $\pm 7 \times 10^{-3} \text{ Дж К}^{-1} \text{ г}^{-1}$. Измерения удельной теплоемкости исследуемых растворов выполнены при температурах (288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15) К.

Полученные экспериментальные данные по плотности (ρ) и удельной теплоемкости (c_p) исследуемых растворов приведены в табл. 1 и 2. Как видно из таблиц, значения ρ уменьшаются с температурой и возрастают с концентрацией Ura, в то время как температурные и концентрационные изменения значений c_p носят противоположный характер.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В зависимости от pH среды аминокислота и урацил могут находиться в различных ионных состояниях. Гистидин является основной аминокислотой с гетероциклической полярной боковой цепью. При разных значениях pH His может образовывать три разных протонированных комплекса [26, 27]. Ранее показано, что в случае водных растворов с pH 7.4 L-гистидин существует, прежде всего, как цвиттерион, при этом вероятность наличия его катионной формы ($[\text{H}_2\text{L}]^+$) составляет менее 5% [21, 28]. Урацил представляет собой пиримидиновое основание, обладающее ароматическими свойствами и способное к таутомерии в виде лактамной или лактимной форм [29]. Установлено, что в нейтральной среде преобладает лактамная форма, которая переходит в моноанион при повышении pH ($\text{pH} \geq 9.52$) [19, 29]. В условиях выбранной буферной среды (pH 7.4) урацил находится в нейтральной молекулярной форме [30]. Таким образом, при обсуждении движущих сил процесса образования комплекса между His и Ura следует рассматривать цвиттерионы аминокислоты и молекулы урацила в качестве их доминирующих форм, присутствующих в водном буферном растворе (pH 7.4).

Таблица 1. Плотность (ρ) водных буферных растворов урацила (Ura) и водных буферных растворов, содержащих урацил и L-гистидин (His), при разных концентрациях и температурах

m , моль кг ⁻¹	288.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
Система: Ura–буфер					
0	1029.289	1026.562	1024.859	1023.023	1021.012
0.0040	1029.506	1026.767	1025.057	1023.215	1021.200
0.0070	1029.648	1026.912	1025.197	1023.353	1021.333
0.0099	1029.784	1027.040	1025.325	1023.475	1021.446
0.0126	1029.893	1027.148	1025.425	1023.579	1021.550
0.0150	1029.988	1027.242	1025.524	1023.672	1021.645
0.0201	1030.199	1027.434	1025.715	1023.861	1021.831
0.0250	1030.380	1027.626	1025.890	1024.025	1021.984
0.0300	1030.565	1027.799	1026.065	1024.194	1022.161
Система: Ura–His–буфер					
0	1029.829	1027.165	1025.529	1023.695	1021.643
0.0040	1030.035	1027.363	1025.719	1023.875	1021.814
0.0070	1030.177	1027.501	1025.857	1024.003	1021.938
0.0100	1030.300	1027.623	1025.976	1024.119	1022.055
0.0125	1030.394	1027.716	1026.067	1024.207	1022.144
0.0147	1030.484	1027.799	1026.147	1024.288	1022.223
0.0199	1030.674	1027.995	1026.341	1024.472	1022.405
0.0249	1030.875	1028.188	1026.532	1024.652	1022.573
0.0275	1031.026	1028.339	1026.658	1024.782	1022.688
0.0299	1031.230	1023.485	1026.805	1024.928	1022.822

Примечание. Погрешность экспериментальных значений $\rho \pm 3 \times 10^{-3}$ кг м⁻³, $m_{\text{His}} = (0.0125 \pm 0.0002)$ моль кг⁻¹.

Объемные свойства растворов

Кажущийся мольный объем Ura (${}^{\circ}V$) вычислен с использованием экспериментальных данных по плотности и уравнения:

$${}^{\circ}V = 1000(\rho_0 - \rho)/(\rho\rho_0 m) + M/\rho, \quad (1)$$

где ρ_0 и ρ – плотности растворителя и раствора (г см⁻³), m – моляльная концентрация Ura (моль кг⁻¹), M – молекулярная масса Ura. Растворителем в бинарных водных растворах (Ura–буфер) является буферный раствор, а в тройных системах (Ura – аминокислота–буфер) – буферный раствор аминокислоты (His) (с фиксированной концентрацией 0.0125 моль кг⁻¹). На рис. 1 представлены концентрационные зависимости кажущихся мольных объемов Ura ${}^{\circ}V = f(m)$ в бинарной и тройной системах, соответственно, при разных температурах. Форма полученных изотерм может свидетельствовать о связывании растворенных веществ в комплекс [23, 31, 32]. Определена стехиометрия образуемого молекулярного комплекса, фиксируемая по максимуму на концентрационной зависимости кажущегося мольного объема Ura в трехкомпонентной системе урацил–аминокислота–буфер (рис. 1б). Максимальные значе-

ния ${}^{\circ}V$ приходятся на концентрацию $m_{\text{Ura}} = 0.0249$ моль кг⁻¹, которая соответствует молярному соотношению 1His : 2Ura. Зависимости стехиометрии образуемого комплекса от температуры не обнаружено.

Концентрационные зависимости ${}^{\circ}V = f(m)$ хорошо аппроксимируются полиномами второй и третьей степени, соответственно, для бинарной (Ura–буфер) и тройной (Ura–Phe–буфер) систем:

$${}^{\circ}V = {}^{\circ}V^{\circ} + B_1 m_{\text{Ura}} + B_2 m_{\text{Ura}}^2, \quad (2)$$

$${}^{\circ}V = {}^{\circ}V^{\circ} + B'_1 m_{\text{Ura}} + B'_2 m_{\text{Ura}}^2 + B'_3 m_{\text{Ura}}^3, \quad (3)$$

где ${}^{\circ}V^{\circ}$ – предельное значение кажущегося молярного объема, равное парциальному молярному объему при бесконечном разбавлении, B_1 , B_2 и B'_1 , B'_2 , B'_3 – постоянные коэффициенты. Получены положительные значения ${}^{\circ}V^{\circ}$, которые увеличиваются с ростом температуры (табл. 3). При образовании комплекса между His и Ura происходит вытеснение электрострикционно сжатых молекул воды, находящихся в гидратных сферах цвиттерионов His и молекул Ura, в объем раство-

Таблица 2. Удельная теплоемкость (c_p) водных буферных растворов урацила и водных буферных растворов, содержащих урацил и L-гистидин, при разных концентрациях и температурах

m , моль кг ⁻¹	288.15 К	293.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15К
Система: Ура–буфер						
0	4.0159	4.0181	4.0215	4.0259	4.0306	4.0354
0.0040	4.0137	4.0156	4.0184	4.0225	4.0268	4.0311
0.0042	4.0136	4.0156	4.0183	4.0224	4.0267	4.0309
0.0071	4.0122	4.0138	4.0164	4.0201	4.0242	4.0281
0.0072	4.0121	4.0137	4.0163	4.0200	4.0241	4.0280
0.0098	4.0109	4.0125	4.0147	4.0181	4.0219	4.0256
0.0099	4.0108	4.0123	4.0147	4.0181	4.0219	4.0256
0.0162	4.0086	4.0098	4.0115	4.0147	4.0179	4.0216
0.0163	4.0085	4.0098	4.0114	4.0146	4.0178	4.0215
0.0205	4.0066	4.0077	4.0097	4.0122	4.0152	4.0184
0.0207	4.0065	4.0077	4.0093	4.0121	4.0151	4.0186
0.0312	4.0037	4.0046	4.0060	4.0078	4.0104	4.0127
0.0318	4.0035	4.0044	4.0058	4.0077	4.0102	4.0124
0.0324	4.0032	4.0043	4.0056	4.0074	4.0099	4.0120
Система: Ура–His–буфер						
0	4.0371	4.0431	4.0492	4.0538	4.0591	4.0639
0.0041	4.0359	4.0417	4.0477	4.0523	4.0577	4.06247
0.0071	4.0337	4.0396	4.0456	4.0504	4.0558	4.0604
0.0098	4.0326	4.0385	4.0441	4.0497	4.0548	4.0595
0.0164	4.0295	4.0349	4.0409	4.0461	4.0518	4.0560
0.0207	4.0267	4.0329	4.0383	4.0444	4.0489	4.0536
0.0257	4.0248	4.0312	4.0364	4.0419	4.0464	4.0517
0.0318	4.0237	4.0299	4.0346	4.0404	4.0447	4.0496
0.0324	4.0235	4.0296	4.0341	4.0401	4.0443	4.0495

Примечание. Погрешность экспериментальных значений $c_p \pm (0.002c_p)$ Дж К⁻¹ г⁻¹, $m_{\text{His}} = (0.0125 \pm 0.0002)$ моль кг⁻¹.

Таблица 3. Предельные кажущиеся мольные объемы (ϕV°) урацила и значения его производной по температуре $(\partial \phi V^\circ / \partial T)_p$ в водном буферном растворе и водном буферном растворе с аминокислотой (His) при разных температурах

T , К	Ура–буфер		Ура–His ^a –буфер	
	$\phi V_{\text{Ura}}^\circ \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹	$(\partial \phi V^\circ / \partial T)_p \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹ К ⁻¹	$\phi V_{\text{Ura}}^\circ \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹	$(\partial \phi V^\circ / \partial T)_p \times 10^6$, м ³ моль ⁻¹ К ⁻¹
288.15	55.77 ± 0.41	0.252 ± 0.110	57.45 ± 0.33	0.133 ± 0.120
298.15	58.12 ± 0.39	0.282 ± 0.098	59.97 ± 0.28	0.398 ± 0.117
303.15	60.01 ± 0.36	0.297 ± 0.101	62.40 ± 0.30	0.531 ± 0.126
308.15	61.52 ± 0.28	0.312 ± 0.101	65.62 ± 0.29	0.663 ± 0.124
313.15	62.85 ± 0.31	0.326 ± 0.106	68.97 ± 0.24	0.796 ± 0.121

Примечание. $m_{\text{His}} = 0.0125 \pm 0.0002$ моль кг⁻¹, $(\partial \phi V^\circ / \partial T)_p$ вычислено по уравнению: $(\partial \phi V^\circ / \partial T)_p = \beta + 2T\gamma$, где β, γ – константы из (5).

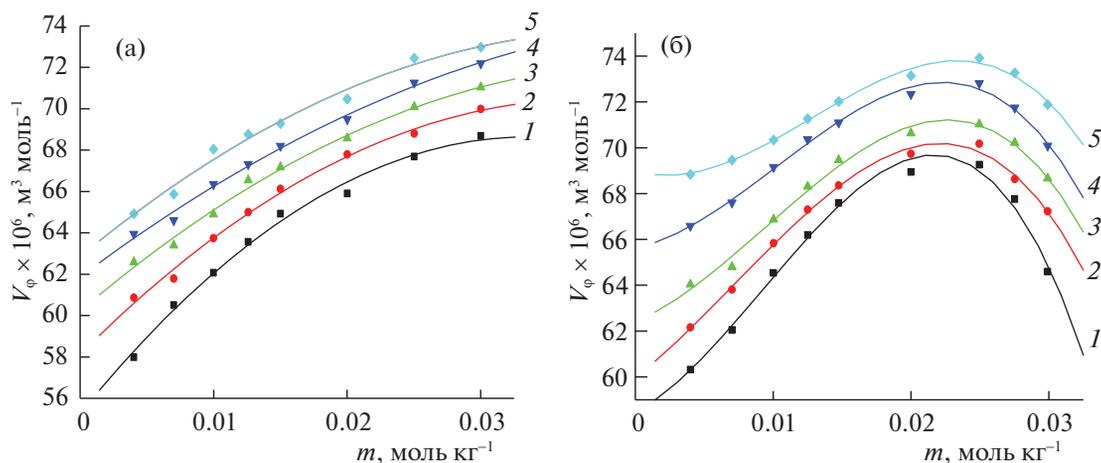


Рис. 1. Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов урацила (V_ϕ) в водном буферном растворе (а) и водном буферном растворе L-гистидина (б) при температурах: 1 – 288.15 К, 2 – 298.15 К, 3 – 303.15 К, 4 – 308.15 К, 5 – 313.15 К ($m_{\text{His}} = 0.0125 \pm 0.0002$ моль кг^{-1}).

ра, что приводит к расширению общего объема раствора при более высокой температуре.

Кажущиеся молярные объемы переноса ($\Delta_{\text{tr}}^\phi V^\circ$) при бесконечном разбавлении для Ura из буфера в буферный раствор аминокислоты вычислены по соотношению:

$$\Delta_{\text{tr}}^\phi V^\circ = {}^\phi V^\circ(\text{Ura-His-буфер}) - {}^\phi V^\circ(\text{Ura-буфер}). \quad (4)$$

Наблюдаемые положительные значения $\Delta_{\text{tr}}^\phi V^\circ$ могут быть обусловлены эффектами дегидратации растворенных веществ и, прежде всего, отражать уменьшение электрострикционного сжатия молекул воды, находящихся в гидратных оболочках реагентов, при их вытеснении в объем раствора в процессе образования комплекса между His и Ura [33, 34]. Согласно модели перекрывания гидратных сфер Гэрни [35, 36], отрицательные изменения объема предполагают ион-гидрофобные и гидрофобно-гидрофобные взаимодействия Ura с His, тогда как ион-гидрофильные и гидрофильно-гидрофильные взаимодействия дают положительные вклады. Иными словами, взаимодействия между реагентами, обусловленные, преимущественно, электростатическими силами и водородными связями, сопровождаются увеличением объема ($\Delta_{\text{tr}} V_\phi^0 > 0$), а его понижение ($\Delta_{\text{tr}} V_\phi^0 < 0$) имеет место в случае участия во взаимодействии неполярных групп (гидрофобные силы) [31, 32, 37]. Между компонентами (Ura и His) исследуемой тройной системы возможны следующие взаимодействия: (1) цвиттерион-гидрофильные взаимодействия между зарядными группами $\text{NH}_3^+/\text{COO}^-$ аминокислоты (АК) и гидрофильными группами ($>\text{C}=\text{O}$, $>\text{NH}$) урацила;

(2) гидрофильно-гидрофильные взаимодействия между полярными фрагментами His и гидрофильными группами Ura; (3) гидрофильно-гидрофобные взаимодействия между полярными/неполярными группами аминокислоты и неполярными/полярными группами нуклеинового основания (НО); (4) гидрофобно-гидрофобные взаимодействия между неполярными фрагментами АК и гидрофобными группами НО. Два первых типа взаимодействия дают положительные вклады в $\Delta_{\text{tr}} V_\phi^0$, а третий и четвертый типы приводят к отрицательным значениям $\Delta_{\text{tr}} V_\phi^0$ [23, 38]. Полученные положительные изменения объема ΔV_ϕ° свидетельствуют о том, что в растворах Ura в присутствии His взаимодействия первых двух типов доминируют в условиях существующей конкуренции между различными типами взаимодействий в исследуемых растворах. Таким образом, можно предположить, что комплексы His с молекулами Ura могут быть образованы за счет цвиттерион-гидрофильных взаимодействий и образования водородных связей, что согласуется с литературными данными [39].

Температурные зависимости парциальных молярных объемов ${}^\phi V^\circ$ урацила в буфере и буферном растворе аминокислоты, представленные на рис. 2, описываются уравнением:

$${}^\phi V^\circ = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \quad (5)$$

где α , β и γ – константы, T – температура. Значения $(\partial {}^\phi V^\circ / \partial T)_p$ и $(\partial^2 {}^\phi V^\circ / \partial T^2)_p$ были получены путем дифференцирования уравнения (5). В табл. 3 приведены рассчитанные первые производные $(\partial {}^\phi V^\circ / \partial T)_p$, положительные значения которых указывают на высвобождение электрострикционно сжатой воды из гидратных сфер His и Ura в

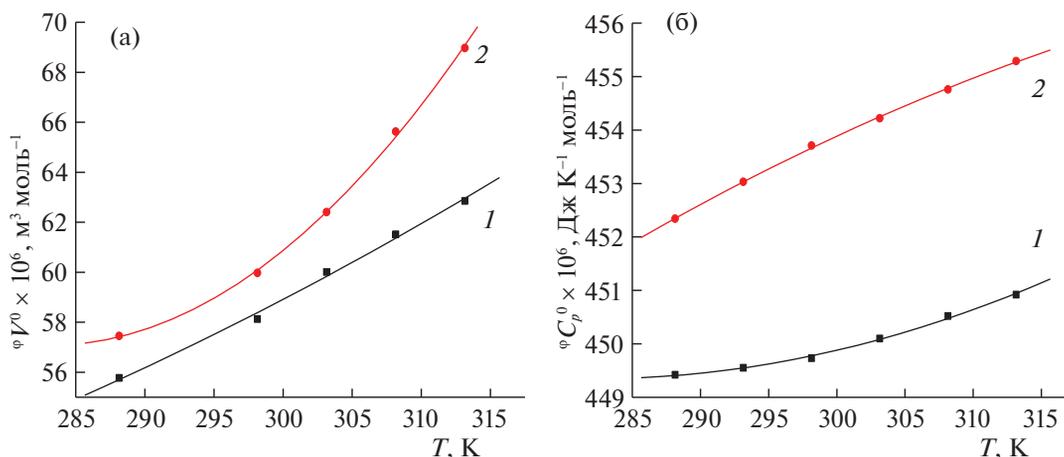


Рис. 2. Температурные зависимости парциальных молярных объемов ϕV^0 (а) и парциальных молярных теплоемкостей ϕC_p^0 (б) при бесконечном разбавлении для урацила в буфере (1) и в водном буферном растворе, содержащем 0.0125 моль кг^{-1} L-гистидина (2).

раствор в процессе их связывания в комплекс, что сопровождается увеличением объема системы. Показано, что величины $(\partial \phi V^0 / \partial T)_p$ проявляют тенденцию к повышению с температурой как в бинарной (Ura–буфер), так и в тройной (Ura–His–буфер) системах.

На основе использования уравнения Хеплера [40]:

$$(\partial C_p^0 / \partial P)_T = -T(\partial^2 \phi V^0 / \partial T^2)_p, \quad (6)$$

можно количественно оценить воздействие растворенных веществ на структуру растворителя. Положительный знак второй производной $(\partial^2 \phi V^0 / \partial T^2)_p$ свидетельствует о структурно-образующей способности растворенного вещества, а его отрицательная величина указывает на структурно-разрушающие свойства в водном растворе. В нашем случае значения $(\partial^2 \phi V^0 / \partial T^2)_p$ составляют $0.0029 \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ К}^{-2}$ для Ura в водном буферном растворе и $0.0265 \text{ см}^6 \text{ моль}^{-2} \text{ К}^{-2}$ для Ura в водном буферном растворе, содержащем His. Полученные результаты показывают, что растворение полярного вещества Ura в буферном растворе, по видимому, индуцирует структурирование окружающих молекул воды в соответствии с моделью гидрофобной гидратации [41]. В случае растворов Ura в буфере, содержащем аминокислоту, также наблюдается стабилизация структуры растворителя вследствие процессов ассоциации. При этом можно предположить, что буферные системы с Ura и His более структурированы, чем буферные растворы урацила.

Теплоемкостные свойства растворов

Значения кажущейся молярной теплоемкости урацила (ϕC_p) в буфере и буферном растворе с гистидином определены из экспериментальных данных удельной теплоемкости с использованием уравнения (7):

$$\phi C_p = M c_p + 1000(c_p - c_p^0)/m, \quad (7)$$

где c_p и c_p^0 – удельные теплоемкости, соответственно, раствора и растворителя ($\text{Дж К}^{-1} \text{ г}^{-1}$), m – моляльная концентрация растворенного вещества Ura (моль кг^{-1}), M – молярная масса Ura (г моль^{-1}). Значения ϕC_p урацила получены как функция его концентрации при постоянной концентрации аминокислоты ($0.0125 \pm 0.0002 \text{ моль кг}^{-1}$). Погрешность определения ϕC_p не превышает 2%.

Анализ полученных данных показал, что концентрационные изменения значений ϕC_p урацила в буферном растворе близки к линейным и могут быть выражены уравнением:

$$\phi C_p = \phi C_p^0 + A_1 m, \quad (8)$$

а изотермы ϕC_p для тройной системы Ura–His–буфер аппроксимируются полиномом второй степени:

$$\phi C_p = \phi C_p^0 + A_1' m_{\text{Ura}} + A_2' m_{\text{Ura}}^2 \quad (9)$$

во всем изученном диапазоне параметров (m, T). Здесь ϕC_p^0 – предельное значение кажущейся молярной теплоемкости, равное парциальной молярной теплоемкости при бесконечном разбавлении, A_1, A_1' and A_2' – постоянные коэффициенты. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей

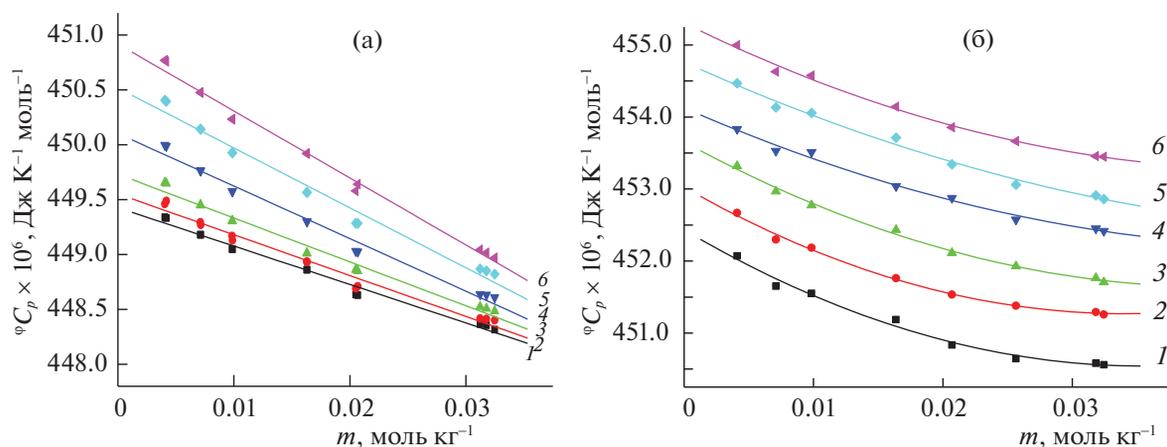


Рис. 3. Концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей урацила (ϕC_p^o) в водном буферном растворе (а) и водном буферном растворе L-гистидина (б) при температурах: 1 – 288.15 К, 2 – 293.15 К, 3 – 298.15 К, 4 – 303.15 К, 5 – 308.15 К, 6 – 313.15 К ($m_{\text{His}} = 0.0125 \pm 0.002$ моль кг^{-1}).

урацила в изученной области температур, которые носят нелинейный характер в тройной системе Ura–His–буфер в отличие от бинарной смеси Ura–буфер. Следует отметить, что в указанных условиях эксперимента (m , T) наблюдаемые тенденции к понижению значений ϕC_p^o с ростом концентрации Ura и линейный характер полученных зависимостей $\phi C_p^o = f(m)$ для системы Ura-буфер проявляются и для его водных растворов [42, 43]. Как известно [44], если в растворах отсутствуют изменения во взаимодействиях растворенное вещество–растворитель и растворенное вещество–растворенное вещество, то теплоемкостные свойства раствора будут находиться в линейной зависимости от концентрации.

Как видно из табл. 4, значения парциальной молярной теплоемкости (ϕC_p^o) урацила положительны для исследуемых систем и возрастают с температурой в интервале (288.15–313.15) К. По-видимому, нуклеиновое основание (Ura), имеющее в своей структуре гидрофильные и гидрофобные группы, индуцирует структурирование растворителя, как за счет гидрофобной гидратации, так и взаимодействия с растворенной аминокислотой [41, 42]. Увеличение ϕC_p^o с температурой может указывать на то, что взаимодействия между молекулами растворенных веществ сильнее, чем межмолекулярная водородная связь между молекулами воды.

В исследуемых растворах при изменении концентрации Ura происходят структурные превра-

Таблица 4. Предельные кажущиеся молярные теплоемкости (ϕC_p^o) урацила и значения его производной по температуре ($\partial \phi C_p^o / \partial T$)_p в водном буферном растворе и водном буферном растворе с аминокислотой (His) при разных температурах

T, К	Ura–буфер		Ura–His ^a –буфер	
	ϕC_p^o , ДжК ⁻¹ моль ⁻¹	$(\partial \phi C_p^o / \partial T)_p$, ДжК ⁻² моль ⁻¹	ϕC_p^o , ДжК ⁻¹ моль ⁻¹	$(\partial \phi C_p^o / \partial T)_p$, ДжК ⁻² моль ⁻¹
288.15	449.42 ± 0.03	0.0203 ± 0.005	452.34 ± 0.09	0.1411 ± 0.010
293.15	449.55 ± 0.04	0.0368 ± 0.005	453.04 ± 0.06	0.1314 ± 0.009
298.15	449.73 ± 0.03	0.0533 ± 0.007	453.71 ± 0.09	0.1217 ± 0.011
303.15	450.10 ± 0.04	0.0698 ± 0.007	454.22 ± 0.08	0.1120 ± 0.010
308.15	450.52 ± 0.04	0.0863 ± 0.009	454.76 ± 0.09	0.1023 ± 0.012
313.15	450.92 ± 0.04	0.1028 ± 0.009	455.29 ± 0.08	0.0928 ± 0.015

Примечание. $m_{\text{His}} = 0.0125 \pm 0.0002$ моль кг^{-1} , $(\partial \phi C_p^o / \partial T)_p$ вычислено по уравнению: $(\partial \phi C_p^o / \partial T)_p = b_1 + 2Tb_2$, где b_1, b_2 – константы из (11).

шения, обусловленные изменениями гидрофобных, гидрофильных и электростатических взаимодействий, приводящих, в конечном итоге, к связыванию Ura с His. Обычно положительный вклад в величину кажущейся молярной теплоемкости растворенного вещества дают эффекты дегидратации и увеличения степеней свободы и интенсивности молекулярных движений, что ведет к разрушению структуры раствора. В то же время, эффекты ассоциации и гидратации, образование более упорядоченных структур, сопровождающиеся уменьшением степеней свободы молекул растворенных веществ, приводят к отрицательному вкладу в значения ${}^{\circ}C_p$ [45, 46]. Как показано на рис. 3, с увеличением концентрации Ura наблюдается понижение значений кажущейся молярной теплоемкости. По-видимому, в случае растворения Ura в водном буферном растворе и водном буферном растворе, содержащем полярную гетероциклическую аминокислоту (His), можно говорить о преобладании вклада от эффекта гидрофобного структурирования среды и образования молекулярного комплекса Ura с His в общую теплоемкость раствора.

Структурные изменения, происходящие в растворе в процессе связывания Ura с His, можно объяснить на основе использования модели Гэрни о перекрывании ко-сфер молекул растворенных веществ, как это было показано выше при интерпретации объемных свойств [36, 47]. Изменение парциальной мольной теплоемкости ($\Delta_{tr}C_p^{\circ}$) при переносе Ura из буфера в буферные растворы с аминокислотой определено по соотношению:

$$\Delta_{tr}C_p^{\circ} = {}^{\circ}C_p^{\circ}(\text{Ura-His-буфер}) - {}^{\circ}C_p^{\circ}(\text{Ura-буфер}). \quad (10)$$

Полученные положительные значения $\Delta_{tr}C_p^{\circ}$ (от 2.92 до 4.37 Дж К⁻¹ г⁻¹ в интервале от 288.15 до 313.15 К) обычно указывают на то, что в присутствии Ura водные буферные системы His более структурированы, чем буферный растворитель [23, 32, 38, 45, 46]. Образование молекулярного комплекса между Ura и His приводит к потере некоторых степеней свободы, что дает отрицательный вклад в $\Delta_{tr}C_p^{\circ}$, при этом имеет место дегидратация молекул растворенных веществ, что вносит положительный вклад в $\Delta_{tr}C_p^{\circ}$ [47]. Положительные значения $\Delta_{tr}C_p^{\circ}$ свидетельствуют, что взаимодействия полярных гидрофильных групп нуклеинового основания (>C=O, >NH) с цвиттерионными группами (COO⁻/NH₃⁺) аминокислоты через перекрывание их гидратных сфер и образование водородных связей доминируют над цвиттерион-гидрофобными взаимодействиями между заряженными центрами His и пиримидинового

кольца Ura [44, 48]. Как и в случае ΔV_{tr}° , значения $\Delta_{tr}C_p^{\circ}$ проявляют тенденцию к возрастанию с повышением температуры.

Температурные зависимости парциальной мольной теплоемкости (${}^{\circ}C_p^{\circ}$) при бесконечном разбавлении описываются полиномом второй степени как для бинарной (Ura-буфер), так и тройной (Ura-His-буфер) систем (рис. 2):

$${}^{\circ}C_p^{\circ}(T) = a + b_1T + b_2T^2. \quad (11)$$

Здесь T – температура (К), a , b_1 и b_2 – константы. Значения полученных первых производных ($\partial^{\circ}C_p^{\circ}/\partial T$)_p приведены в табл. 4. Видно, что для исследуемого пиримидинового нуклеинового основания значения ($\partial^{\circ}C_p^{\circ}/\partial T$)_p положительны, что подтверждает полярный характер молекул Ura [41, 49]. Следует отметить, что для тройной системы Ura-His-буфер наблюдаются более высокие значения ($\partial^{\circ}C_p^{\circ}/\partial T$)_p, по сравнению с бинарной системой Ura-буфер из-за присутствия аминокислоты, содержащей как полярные, так и неполярные фрагменты в молекуле.

Таким образом, методами денсиметрии и ДСК определены плотности и удельные теплоемкости буферных растворов, содержащих урацил и L-гистидин в интервале температур 288.15–313.15 К. Вычислены кажущиеся и парциальные молярные свойства (${}^{\circ}V$, ${}^{\circ}C_p$) урацила, а также предельные кажущиеся молярные свойства переноса Ura из буферного раствора в буферный раствор с аминокислотой. Показано, что функции ${}^{\circ}V = f(m)$ и ${}^{\circ}C_p = f(m)$ имеют нелинейный характер. Полученные данные позволили обнаружить структурные изменения в водных буферных растворах Ura с His, соответствующие образованию между ними молекулярного комплекса.

Определены параметры ($\partial^{\circ}C_p^{\circ}/\partial T$)_p, ($\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T$)_p и ($\partial^{2\circ}V^{\circ}/\partial T^2$)_p для Ura в водном буферном растворе и водном буферном растворе аминокислоты. Выявленная тенденция в изменении их значений при различных температурах показывает, что буферные системы с Ura и His более структурированы, чем буферные растворы урацила. Полученные результаты показывают, что исследуемое нуклеиновое основание (Ura), имеющее в своей структуре гидрофильные и гидрофобные группы, индуцирует структурирование растворителя, как за счет гидрофобной гидратации, так и вследствие взаимодействия с растворенной гетероциклической аминокислотой (His) в буферном растворе.

Наблюдаемые положительные значения свойств переноса Ura из буфера в буферный раствор с His (ΔV_{tr}° , $\Delta_{tr}C_p^{\circ}$) при изученных температурах являются результатом компенсации отрица-

тельных и положительных вкладов в их величину, соответственно, от гидрофобных взаимодействий аполярных фрагментов молекул Ura с His и от ион-гидрофильных взаимодействий цвиттерионов His с полярными группами Ura и образования водородных связей.

Измерения плотности и удельной теплоемкости выполнены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” ИХР РАН (<http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wettergren Y., Carlsson G., Odin E., Gustavsson B.* // *Cancer*. 2012. V. 6. P. 2935.
2. *Bakkialakshmi S., Chandrakala D.* // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2012. V. 88. P. 2.
3. *Cheng A.C., Frankel A.D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 434.
4. *Jones S., Daley D.T.A., Luscombe N.M. et al.* // *Nucleic Acids Res.* 2001. V. 29. P. 943.
5. *Ribeiro R.F., Marenich A.V., Cramer Ch.J., Truhlar D.G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 10908.
6. *Yasuda Y., Tochio N., Sakurai M., Nitta K.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1998. V. 43. P. 205.
7. *Nain A.K., Pal R., Sharma R.K.* // *J. Mol. Liq.* 2012. V. 165. P. 154.
8. *Jardine J.J., Call T.G., Patterson B.A. et al.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 2001. V. 33. P. 1419.
9. *Riyazuddeen, Altamash T.* // *Thermochimica Acta*. 2010. V. 501. P. 72.
10. *Banipal T.S., Singh K., Banipal P.K.* // *J. Solution Chem.* 2007. V. 36. P. 1635.
11. *Hansena A.L., Kaya L.E.* // *PNAS*. 2014. P. E1705. (www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1400577111)
12. *Oya-Ohta Y., Ochi T., Komoda Y., Yamamoto K.* // *Mutation Research*. 1995. V. 326. P. 99.
13. *Чернова Р.К., Варыгина О.В., Березкина Н.С.* // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2015. Т. 15. № 4. С. 15.
14. *Hunter K.C., Millen A.L., Wetmore S.D.* // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 1858.
15. *Boeckx B., Maes G.* // *Ibid.* B. 2012. V. 116. P. 11890.
16. *Banipal T.S., Kaur N., Banipal P.K.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 2016. V. 95. P. 149.
17. *Smirnov V.I., Badelin V.G.* // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 229. P. 198.
18. *Bell-Upp P., Robinson A.C., Whitten S.T. et al.* // *Bio-phys. Chem.* 2011. V. 159. P. 217.
19. *Balodis E., Madekufamba M., Trevani L.N., Tremaine P.R.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 93. P. 182.
20. *Khalil M.M., Fazary A.E.* // *Monatshefte für Chemie*. 2004. V. 135. P. 1455.
21. *Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 278. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.092>
22. *Bhat R., Ahluwalia J.C.* // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 1099.
23. *Terekhova I.V., De Lisi R., Lazzara G. et al.* // *J. Therm. Anal. Cal.* 2008. V. 92. P. 285.
24. *Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.* // *J. Solution Chem.* 2017. V. 46. P. 249.
25. *Clarke E.C.W., Glew D.N.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1985. V. 14. P. 490.
26. *Miao Y., Cross T.A., Fu R.* // *J. Magnetic Resonance*. 2014. V. 245. P. 105.
27. *Bretti C., Cigala R.M., Giuffrè O. et al.* // *Fluid Phase Equilibr.* 2018. V. 459. P. 51.
28. *Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Курицына А.А.* // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 4. С. 557. <https://doi.org/10.1134/S0036024420040226>
29. *DeMember J.R., Wallace F.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 6240.
30. *Badeline V.G., Tyunina E.Yu., Mezhevoi I.N., Tarasova G.N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. P. 2229.
31. *Zielenkiewicz W., Pietraszkiewicz O., Wszelaka-Rylic M. et al.* // *J. Solution Chem.* 1998. V. 27. P. 121.
32. *Terekhova I.V., Kulikov O.V.* // *Mendeleev Comm.* 2002. V. 3. P. 1.
33. *Lepori L., Gianni P.* // *J. Solution Chem.* 2000. V. 29. P. 405.
34. *Shahidi F., Farrell P.G.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1981. V. 77. P. 963.
35. *Franks F.* *Water: A comprehensive treatise*. V. 3. New York: Plenum Press, 1973.
36. *Gurney R.W.* *Ionic processes in solution*. New York: McGraw Hill, 1953.
37. *Banipal T.S., Kaur N., Banipal P.K.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 2015. V. 82. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.10.015>
38. *Bhuiyan M.M.H., Hakin A.W., Liu J.L.* // *J. Solution Chem.* 2010. V. 39. P. 877.
39. *Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 278. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.092>
40. *Hepler L.G.* // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. P. 4613.
41. *Hadži S., Lah J.* // *BBA – General Subjects*. 2021. V. 1865. P. 129774.
42. *Kishore N., Ahluwalia J.C.* // *J. Solution Chem.* 1990. V. 19. P. 51.
43. *Zielenkiewicz W., Zielenkiewicz A., Grolier J.-P.E. et al.* // *J. Solution Chem.* 1992. V. 21. P. 1.
44. *Васильев В.П.* *Термодинамические свойства растворов электролитов*. М.: Высш. школа. 1982.
45. *Lat'isheva V.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 1973. V. XLII. P. 1757.
46. *Madan B., Sharp K.A.* // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. P. 2256.
47. *Banipal P.K., Banipal T.S., Ahluwalia J.C., Lark B.S.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 2002. V. 34. P. 1825.
48. *Lark B.S., Patyar P., Banipal T.S., Kishore N.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. V. 49. P. 553.
49. *Szemińska J., Zielenkiewicz W., Wierzchowski K.L.* // *Biophys. Chem.* 1979. V. 10. P. 409.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 549.211;549.212;628.345.1;669.334.962

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
ПРОЦЕССОВ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЗАРОЖДЕНИЕ КЛАСТЕРОВ
АЛМАЗА И ГРАФИТА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И В ОТСУТСТВИЕ ПОДЛОЖКИ

© 2021 г. Н. И. Алексеев^{а,*}, В. С. Хадутин^а, И. К. Хмельницкий^а

^а Санкт-Петербургский электротехнический университет “ЛЭТИ”, 193076, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: NIAlekseyev@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 21.04.2021 г.

Рассмотрены элементарные процессы в ходе эволюции газовой смеси, стандартной для CVD-синтеза алмаза, при быстром росте температуры. Проведенный анализ создает основу для решения задачи нуклеации углеродных зародышей, которое показывает: быстрый рост температуры стимулирует преимущественную нуклеацию алмазных (а не графитовых зародышей). На уровне элементарных процессов причина состоит в схожести процессов испарения графитового и алмазного зародышей и заметном отличии процессов окисления, контрастно проявляющемся именно при быстрой динамике условий нуклеации. Проведенное рассмотрение намечает путь синтеза массивных алмазов, не связанный с необходимостью использования высоких давлений, а также с технологией CVD в ее традиционной форме

Ключевые слова: синтез алмаза, химическое осаждение из газовой фазы, квантово-химическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044453721110030

Алмаз — материал, исключительный по своим электронным и механическим характеристикам; с ним связывается ряд перспектив в области экстремальной, силовой, СВЧ-электроники, акустоэлектроники [1–4]. Для ряда задач достаточен поликристаллический алмаз, получаемый по технологии CVD (chemical vapor deposition — химическое осаждение из газовой фазы) с алмазной затравкой на множестве весьма доступных подложек [2]. Но гораздо больше возможностей дает монокристаллический алмаз (SCD — single crystal diamond). В виде больших природных SCD-алмазов такой материал очень дорог. Искусственные же SCD, получаемые при высоком давлении и температуре (НРНТ: high pressure — high temperature), также дороги; кроме того, они всегда имеют секториальную структуру и включение металлического катализатора.

Другой, помимо НРНТ, возможностью синтеза SCD является CVD-рост на существующей SCD-подложке — природном алмазе или алмазе, синтезированном при НРНТ. Известен и вариант неомогенной подложки — иттриевая подложка, почти столь же дорогостоящая, как и сам алмаз. Кроме того, CVD-метод не обеспечивает качественного разрастания SCD до большого размера в силу ряда факторов. Рост различных граней в

нестесненное пространство, граничащее с подложкой, остро зависит от примесей, происходит в разных направлениях с различными скоростями и в конечном счете всегда ведет к появлению поликристаллической “шубы”.

Все изложенное относится к массивным SCD-алмазам. Задача создания монокристаллической алмазной пленки, возможно, ближе к решению: в 2018 г. SCD-пленка была синтезирована на монокристаллической пленке кубического политипа карбида кремния 3C-SiC, обрабатываемой газовой фазой CF₄ [5]. Предложенный метод аналогичен синтезу самой исходной пленки SiC из кремниевой подложки, обрабатываемой газовой фазой CO [6, 7]. Особенностью метода [5–7], относящегося к методам твердофазного замещения, можно считать то, что он проводится без алмазоподобной кристаллической матрицы-подложки и никак не апеллирует к высокому давлению. Это роднит технологию [5] с особенностью ряда месторождений природных алмазов, также не несущих следов высокого давления и в то же время не имеющих готовой кристаллической матрицы (каковыми могли бы быть зародышевые алмазы из глубин Земли) [8].

Поэтому естествен поиск пути синтеза массивных SCD-алмазов, который мог бы заимство-

вать черты такого природного механизма, т.е. не апеллировал бы ни к высокому давлению, ни к алмазной матрице. Определение точных условий такого синтеза – совершенно нетривиальная задача. Это связано с тем, что методы НРНТ и традиционный CVD, усиленный СВЧ-плазмой (MWCVD – microwave CVD) или раскаленной проволокой (HFCVD – hot filament CVD) исчерпывают возможности синтеза SCD, если оставаться в рамках традиционных представлений о термодинамических условиях синтеза алмаза и стандартной модели его роста [9–11], базирующихся на концепции графита и алмаза как двух аллотропных модификаций чистого углерода. Графит воспринимается в этой концепции как форма, термодинамически более устойчивая при нормальных условиях, стабильный алмаз попадает в область высоких давлений и считается метастабильным при малых давлениях. Граница между двумя модификациями на плоскости pT -диаграмме Банди [9] строится теоретически на основе закона Генри, подразумевающего одинаковый химизм реакций окисления графита и алмаза как чистых углеродных форм. Из диаграммы следует, что SCD должен зарождаться либо в области высоких давлений, как природный алмаз в наиболее распространенных геологических моделях, либо на готовой алмазоподобной матрице, как в технологии CVD.

С нашей точки зрения, изложенное представление скорее традиционное, нежели обоснованное. В альтернативной концепции [12] алмаз является единственной формой чистого углерода, абсолютно стабильной при нормальных условиях и не преобразующейся в графит без участия катализатора (водорода или водяного пара); графит же принципиально является углеводородом. Теоретическая фазовая диаграмма Банди, включающая различные твердотельные модификации чистого углерода, становится тогда некорректной, так как сопоставляются химически различные вещества. Наиболее полный набор аргументов в пользу такой концепции приведен в работах С.В. Дигонского [12, 13].

Представление о необязательности высокого давления и чисто химической природе превращения “графит–алмаз” сформулировано также (и весьма давно) в обзоре [8] в УФН, где представлен большой объем феноменологической информации об алмазной и графитовой поликонденсации углеводородов. Обобщающей идеей [8] служит концепция гетерогенно-каталитического реактора, в котором можно создать кинетические условия, направляющие процесс (например, протекающий по формальному уравнению: $2\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$) по пути синтеза алмаза, а не графита. Эти условия дополняют стехиометрические условия, задаваемые из-

вестной диаграммой Бахмана [11] – необходимым соотношением компонентов C–O–H.

Рассуждения о том, в каком случае поликонденсация идет по пути алмаза, а не графита, носят в [8] весьма общий характер. Рецепт ограничивается тем, что более окислительная среда способствует образованию алмаза, а не графита (при этом скорость роста алмаза ниже, но он обладает лучшей устойчивостью к окислению). Предложить на такой основе эффективную технологию синтеза массивного SCD-алмаза вряд ли возможно. Сложно воспроизвести и гипотетический альтернативный механизм природного синтеза алмаза – механизм Портнова [14, 15], где оптимальные условия возникают в условиях резкого изменения редокс-условий газового флюида при перепадах давления на гигантских пространственных масштабах земной коры и мантии.

Нам представляется более перспективным положение о том, что появление зародышей алмаза связано с быстрым ростом температуры в пространстве или во времени [12, 13]. При этом сама температура может быть ниже, чем необходимо для образования графита. Применимость этого положения, которое мы будем называть критерием быстрого нагрева, прослеживается как в установках НРНТ, где температура растет со скоростью ~ 1000 К/с, так и в эффективных вариантах технологии CVD (MWCVD и HFCVD), где газовая температура при приближении к подложке также резко растет, а затем снижается [16, 17]. Смысл критерия, сформулированного в [12, 13] эмпирически, остался невыясненным. Мы поставили целью проанализировать его на языке теории зарождения новой фазы (нуклеации), хотя бы для условий CVD-синтеза. Затем можно было бы сформулировать экспериментальные условия, а, возможно, и технологию синтеза SCD, не требующую экстремальных параметров.

Проведенное ниже рассмотрение не отменяет традиционной схемы формирования алмазных слоев на алмазной или неалмазной подложке в процессах CVD, но дополняет ее. Действительно, если при росте на алмазной подложке схема процесса более или менее ясна, нуклеация алмаза на несоразмерных с алмазом подложках типа кремниевой не выглядит единственным механизмом. Синтез зародышей еще в газовой фазе имеет тогда право на существование, хотя бы как параллельный процесс.

ОБЩАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ КАРТИНА

Ниже для интерпретации критерия быстрого нагрева предлагается и затем обосновывается расчетом следующий физический механизм. Графеновые, а затем графитовые зародыши (кластеры) имеют большую величину энергии диссоциа-

ции, чем алмазные кластеры, т.е. более выгодны. Этот результат получается при моделировании кластеров как с помощью полуэмпирических методов, так и DFT (следует отметить, однако, что параметры и функционалы этих методов сами базируются на традиционной модели) и тем более справедлив для поверхностной энергии графитовых кластеров: в энтропийном слагаемом энергии Гиббса графитовых кластеров присутствует низкочастотная составляющая, связанная с изгибными и вращательными колебаниями отдельных графеновых плоскостей.

Тем не менее, при быстром росте температуры пересыщение для пара источника конденсации оказывается выше (или более долгодействующим) именно для алмазных кластеров, а не графитовых (далее — в канале алмаза, а не в канале графита). В исходной газовой смеси “метан + водород + + кислород”, стандартной для выращивания алмаза, таким паром является пар малых углеводородных фрагментов CH_3 , C_2H_4 , а также CH_2 , CH , C , концентрации которых существенно ниже. Пересыщение определяется соотношением концентрации пара источника и пара тех же компонентов, испаряемых (десорбируемых) с поверхности углеродного кластера. При медленном росте температуры пересыщение выражается через разность эффективных теплот синтеза источника и десорбции с поверхности кластера.

Формальная внешняя схема реакций десорбции и участвующие в ней компоненты для графита и алмаза в принципе идентичны как при участии в десорбции кислорода, так и в его отсутствие. Однако в кластере алмаза в цепочку реакций десорбции входит дополнительный акт разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи, т.е. длина такой цепочки реакций больше, как и энергия узкого места цепочки. Поэтому пересыщение в канале алмаза характеризуется при медленно меняющейся температуре меньшим положительным (или даже вовсе отрицательным) показателем экспоненты, и взрыв конденсации происходит в канале графита.

При быстром росте температуры все происходит иначе. Концентрация насыщенного пара малых фрагментов над поверхностью растущего кластера растет гораздо медленнее, причем задержка больше именно в канале алмаза, у которого длиннее цепочка реакций десорбции и больше энергия активации в узком месте цепочки. Поэтому большее пересыщение формируется именно в канале алмаза, причем контраст между двумя пересыщениями растет как с ростом скорости изменения температуры, так и с ростом концентрации кислорода. Обсудим вначале элементарные процессы этой картины.

Отметим, что при исследовании критерия быстрого нагрева, сформулированного в терминах одной температуры, мы отбросили специфиче-

ские факторы, связанные в методе MWCVD с плазмой (ионы, заряженные радикал-ионы, наличие нескольких температур и т.д.). Они существенны, но в методе, предлагаемом в конечном счете и использующем критерий быстрого нагрева, вряд ли могут быть использованы.

НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ РОСТ ГАЗОФАЗНЫХ КЛАСТЕРОВ АЛМАЗА И ГРАФИТА И ТЕХНИКА ИХ ОПИСАНИЯ

Число поверхностных атомов в кластерах алмаза и графита и поверхностная энергия кластеров

Проблема зарождения газофазного алмаза связана с оценками, показывающими, что нуклеация малого кластера алмаза требует преодоления большой поверхностной энергии. Действительно, стандартный показатель экспоненты в формуле Зельдовича [18, 19] для потока возникающих кластеров через узкое место ΔG_c (критический барьер величины энергии Гиббса при нуклеации зародыша) в пространстве размеров $-f = -\Delta G_c/T = -(16/3)(\pi\sigma^3/\zeta^2 c^2 T^3)$ (здесь и далее нижний индекс “с” отвечает критическим параметрам). В этой формуле ζ — логарифм пересыщения S (supersaturation), определенного как отношение $N_1/N_1^{(\text{des})}$ концентрации газофазных углеводородных фрагментов (источника роста алмазного кластера) к концентрации насыщенного пара тех же фрагментов, десорбированных с поверхности кластера, c — концентрация атомов в конденсированной фазе, σ — плотность поверхностной энергии на единицу площади, оцениваемая при стандартных температурах CVD-синтеза ~ 1000 К величиной ~ 11000 эрг/см²), а f может быть порядка единиц лишь при гигантских пересыщениях, когда критическое число атомов в кластере $g_c < 1$ и говорить об алмазе или графите вообще не приходится.

Однако такая оценка предполагает, что поверхностная энергия, формируемая оборванными валентностями поверхностных углеродных атомов числом g_0 , пропорциональна $g^{2/3}$ (где g — полное число атомов в кластере). Но при небольшом g_c это неверно, барьер нуклеации ниже, и его необходимо рассчитывать точнее.

Нами был построен ряд газофазных кластеров, эволюционирующих от самых малых размеров по пути роста числа гексагональных ячеек в канале графита и пути “кресельный циклогексан → адмантан → элементарная ячейка алмаза и т.д.” в канале алмаза. Эти пути — предельные варианты гомологических рядов $\text{C}-\text{H}$ [8], включающие чистые формы sp^3 и sp^2 . Для определения термодинамики кластеров использовался пакет приклад-

ных квантово-химических программ HyperChem [20].

Так как зародыши графита и алмаза в условиях CVD формируются в среде водорода, поверхностные атомы моделируемых кластеров “нагружали” водородными атомами, частично компенсируя поверхностную энергию кластеров. Построение ряда алмазных зародышей показало, что “объемные” (или внутренние) атомы углерода С, связанные с четырьмя соседними атомами С, появляются, начиная с $g \sim 20$. Ориентируясь тогда на асимптотику $g_0 \rightarrow (36\pi)^{1/3} g^{2/3}$, можно написать

$$g_0^{(\text{diam})} = g[1 + (g/36\pi)^{1/3}]^{-1} \quad (1)$$

(значок “diam” отвечает алмазу – diamond), так что при $g < 20$ число $g_0^{(\text{diam})} \approx g$. Множитель $(36\pi)^{1/3}$ в (1) соответствует концентрации поверхностных атомов С в “лицевой” подплоскости алмазной плоскости (111). Для графита форма зависимости $g_0(g)$ сложнее. При малом g (в однослойном графене) для числа атомов на кромке графеновой плоскости можно написать по аналогии с (1):

$$g_0^{(\text{graph})} = g[1 + (g/4\pi)^{1/2}]^{-1}. \quad (2)$$

С ростом g топология графена сменяется на графит. Действительно, при некотором радиусе кластера r_0 возможно как расширение кластера: $r_0 \rightarrow r_0'$ с удвоением числа атомов, так и формирование второй графеновой плоскости. В первом случае изменение энергии диссоциации кластера есть

$$(R(r_0') - R(r_0))E_{\text{rad}} - E_{\text{CC}}(\pi(r_0'^2 - r_0^2))/a_{\text{CC}}^2,$$

во втором

$$R(r_0)E_{\text{rad}} - E_{\text{CC}}(\pi(r_0'^2 - r_0^2))/a_{\text{CC}}^2 - (\pi r_0^2/a_{\text{CC}}^2)E_{\parallel},$$

где $R(r_0) \approx 2\pi(r_0' - r_0)/a_{\text{CC}}$ – число “радикалов” на кромке кластера – атомов С, имеющих два углеродных соседа и соединенных с атомом водорода, $a_{\text{CC}} = 1.42 \text{ \AA}$ – длина С–С-связи в графене, энергия E_{rad} , приходящаяся на один радикал, определяется разностью энергий химической С–С-связи (5.5 эВ) в графене и связи С–Н (4.05 эВ), энергия взаимодействия атома монослоя графита с параллельным слоем $E_{\parallel} = 0.04 \text{ эВ}$. Если принять для оценки $r_0' \approx r_0\sqrt{2}$ и не учитывать энтропийный вклад, максимальный размер графенового листа составляет

$$\frac{r_0'}{a_{\text{CC}}} \approx \frac{E_{\text{rad}}}{E_{\parallel}} \frac{1}{2(2-\sqrt{2})} \sim \frac{E_{\text{rad}}}{E_{\parallel}}. \quad (3)$$

Тогда величина отношения $(E_{\text{rad}}/E_{\parallel}) \sim 40$ отвечает $g \sim 8000$.

Соотношение (3) легко обобщить на N -слойный графит:

$$r_0/a_{\text{CC}} \approx (E_{\text{rad}}/E_{\parallel})2(N+1-\sqrt{N(N+1)}) \approx E_{\text{rad}}/E_{\parallel}.$$

Таким образом, растущий графит стремится сформировать пачку слоев ограниченного размера и наращивать число слоев, а не диаметр. При больших g :

$$g_0^{(\text{graph})} \approx \frac{2\pi r_0 N}{\langle a \rangle} = g \frac{2A_1}{r_0 \langle a \rangle} \approx \frac{3}{2} \left(\frac{E_{\parallel}}{E_{\text{rad}}} \right), \quad (4)$$

где $\langle a \rangle \approx a_{\text{CC}}\sqrt{3}$ – расстояние между углеродными атомами вдоль кромки графена, $A_1 = (3/4)a_{\text{CC}}^2\sqrt{3}$ – площадь, приходящаяся на атом С в графене.

Хотя (2) и (4) для графитового кластера трудно объединить, адекватно описать его топологию и кинетику роста сложнее, чем алмаза. Поэтому, поставив целью предложить методику синтеза алмаза (а не графита), мы исходили из “алмазного” соотношения (1) во всех случаях.

Модель изменения свободной энергии Гиббса при нуклеации зародышевого кластера

В технике расчета нуклеации новой фазы полную поверхностную энергию [19], определенную на основе зависимости $g_0(g)$, подставляют в выражение для изменения энергии Гиббса ΔG_g ансамбля из g атомов при возникновении из них кластера в результате флуктуации. При постоянной поверхностной энергии алмаза σ_1 (с размерностью энергии на один поверхностный атом С) выражение для ΔG_g , вытекающее из (2), имеет вид

$$\Delta G(g) = \sigma_1 g(1 + \overline{\omega}x)^{-1} - \zeta g T, \quad (5)$$

где $\overline{\omega} = (36\pi)^{-1/3} \approx 0.207$, $x = g^{1/3}$ (при $g \rightarrow \infty$ $x \rightarrow$ безразмерному радиусу кластера). Оно имеет максимум при критическом значении x_c :

$$\overline{\omega}x_c = (\sigma_1 - 3\zeta T + \sqrt{\sigma_1^2 + 3\zeta T \sigma_1})/3\zeta T. \quad (6)$$

Если $\overline{\omega}g_c^{1/3} \ll 1$, то

$$\Delta G(g) \approx \sigma_1 g(1 - \overline{\omega}g^{1/3}) - \zeta g T, \quad (7)$$

положение максимума x_c и его величина ΔG_c :

$$x_c = \frac{3(\sigma_1 - \zeta T)}{4\sigma_1 \overline{\omega}}, \quad (8)$$

$$\Delta G_c \equiv \Delta G_{g=g_c} = \frac{27}{256} \frac{(\sigma_1 - \zeta T)^4}{(\sigma_1 \overline{\omega})^3} = \frac{g_c(\sigma_1 - \zeta T)}{4}.$$

Напротив, при $\overline{\omega}g_c^{1/3} \gg 1$ имеем стандартные выражения “капельной” модели [19]. Однако при $T \sim 0.1 \text{ эВ}$ и критическом размере $g_c \geq 40$ и в знаменателе (5) равноценны оба слагаемых. На рис. 1 и 2 приведены зависимости x_c и ΔG_c от логарифма

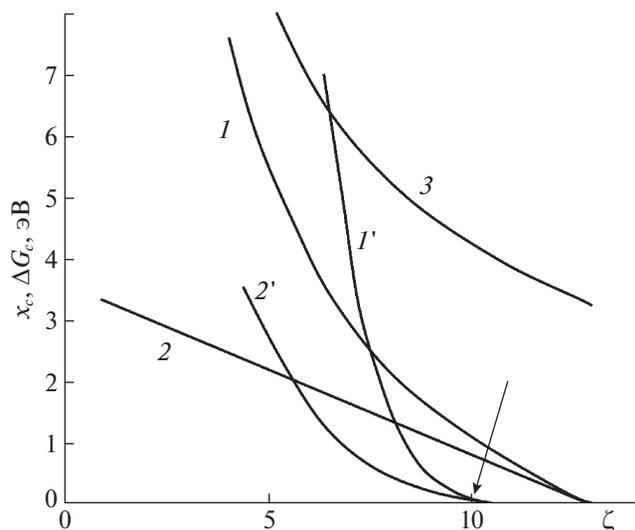


Рис. 1. Зависимости положения максимума кривой свободной энергии нуклеации кластеров (1, 2, 3) и его величины ΔG_c (1', 2', 3') от логарифма пересыщения ($T = 0.1$ эВ): 1, 1' – по точным формулам (6), (7); 2, 2' – в предположении $\overline{\omega}x_c \ll 1$; 3, 3' – $\overline{\omega}x_c \gg 1$. Для капельной модели величина ΔG_c в показанном диапазоне ζT очень велика и на рис. не показана. Рисунок дан в диапазоне значений параметра ζT , в котором барьер нуклеации имеет разумное значение $\Delta G_c \leq 8$ эВ, т.е. $\zeta T \geq 0.6$ (при $T = 1000$ К это отвечает логарифму пересыщения $\zeta \geq 6$).

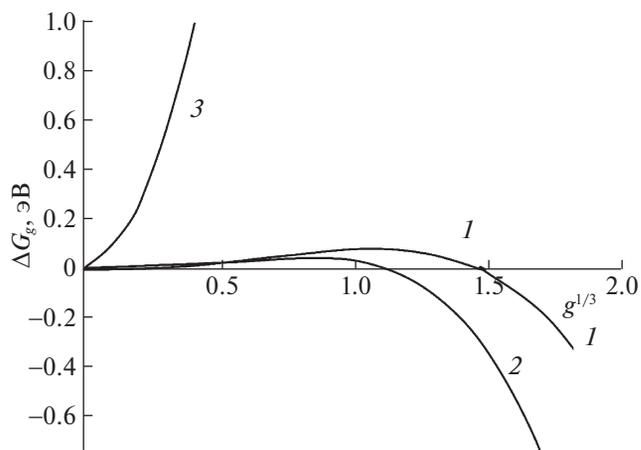


Рис. 2. Зависимости изменения свободной энергии при нуклеации от функции $g^{1/3}$ числа атомов в кластере: параметр $\zeta T = 1$ (стрелка на рис. 1): 1 – по точным формулам (6), (7); 2, 3 – в предположении: 2 – $\overline{\omega}x_c \ll 1$; 3 – $\overline{\omega}x_c \gg 1$ (капельная модель), соответственно.

пересыщения ζ по приближенным формулам – при $\overline{\omega}x_c \ll 1$, $\overline{\omega}x_c \gg 1$ ($T = 0.1$ эВ) и “точным” (5), (6). Уже при $\zeta T \geq 1.2$ нуклеация, рассчитанная по “точным” формулам становится безбарьерной (рис. 2). Напротив, в капельной модели барьер имеет разумное значение лишь при $\zeta T \geq 3$, что отвечает огромным ζ и очень малым зародышам, когда капельная модель неприменима.

Таким образом, отказ от капельной модели убеждает, что нуклеация объемных зародышей алмаза возможна и при небольшом пересыщении, т.е. подложка не является обязательным элементом задачи. Для алмазного кластера в водородной среде, т.е. при насыщении свободных валентностей всех поверхностных атомов С атомами Н с энергией С–Н-связи в 4 эВ (т.е. при $\sigma_1 \approx 1.3$ эВ) пересыщение $S = \exp(\zeta) = \exp(13)$ обеспечивают обнуление барьера нуклеации даже при температуре 0.1 эВ (1160 К). Критический размер составляет при этом несколько десятков атомов. Остается лишь понять, возникают ли эти значения в самосогласованном решении.

Сравнительная поверхностная энергия алмазных и графитовых зародышевых кластеров

Поверхностная энергия σ_1 формирует барьер нуклеации ΔG_c , критичный для задачи нуклеации

твердой фазы; ΔG_c складывается из дефицита энергии связи и энтропии, формируемой поверхностью кластера. В пакете NurerChem энергию связи E_C атома С в бесконечном кластере можно оценить как убыль этой величины при экстрагировании атома из центральной области кластера (без оптимизации геометрии кластера с возникшей вакансией). Тогда при $g > 100$ величина E_C в алмазе составляет ~ 16.5 эВ (распределяясь на 4 связи) и ~ 17.6 эВ в графите (на три связи). Дефицит энергии связи при появлении поверхности можно оценить как $(g_C E_C / 2 - E_{tot}(g)) / g_0$, где $E_{tot}(g)$ – полная энергия связи кластеров с гидрированной поверхностью. Как для алмаза, так и для графита, этот дефицит энергии оказывается на уровне сотых эВ и имеет нестабильный знак. Более значителен вклад поверхностной энтропии. Для его оценки средние колебательные частоты в объеме кластера ν_b (bulk) и на его поверхности ν_{surf} (surface) полагались не зависящими от размера кластера, а средняя частота колебаний кластера данного размера $\overline{\nu}(g)$ рассчитывалась. При этом g_C , g_0 для каждого рассматриваемого кластера известны. Сопоставляя два больших кластера с известными средними частотами колебаний, легко восстановить поверхностную частоту и энтропию из соотношения:

$$\left(\frac{\hbar \overline{\nu}(g)}{T}\right)^{3g-6} \leftrightarrow \left(\frac{\hbar \nu_b}{T}\right)^{3(g-g_0)-6} \left(\frac{\hbar \nu_{surf}}{T}\right)^{3g_0-6}$$

При температуре 1000 К значение σ_1 в расчете на один атом поверхности возрастало от 1.0 ± 0.1 и 0.9 ± 0.1 эВ соответственно для алмаза и графе-

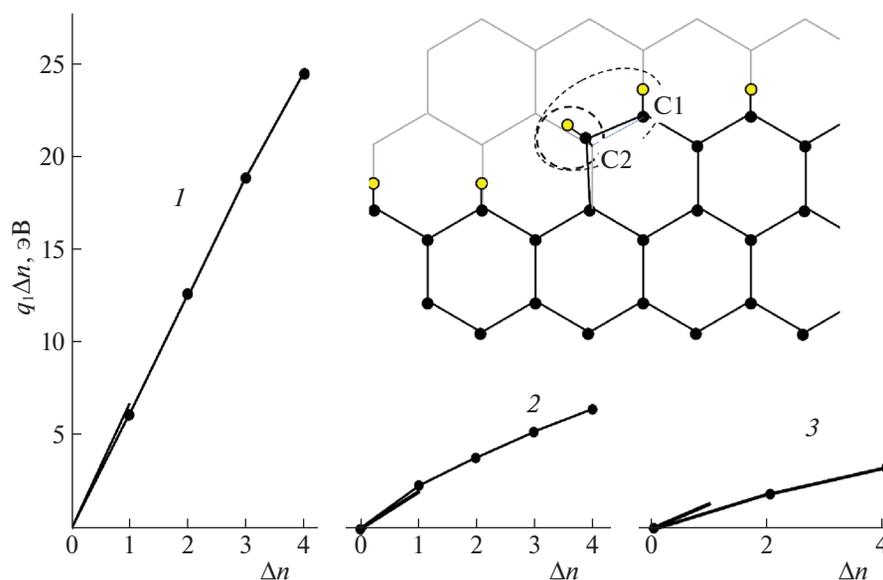


Рис. 3. Изменение суммарной энергии диссоциации продуктов реакции при десорбции алмазного кластера: 1 – по реакции $C_nH_k + (1/2)H_2 \leftrightarrow (C_{n-1}H_k) + CH$; 2 – по реакции $C_nH_m + (3/2)H_2 \leftrightarrow (C_{n-1}H_k) + CH_3$; 3 – по реакции $C_nH_k + H_2 \leftrightarrow C_{n-1}H_k + (1/2)C_2H_4$. Для каждой из реакций жирный отрезок показывает крутизну наклона как необходимую энергию генерации молекулы из метана в расчете на один атом С. Горизонтальная ось – число углеродных атомов Δn , испаренных со ступени. На вставке – кромка испаряемой ступени алмазного кластера с атомами углерода С2, С1, испаряемыми по очереди в составе радикалов CH_3 или вместе с радикалом C_2H_{4-5} . Для наглядности атом С2 выдвинут по отношению к расположенному ниже слою.

на при $g \sim 10$ до 1.25 ± 0.1 и 1.2 ± 0.2 эВ при $g \sim (50-60)$, выходя на насыщение. Разброс результатов для алмаза связан с различной “огранкой” кластеров, для графитовых кластеров форма выбиралась близкой к сферической, т.е. с минимальным вкладом внешних графеновых плоскостей. Таким образом, алмазные кластеры имеют более высокую поверхностную энергию, чем графитовые и графеновые, при всех g . Величина σ_1 полагалась в дальнейшем не зависящей от температуры.

Десорбция малых углеводородных фрагментов с поверхности алмазных и графеновых кластеров и формирование аналогичных фрагментов из исходной газовой смеси

Нуклеация кластеров определяется балансом поступления малых углеводородных фрагментов на их поверхность и десорбцией фрагментов с поверхности кластеров. В нашей задаче первый фактор (источник нуклеации) формируется динамически из исходной газовой смеси при резко меняющейся температуре. Поэтому для определения динамики нуклеации необходима информация как о суммарной теплоте реакций формирования источника и десорбции (достаточная в равновесной задаче), так и о всей цепочке промежуточных шагов каждой из этих реакций, характеризующейся длиной и неким узким местом. Реакция десорбции охарактеризована на рис. 3. Показаны изменения совокупной энергии дис-

социации открытой системы кластер–пар от числа десорбируемых малых фрагментов Δn . Система включала большой алмазный кластер C_nH_k с локально нарушенной ступенью (вставка на рис. 3, атом С2), десорбируемый фрагмент (CH , CH_3 , или C_2H_4), и водородные атомы, насыщающие свободные валентности атомов С на поверхности большого кластера.

Исходной реакцией десорбции фрагментов с кромки ступени (вставка рис. 3) является разрыв одной из С–С-связей углового атома С2. Разрыв частично компенсируется адсорбцией водородных атомов на образовавшиеся радикалы С; образование этих атомов требует дополнительных затрат энергии на диссоциацию молекулярного водорода. Для десорбции атома С1 вслед за атомом С2 необходимо разрывать еще три С–С-связи. После десорбции двух атомов С топология кромки ступени восстанавливается. Из вставки рис. 3 видно, что CH_3 , CH_2 , CH или C_2H_{4-6} действительно являются наиболее естественными формами десорбируемых фрагментов.

Топохимический смысл первых шагов цепочки реакции десорбции показан более детально на рис. 4 на примере десорбции радикала CH_3 с алмазного кластера. Поэтапный смысл этих и последующих шагов выписан в Приложении. На рис. 5 изображена динамика изменения совокупной энергии диссоциации всех участников реакции десорбции на промежуточных шагах для ал-

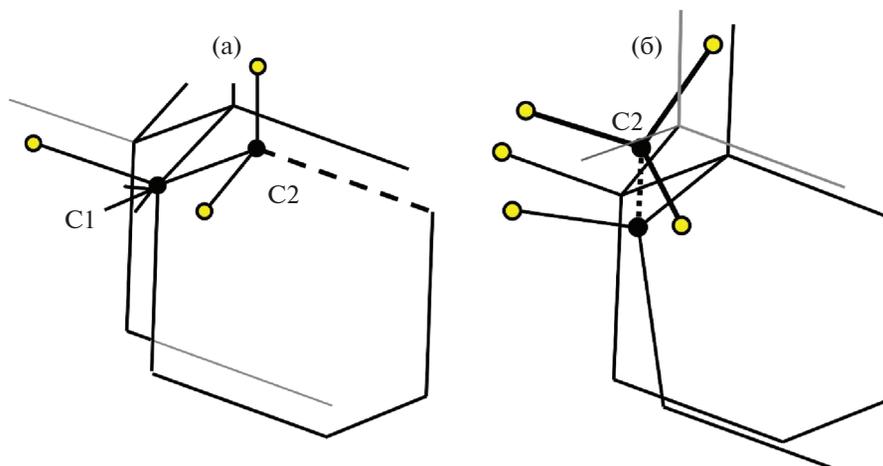


Рис. 4. Топохимический смысл первых двух шагов в цепочке реакций десорбции метильного радикала; конечный результат цепочки – испарение двух атомов С в составе радикалов CH_3 (пояснения в тексте); а – исходная конфигурация, разрыв С–С-связи (пунктир) и присоединение двух атомов Н на концах пунктира, б – отрыв радикала C2-H3 (выделенного жирными линиями; разрываемая связь показана пунктиром).

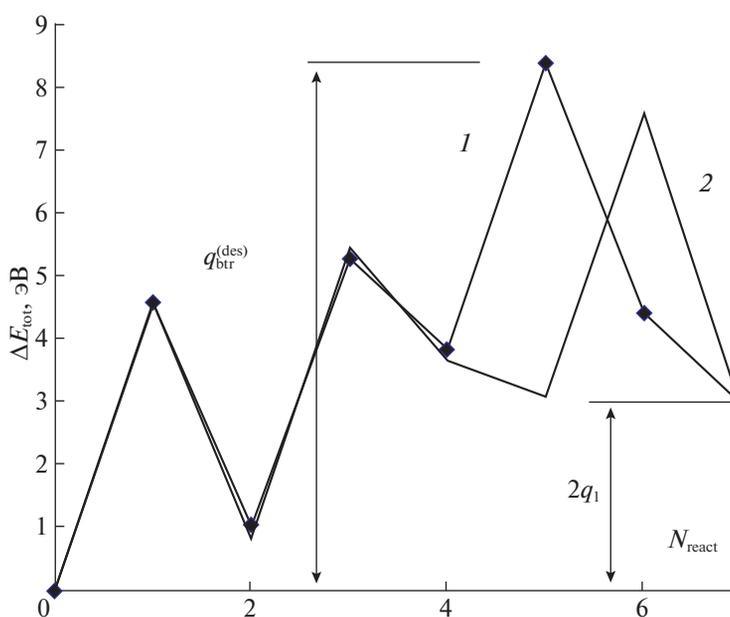


Рис. 5. Изменение совокупной энергии диссоциации кластеров (алмазного и графенового), реагентов и продуктов, участвующих в последовательной десорбции двух метильных радикалов с кластеров (пояснения в тексте): 1 – десорбция с алмаза, 2 – десорбция с графена (графита).

мазного и графенового кластеров. Конечная точка графика отвечает десорбции двух радикалов CH_3 в реакции $2\text{C}_n\text{H}_k + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{C}_{n-2}\text{H}_k + 2\text{CH}_3$ (для характерных энергий реакций десорбции используется буква “ q ” с теми или иными значками, для характерных энергетических параметров газофазного источника – буква “ E ”, также с различными значками). Видно, что основной вклад в эффективную активационную энергию цепочки

реакций $q_{\text{btr}}^{(\text{des})}$ вносит расщепление молекул водорода (значок “btr” – bottleneck – подчеркивает узкое место цепочки реакций).

Реакции разрыва связей С–С на поверхности кластера менее заметны, так как разрывы компенсируются атомами водорода, занимающими освободившиеся валентности. Поэтому величины $q_{\text{btr}}^{(\text{des})}$ алмазных и графитовых кластеров отличны

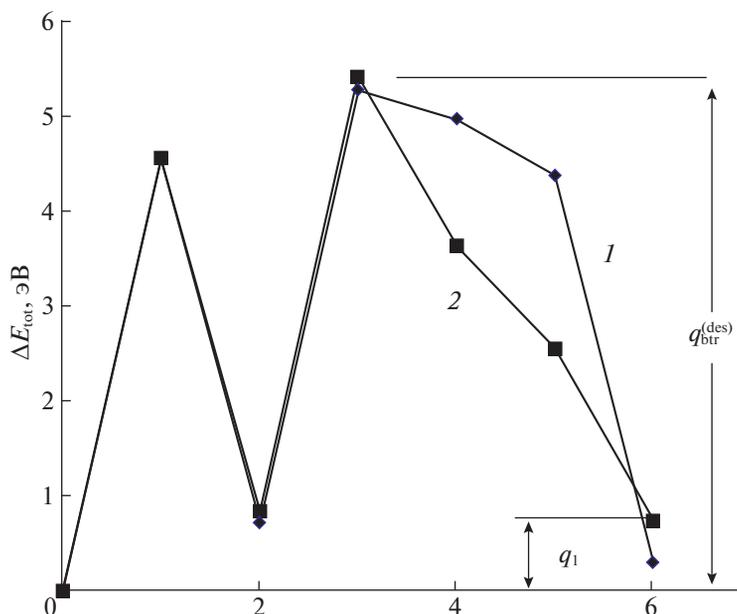


Рис. 6. Изменение совокупной энергии диссоциации алмазного и графенового кластеров, реагентов и продуктов, участвующих в десорбции молекулы этилена (пояснения в тексте); 1 – десорбция с алмаза, 2 – десорбция с графена (графита).

чаются незначительно: $\Delta q_{btr}^{(des)} \approx 0.6$ эВ. Отличие связано с тем, что для десорбции двух атомов С из алмазного кластера необходимо разрушить четыре С–С-связи, а из графитового кластера – три.

На рис. 6 аналогичная цепочка реакций построена для десорбции этилена C_2H_4 . Так как углеродный димер атомов С1 и С2 отрывается теперь целиком, экономится энергия диссоциации одной молекулы H_2 , и узкое место цепочки реакций десорбции становится ниже: $\Delta q_{btr}^{(des)} \approx 5.4$ эВ для алмазного кластера превышает аналогичную величину для графенового кластера не более, чем на 0.1 эВ, т.е. в пределах разброса в выборе исходных изомеров. Таким образом, в качестве основного канала десорбции кластеров с поверхности кластеров можно принять десорбцию этилена C_2H_4 .

Десорбируемые фрагменты CH_3 , CH_2 , CH или C_2H_{4-6} на рис. 3–5, естественны для состава активированной газовой смеси, исходно включающей набор CH_4 , H_2 и кислород (в том или ином соединении). На рис. 7 представлены изменения необходимой энергии диссоциации малых углеводородов: в расчете на один атом С на левой половине рисунка (кривая 1, левая вертикальная ось) и изменение суммарной необходимой энергии диссоциации по реакции $CH_4 \leftrightarrow (1/n)C_nH_m + [(4n - m)/2]H_2$ (кривые 2, 3, 4, правая вертикальная ось). По горизонтальной оси откладывается число углеродных атомов в молекуле n , точки левее $n = 2$ отвечают

радикалам CH_3 , CH_2 , CH . В качестве нуля выбрана энергия молекулы метана.

Видно, что: 1) в качестве объекта нуклеации молекулы CH_2 и CH можно не рассматривать; 2) среди малых кластеров в гомологических рядах плоского (непредельного) алмаза и неплоского (предельного) графита наиболее выгоден с точки зрения энергии в расчете на один атом плоский графит, а алмаз и предельные углеводороды графитового ряда примерно равноценны; 3) при образовании алмазов, предельных углеводородов графитового ряда, и плоских графенов изменения энергии диссоциации практически не происходит, и энергии всех связей почти постоянны: энергия С–Н-связи 4.05 эВ (как в метане), $E_{C-C} = 3.88$ эВ у предельных углеводородов графитового ряда, $E_{C-C} = (4.5-5.0)$ эВ у непредельных углеводородов графитового ряда.

Поэтому при быстром потоке газовой смеси и неустановившемся равновесии основным строительным материалом нуклеации служат метильные радикалы CH_3 , образование которых требует наименьших затрат энергии, и этильные радикалы $C_2H_4-C_2H_6$, формирование которых требует минимального числа бинарных столкновений.

Эффективный активационный барьер $E_{btr}^{(diss)}$ диссоциации метана $H_2 \rightarrow 2H$, $2CH_4 + 2H \leftrightarrow 2CH_3$ весьма велик (>8 эВ). Однако известно, что CVD-синтез алмаза невозможен без значительного количества кислорода. Частично это связано с тем, что поверхность графита окисляется значительно

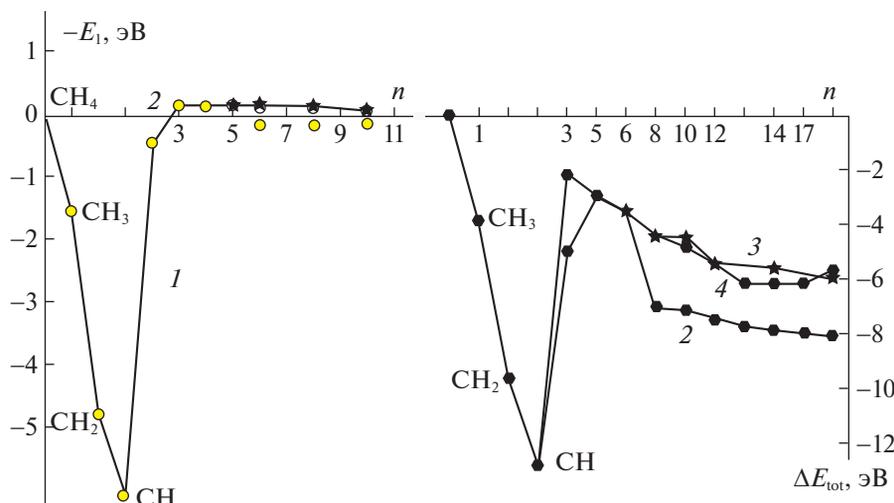


Рис. 7. Энергетика диссоциации углеводородных молекул C_nH_m ; I – величина энергии диссоциации углеводородных молекул C_nH_m в расчете на один атом углерода, рассчитанная как отношение энергии диссоциации к числу атомов С (левая вертикальная ось); 2, 3, 4 – изменение суммарной энергии диссоциации углеводородных молекул C_nH_m по реакции $CH_4 = (1/n)C_nH_m + [(4n - m)/2]H_2$ (правая вертикальная ось).

интенсивнее, чем поверхность алмаза. С другой стороны, для формирования источника нуклеации кислород (или водяной пар) создает механизм отрыва атома водорода от CH_4 с гораздо меньшей энергией $E_{\text{btn}}^{(\text{diss})} \approx (5.5-6)$ эВ, так что значения $E_{\text{btn}}^{(\text{diss})}$ и $q_{\text{btn}}^{(\text{des})}$ примерно равны. В дальнейшем величина $E_{\text{btn}}^{(\text{diss})}$ рассматривается как узкое место формирования источника нуклеации как целого.

Энергии диссоциации фрагментов CH_3 , CH , C_2H_4 по формальной реакции с исходным метаном показаны на рис. 3 в виде касательных жирных отрезков кривых I , 2 , 3 вместе с энергиями десорбции тех же фрагментов. Видно, что для всех фрагментов разность $E_1 - q_1 > 0$ (E_1 и q_1 определены как положительные), но мала по сравнению с E_1 и q_1 . Поэтому при очень медленном росте температуры нуклеация алмаза вряд ли возможна. Очевидно, однако, что цепочка реакций десорбции значительно длиннее, чем цепочки реакций формирования источника нуклеации. При резко меняющейся температуре этот фактор столь же существен, как и соотношение величин узкого места этих цепочек. Поэтому при быстром росте температуры пересыщение становится очень большим уже в самом начале картины, описанной выше. Во второй части данной работы [21] показано, что гораздо более эффективно зарождение алмазов происходит именно в этих условиях.

Окисление алмазных и графеновых кластеров

На рис. 8 приведены энергии окисления поверхности алмаза и поверхности графита. То,

что графит окисляется значительно интенсивнее, проиллюстрировано на тех же самых исходных кластерах, на которых рассматривалась десорбция углеводородных фрагментов. Общее уравнение реакции окисления водяным паром имело вид



Постатийный смысл первых шагов цепочки реакций, показанной на рис. 8, и связанных с присоединением первой молекулы воды, описан в Приложении. Видно, что эффективный барьер окисления алмаза превышает аналогичную величину для графена (графита) на 0.7–0.8 эВ. Примерно те же цифры показывает реакция окисления чистым кислородом. Для дальнейшего более всего существенно то, что разность энергий окисления заметно выше, чем разность энергий узких мест десорбции: $\Delta q_{\text{btn}}^{(\text{ox})} > \Delta q_{\text{btn}}^{(\text{des})}$. Это связано с тем, что при захвате кислородом поверхностного атома углерода С электронная плотность на С–С-связях в приповерхностной области кластера смещается в сторону этого атома. Появляется ионная составляющая С–С-связей, разрыв которых требует дополнительных затрат энергии (хотя бы даже на одну дополнительную С–С-связь у алмаза).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На данном этапе работы, подготовительном для решения задачи нуклеации алмазных зародышей, рассмотрены энергетика нуклеации кластеров в зависимости от их размера. В частности, алмазные кластеры с адсорбированными на них атомами водорода характеризуются большей по-

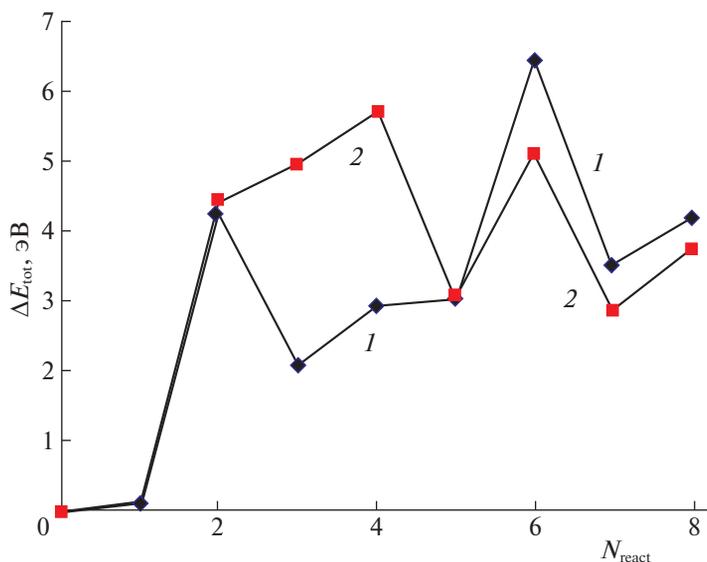


Рис. 8. Изменение совокупной энергии связи кластеров (алмазного или графенового), реагентов и продуктов, участвующих в последовательном окислении кластеров двумя молекулами водяного пара (пояснения в тексте); 1 – окисление алмазного кластера, 2 – окисление графенового (графитового) кластера.

верхностной энергией σ_1 , нежели графитовые кластеры. В то же время энергия узкого места десорбции метильных и этильных радикалов с поверхности алмазного кластера лишь ненамного больше аналогичной величины для графитовых кластеров. Значительно большее различие наблюдается в кинетике окислительной десорбции.

Основные фрагменты в процессе нуклеации, приводящей к синтезу алмаза, – метильный радикал CH_3 и этильный C_2H_4 . Энергия активации радикала CH_3 при его генерации из исходной газовой смеси примерно равна энергии десорбции аналогичных радикалов с поверхности малых алмазных кластеров (или незначительно превышает ее). То же самое относится к этильным радикалам. Поэтому при очень медленном росте температуры слабый рост пересыщения и нуклеация углеродных кластеров возможны, но процесс должен быть выражен весьма слабо, и синтезироваться должен в первую очередь графит. Напротив, при быстром росте температуры многостадийная реакция десорбции метильных радикалов с поверхности углеродного кластера существенно задержана относительно роста температуры и может формировать значительное динамическое пересыщение.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Промежуточные шаги цепочки реакций, показанных на рис. 5, в случае испаряемого алмазного кластера:

1) диссоциация молекулы водорода: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$,

2) разрыв С–С-связи и заполнение оборванных валентностей: $\text{C}_n\text{H}_m + 2\text{H} \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{m+2}$,

3) диссоциация молекулы водорода: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$,

4) десорбция метильного радикала и заполнение оборванной валентности на атоме С1: $\text{C}_n\text{H}_{m+2} + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_m + \text{CH}_3$,

5) диссоциация молекулы водорода: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$,

6) насыщение оборванной валентности на атоме, С1: $\text{C}_{n-1}\text{H}_m + 2\text{H} \leftrightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_{m+2}$,

7) десорбция метильного радикала: $\text{C}_{n-1}\text{H}_{m+2} + 2\text{H} \leftrightarrow \text{C}_{n-2}\text{H}_m + \text{CH}_3$.

Первые промежуточные шаги цепочки реакций, показанной на рис. 8:

– присоединение молекулы воды: $\text{C}_n\text{H}_m + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{m-1}\text{OH}_2 + \text{H}$,

– разрыв С–С-связи и присоединение Н к свободной валентности: $\text{C}_n\text{H}_{m-1}\text{OH}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_m\text{OH}_2$,

– десорбция окисленного атома С в составе метанала: $\text{C}_n\text{H}_m\text{OH}_2 \leftrightarrow \text{C}_{n-1}\text{H}_m + \text{COH}_2$,

– диссоциация метанала: $\text{COH}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shikata S. // *Diamond & Related Materials*. 2016. V. 65. P. 168.
2. Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В. Синтетический алмаз для электроники и оптики. М.: Изд-во ИКАР, 2017. 228 с.
3. Алексеев Н.И., Лучинин В.В. Электроника алмаза. Санкт-Петербург. Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2019. 144 с.

4. Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors. Ed. by S.Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. 2019. 468 p.
5. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 3. С. 587.
6. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Докл. АН. 2012. Т. 444. № 3. С. 266.
7. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 4. С. 763.
8. Руденко П.Н., Кулакова И.И., Скворцова В.Л. // Успехи химии. 1993. Т. 62. Т. 2. С. 115. <https://doi.org/10.1070/RC1993v062n02ABEH000007>
9. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S. et al. // Carbon. 1996. V. 34. № 2. P. 141.
10. Anthony T.R. // Vacuum. 1990. V. 41. № 4–6. P. 356.
11. Bachmann P.K. // in: Gordon Davies (Ed.). Properties and Growth of Diamond. Institution of Electrical Engineers. London, 1994. P. 349.
12. Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород (роль водорода в полиморфизме твердых веществ, процессах твердофазного восстановления оксидов и спекания порошков). С.-Петербург: Наука, 2006.
13. Гаранин В.К., Дигонский С.В., Кудрявцева Г.П. // Изв. вузов. Геология и разведка. 2006. Вып. 2. С. 8.
14. Портнов А.М. // Бюлл. МОИП. Отд. Геол. 1984. Т. 59. № 6. С. 42.
15. Портнов А.М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 2. С. 416.
16. Hassouni K., Lombardi G., Duten X. et al. // Plasma Sources Science and Technology. 2006. № 15. P. 117.
17. Goodwin D.G., Butler J.E. Theory of diamond chemical vapor deposition. // In Prelas M.A., Popovici G. Eds. Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films. Marcel Dekker. New York, 1998. P. 527–581.
18. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
19. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Хим. физика. 1996. Т. 15. Вып. 9. С. 5.
20. <http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/hyper-chm.ru.html>
21. Алексеев Н.И., Хадутин В.С., Хмельницкий И.К. // Журн. физ. химии. В печати.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.12

СОРБЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
С ЭНАНТИОМЕРАМИ ГИСТИДИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Д. Т. Ле^{а,*}, Е. В. Бутырская^{а,**}, Т. В. Елисеева^а

^а Воронежский государственный университет, Химический факультет, Воронеж, Россия

*e-mail: ledinh Tuan@hpu2.edu.vn

**e-mail: bev5105@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 22.04.2021 г.

Построены изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на одностенных углеродных нанотрубках mkNANO-MKN-SWCNT-S1 из водных растворов. Установлено более высокое сродство нанотрубок к D-изомеру. Интерпретация данного явления проведена на основе квантово-химического моделирования взаимодействий в системе нанотрубка – L-(D-)гистидин и модели кластерной адсорбции.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, гистидин, энантиомеры, адсорбция

DOI: 10.31857/S004445372111011X

Углеродные нанотрубки (УНТ) – новый тип наноматериалов с широким спектром технологических приложений, обусловленных их уникальными сорбционными, механическими, оптическими и др. свойствами [1–3]. Перспективным научным направлением является применение УНТ для разделения энантиомеров вследствие хиральности и высоких сорбционных свойств нанотрубок. Проблема энантиоразделения – одна из актуальнейших в современной фармакологии. Это обусловлено требованием хиральной чистоты лекарственных препаратов [4, 5], поскольку только один из энантиомеров обладает фармакологическим эффектом, а второй может оказывать негативное влияние на организм. Синтез же препаратов в лабораторных условиях позволяет, как правило, получить только смесь L- и D-изомеров. Хиральные УНТ использованы в ряде работ в качестве стационарных фаз для энантиоразделения фармацевтических и биологических препаратов, продемонстрировав эффективную способность к хиральному разделению [4–7]. В отдельных работах хиральные УНТ были внедрены в полимерные неподвижные фазы для улучшения хроматографического разделения [8, 9]. Важный момент применения УНТ в энантиоразделении – их высокая сорбционная способность к различным классам веществ. Поэтому нанотрубки, вероятно, могут стать универсальным сорбентом [10] для хирального разделения большого класса оптических соединений.

В литературе практически отсутствуют сведения о физико-химическом механизме взаимодействия УНТ с энантиомерами. Отдельные сведения о данных взаимодействиях могут быть получены методами квантовой химии и при анализе изотерм адсорбции L- и D-изомеров на УНТ, однако такие данные в литературе практически не представлены, за исключением нашей работы [11].

Квантово-химические расчеты энергии адсорбции аминокислот на углеродных наночастицах (УНЧ) представлены в литературе только для L-изомеров [12–14]. Данные расчеты в большинстве работ выполнены в рамках квантово-химических моделей, без учета дисперсионных поправок. Такое приближение не всегда правомочно из-за большой поляризуемости углеродных наночастиц.

В настоящей работе построены изотермы адсорбции L- и D-гистидина из водных растворов на одностенных углеродных нанотрубках. Методами квантовой химии исследована адсорбция их цвиттер-ионов на хиральной правовращающей трубке (7, 6) в водной среде в рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионных поправок. Интерпретация изотерм также проведена в рамках модели кластерной адсорбции [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Построение изотерм адсорбции. В качестве сорбента использованы одностенные углеродные нанотрубки mkNANO-MKN-SWCNT-S1 (Канада) с

характеристиками: чистота 90%, диаметр 1–2 нм, длина 0.5–2 нм. Данные УНТ представляют собой смесь трубок различных хиральностей. В качестве сорбтива использованы основные аминокислоты L- и D-гистидин от производителя Sigma Aldrich ($pK_{\text{COOH}} = 1.7$, $pK_{\text{NH}_2} = 9.09$, $pK_R = 6.04$ при 25°C). Углеродные нанотрубки заливали водным раствором аминокислот различных концентраций. Значение pH в водном растворе при варьировании исходной концентрации изменялось от 7.5 до 8.5, при этом гистидин находится в цвиттер-ионной форме. Полученные суспензии подвергали воздействию ультразвука в течение 3 мин с использованием ультразвуковой установки МФ91. Затем суспензии непрерывно перемешивали в течение 21 ч в шейкер-инкубаторе ES-20 для установления равновесия при 25°C. Данный режим подготовки был выявлен в результате кинетических исследований. Затем суспензии центрифугировали 10 мин на центрифуге Centurion Scientific. Определение концентрации аминокислоты в супернатанте проводили методом спектрофотометрии.

Компьютерный эксперимент. Оптимизация структуры и квантово-химический расчет энергий адсорбции цвиттер-ионов L- и D-гистидина на правовращающей углеродной нанотрубке в водном растворе выполнены с использованием программы Gaussian 09 [16, 17] методом B3LYP/6-31G(d,p) с учетом дисперсионной поправки GD3 (DFT-D3-метод) [18]. Поскольку УНТ обладают высокой поляризуемостью, учет дисперсионной поправки позволяет получить более точные значения энергии сорбции на УНТ химических соединений. Для учета водной среды применена модель сольватации РСМ [19]. В качестве модели УНТ использована правовращающая нанотрубка хиральности (7,6) длиной 16 Å с открытыми концами, что обусловлено сложностью выполнения процедуры закрытия концов хиральной трубки и незначительным влиянием концов на адсорбцию боковой поверхностью. В стартовых структурах сорбат + УНТ аминокислота располагалась на внешней боковой стороне. Такая фиксация вследствие большого аспектного отношения использованных в эксперименте УНТ дает больший вклад в адсорбцию.

Расчеты выполнены в Сибирском суперкомпьютерном центре Института вычислительной математики и математической геофизики Сибирского отделения Российской академии наук [20] и суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета.

Энергии адсорбции рассчитывали по формуле:

$$-E^{\text{адс}} = E^{\text{сорбат}} + E^{\text{УНТ}} - E^{\text{сорбат+УНТ}}, \quad (1)$$

где $E^{\text{адс}}$ – энергия адсорбции, $E^{\text{сорбат}}$ – энергия сорбируемой аминокислоты, $E^{\text{УНТ}}$ – энергия углеродной нанотрубки (УНТ), $E^{\text{сорбат+УНТ}}$ – энергия комплекса УНТ – сорбированная аминокислота.

Модель кооперативной адсорбции. Данная модель разработана в нашей работе [15] и описывает адсорбцию мономерных молекул сорбата А с формированием на поверхности сорбента S кластеров различных размерностей в соответствии с уравнением:

$$\begin{cases} S + A = SA, \\ S + 2A = SA_2, \\ \dots \\ S + nA = SA_n. \end{cases} \quad (2)$$

Аналитическое выражение для изотермы адсорбции получено из выражений коэффициентов равновесия процессов (2) через долю покрытия поверхности адсорбированными молекулами. Вывод уравнения сделан в предположении, что в результате сорбции на поверхности сорбента формируются кластеры сорбата различных размерностей ($i = 1, 2, \dots, n$), причем в первом слое кластера размерности i находится m_i молекул. Подсчет количества молекул во всех таких кластерах приводит к величине адсорбции q , определяемой выражением [15]:

$$q = q_m \times \frac{K_1 C_e + \frac{2}{m_2} K_2 C_e^2 + \dots + \frac{i}{m_i} K_i C_e^i + \dots + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_i C_e^i + \dots + K_n C_e^n}. \quad (3)$$

Таким образом, согласно использованным предположениям, степень i ($i = 1, 2, \dots, n$), в которую возводится равновесная концентрация C_e в уравнении изотермы (3) означает размерность сорбированного кластера, а m_i (знаменатель коэффициента перед C_e^i) – число мономеров в первом слое кластера размерности i . Также в (3): K_i – коэффициенты равновесия процессов (1), q_m – максимально возможное количество молекул мономеров, которые могут быть адсорбированы при однослойном покрытии. Модели Ленгмюра и БЭТ – частные случаи модели (3). Кластеры размерности i далее называются i -кластерами. Частными случаями выражения (3) также являются:

1) $i = m_i$ для всех $i = 1, 2, \dots, n$, что соответствует ситуации, когда все i -кластеры расположены в первом слое. При этом сорбент покрыт не одиночными невзаимодействующими молекулами сорбата, а кластерами сорбата разных размерностей, между молекулами которых возможны меж-

молекулярные взаимодействия. Уравнение (3) принимает вид:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_i C_e^i + \dots + K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_i C_e^i + \dots + K_n C_e^n}, \quad (4)$$

2) $m_i = 1$ ($i = 1, 2, \dots, n$) соответствует случаю, когда в первом слое каждого i - кластера находится одна молекула. Уравнение (3) принимает вид:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + 2K_2 C_e^2 + \dots + iK_i C_e^i + \dots + nK_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_i C_e^i + \dots + K_n C_e^n}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) легко может быть получено уравнение БЭТ в предположении, что каждое из уравнений (2), кроме первого, описывает сложную реакцию. Для модели БЭТ элементарными стадиями являются последовательное формирование многослойного кластера с одной молекулой сорбата в каждом слое. В этом случае коэффициенты равновесия в (5) равны произведению констант равновесия элементарных реакций. Если далее принять равенство коэффициентов равновесия взаимодействий сорбат–сорбат, то (5) переходит в уравнение БЭТ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции L- и D-гистидина на УНТ марки mkNANO-MKN-SWCNT-S1 представлены на рис. 1. Относительное стандартное отклонение в экспериментах составило 6%. Изотермы относятся к IV типу по классификации ИЮПАК. Обе изотермы на каждом из участков выпуклы относительно оси X. Для D-гистидина в области $C_e < 0.02$ моль/дм³ имеет место только начало формирования первого плато, для L-гистидина первое плато выражено более четко.

Из рис. 1 следует, что величина адсорбции D-гистидина для всех концентраций выше, чем для L-изомера. Большее сродство нанотроек к D-изомеру проинтерпретировано методами квантовой химии и на основе кластерной модели адсорбции [15].

Квантово-химическое моделирование. На рис. 2 представлены оптимизированные структуры энантиомеров гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7, 6). Данные структуры при оптимизации помещали в водную среду, учет которой осуществляли с применением модели сольватации.

В табл. 1 приведены характеристики систем УНТ – оптический изомер гистидина, представленных на рис. 2. Из табл. 1 следует, что энергия адсорбции D-гистидина больше, чем для L-изомера (столбец 1). Правовращающая УНТ более комплементарна к D-энантиомеру. Вследствие хиральности D-аминокислоты и закрученности

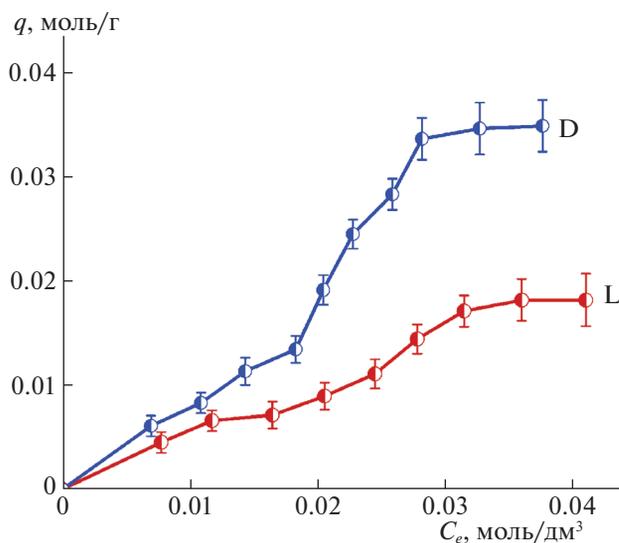


Рис. 1. Изотермы адсорбции L- и D-гистидина на УНТ mkNANO-MKN-SWCNT-S1 из водного раствора.

УНТ, D-гистидин несколько ближе расположен к правовращающей УНТ (расстояние между их центрами масс составляет 7.91 Å (L) и 7.69 Å (D), табл. 1). Кроме того, анализ наименьших расстояний от атомов кислорода и азота цвиттер-иона аминокислоты до атома углерода УНТ показывает, что данные расстояния для трех атомов азота D-изомера меньше, чем для L-аминокислоты (табл. 1). Однако только один из атомов кислорода D-изомера расположен ближе к соответствующему атому С нанотрубки, а второй – несколько дальше по сравнению с L-изомером (табл. 1). По данным расчета три атома азота и два атома кислорода аминокислот имеют отрицательный заряд на атомах по Малликену, а ближайшие к ним атомы углерода – положительный. Таким образом, четыре атома (три атома N и один атом O) из пяти электроотрицательных атомов карбонильной группы и аминогруппы D-гистидина менее удалены от ближайших атомов углерода нанотрубки с положительным зарядом, чем для L-изомера. Это – одна из причин большей величины энергии адсорбции D-изомера на УНТ и коррелирует с теорией трехточечного взаимодействия [21].

В оптимизированных структурах расстояния от атомов O и N сорбата до атомов С нанотрубки больше сумм соответствующих ковалентных радиусов, поэтому ковалентные связи между гистидином и нанотрубкой не образуются. Анализ зарядов на атомах в оптимизированных структурах (табл. 1) позволяет сделать вывод о практически полном отсутствии переноса электронной плотности с сорбата на сорбент при адсорбции, поэтому комплекс с переносом заряда в системе аминокислота – УНТ не образуется. Это позволяет сделать вывод о том, что наиболее вероятным

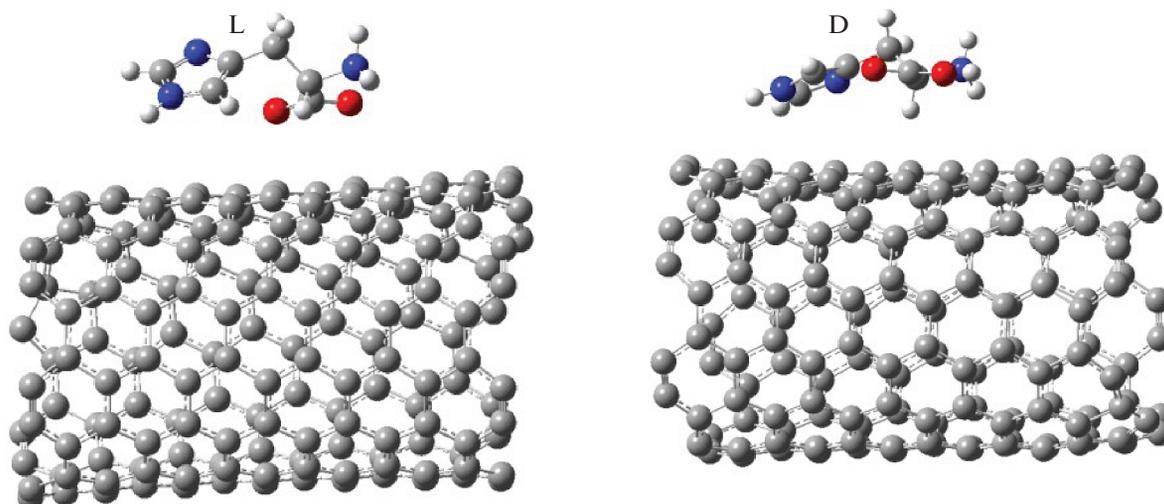


Рис. 2. Оптимизированные структуры энантимеров гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7, 6) в водной среде.

механизмом закрепления аминокислоты на УНТ являются силы Ван-дер-Ваальса и π – π -взаимодействия между имидазольным кольцом гистидина и УНТ.

Интерпретация изотерм в рамках модели кластерной адсорбции. Изотермы были проинтерпретированы на основе уравнения (3) кластерной адсорбции. Несмотря на сложность уравнения (3) его форма для конкретных систем часто является более простой. Для изотерм с двумя плато и S-образных изотерм в качестве начального уравнения можно принять

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n}, \quad (6)$$

где первое слагаемое числителя описывает вклад в адсорбцию мономеров, что на изотерме соответствует области низких концентраций, а второе – вклад в адсорбцию кластеров максимальной размерности (область высоких концентраций). Определив начальные параметры методом нелинейной подгонки экспериментальной изотермы к виду (6), затем при необходимости можно увеличить число членов уравнения (6) в соответствии с (3).

В настоящее время доступно большое количество программных пакетов для определения неизвестных параметров аппроксимирующего уравнения по набору экспериментальных точек (Datafit, Scilab, Matlab CurveFitting, Fityk и т.д.). Определив значения параметров изотермы (2), можно определить наиболее вероятную структуру сорбата на поверхности сорбента, т.е. определить размерности кластеров i ($i = 1, 2, \dots, n$), сорбированных на поверхности сорбента, и m_i – количество мономеров в первом слое кластера размерности i по данным экспериментальной изотермы адсорбции.

Для адсорбции L- и D-гистидина на УНТ такой подход дает следующие уравнения экспериментальных изотерм:

для L-гистидина

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{13}{12} K_{13} C_e^{13}}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^{13}} = q_1 + q_{13}, \quad (7)$$

$$R^2 = 0.999,$$

Таблица 1. Энергия адсорбции (E_{ads} , ккал/моль), наименьшее расстояние от атомов кислорода и азота цвиттер-иона аминокислоты до атома углерода нанотрубки (R_{CO_1} , R_{CO_2} , R_{CN_1} , R_{CN_2} , R_{CN_3}), расстояние между центрами масс аминокислоты и УНТ (R), дипольный момент (d , D), суммарные заряды на атомах по Маликкену АК и УНТ (рис. 2)

$-E_{\text{ads}}$, ккал/моль	R_{CO_1} , R_{CO_2} , Å	R_{CN_1} , R_{CN_2} , R_{CN_3} , Å	R , Å	d , D	q_{AK} $q_{\text{УНТ}}$
L-изомер					
14.06	3.24	3.29	7.91	24.99	–0.0007 0.0007
	3.31	3.75			
		4.42			
D-изомер					
14.89	3.22	3.23	7.69	15.06	0.006 –0.006
	3.41	3.69			
		4.08			

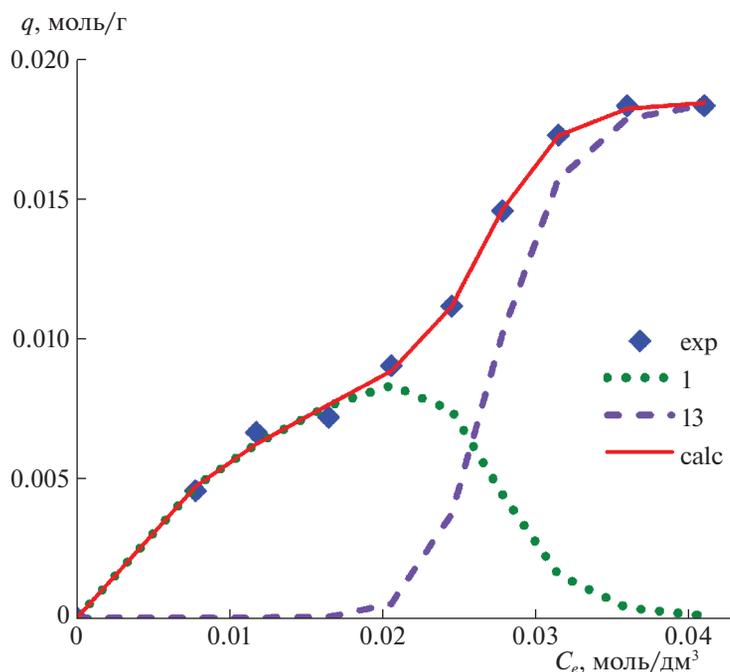


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и рассчитанная по уравнению (7) (сплошная линия) изотермы адсорбции L-гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 из водного раствора: точечная и пунктирная кривые – вклады в адсорбцию мономеров и кластеров из 13 молекул L-гистидина соответственно.

$$q_m = 1.70 \times 10^{-2} \text{ моль/г}, K_1 = 49.29 \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-1}, \\ K_{13} = 5.03 \times 10^{20} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-13};$$

для D-гистидина

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_9 C_e^9}{1 + K_1 C_e + K_9 C_e^9}, \quad R^2 = 0.996, \quad (8)$$

$$q_m = 3.56 \times 10^{-2} \text{ моль/г}, K_1 = 28.46 \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-1}, \\ K_9 = 8.62 \times 10^{14} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-9}.$$

Согласно физико-химическому смыслу параметров уравнений изотермы (3), (7), (8) можно сделать вывод, что L-гистидин сорбируется на поверхности преимущественно в форме мономеров и кластеров размерности 13. Причем в первом слое данных кластеров находится 12 мономеров (т.е. все молекулы, кроме одной, находящейся во втором слое). D-гистидин сорбируется на поверхности преимущественно в форме мономеров и кластеров размерности 9, расположенных в первом слое. Объяснение этому дано в конце настоящего раздела. Мономеры, входящие в состав кластеров, связаны между собой водородными связями.

Экспериментальные изотермы изображены на рис. 3 и 4 точками, а теоретические (графики уравнений (7) и (8)) – сплошной кривой. Величины R^2 позволяют сделать вывод, что указанные уравнения достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные изотермы. Поэтому выбор уравнения в форме (6) достаточен. Каждое из уравнений (7), (8) может быть представлено в ви-

де суммы двух слагаемых $q_1 + q_n$ ($n = 13$ для L-, $n = 9$ для D-гистидина) в соответствии с числом слагаемых в числителях (7), (8). Первое слагаемое описывает вклад в адсорбцию мономеров, второе – кластеров. В соответствии с этим, теоретическая изотерма может быть разложена на вклады в адсорбцию мономеров и кластеров. Такие разложения также представлены на рис. 3, 4 точечными и пунктирными линиями.

Данные рис. 3 показывают, что при равновесной концентрации внешнего раствора $C_e < 0.02$ моль/дм³, L-гистидин адсорбируется на УНТ в форме мономеров. Их вклад в адсорбцию (q_1) при малых C_e является основным и увеличивается с ростом концентрации до значений $C_e = 0.0215$ моль/дм³. При $C_e > 0.0215$ моль/дм³ вклад в адсорбцию мономеров начинает уменьшаться. Процесс адсорбции кластеров из 13 молекул начинается при концентрации $C_e = 0.02$ моль/дм³. Соответствующая величина адсорбции (q_{13}) монотонно возрастает с ростом концентрации. В точке пересечения кривых q_1 и q_{13} ($C_e = 0.0265$ моль/л), вклад мономеров и кластеров в величину адсорбции L-гистидина на УНТ одинаков.

На рис. 4 представлены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (8) изотермы адсорбции D-гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 из водного раствора. Из данных рис. 4 следует, что при равновесной концентрации внешнего

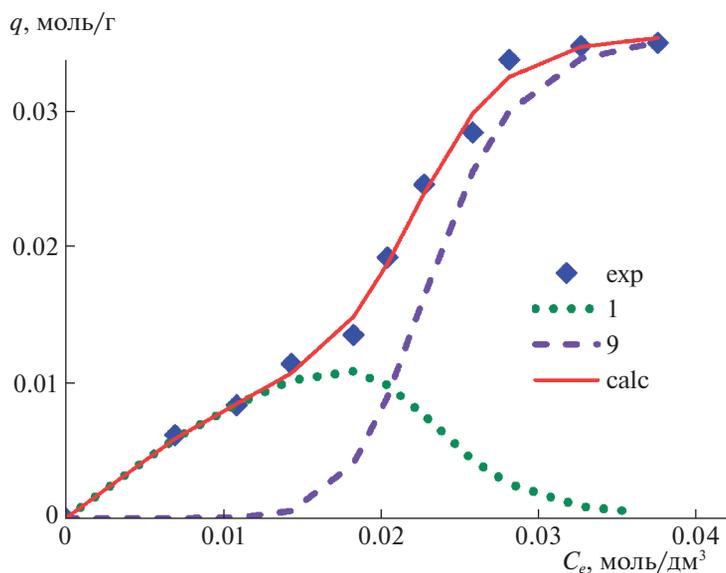


Рис. 4. Парциальные и суммарные изотермы адсорбции D-гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 из водного раствора: точки – эксперимент, сплошная кривая – расчет по уравнению (8), точечная и пунктирная кривые – вклады в адсорбцию мономеров и кластеров из 9 молекул D-гистидина, соответственно.

раствора $C_e < 0.0133$ моль/дм³ имеет место только адсорбция мономеров (q_1). Ее вклад в адсорбцию преобладает до $C_e = 0.0183$ моль/дм³, после чего начинает уменьшаться. При $C_e = 0.0133$ моль/дм³ начинается процесс адсорбции кластеров из девяти молекул. Соответствующая величина адсорбции (q_9) монотонно возрастает с увеличением C_e . В точке пересечения кривых q_1 и q_9 ($C_e = 0.0205$ моль/л), вклад мономеров и кластеров в величину адсорбции D-гистидина на УНТ одинаков.

Емкость моно слоя (q_m) D-гистидина на УНТ (8) больше, чем для L-изомера (7). Это обусловлено влиянием аминокислот на диспергируемость УНТ в водных растворах. Несмотря на их плохую диспергируемость в воде, нанотрубки образуют стабильные суспензии в водных растворах ряда аминокислот [22]. При этом диспергируемость УНТ зависит от того, в водный раствор какой аминокислоты они добавлены. Энергия адсорбции D-гистидина на правовращающей УНТ, больше, чем L-аминокислоты (табл. 1). Как следствие, нанотрубки лучше диспергируются в водном растворе D-изомера, имеющего большую энергию взаимодействия с УНТ. Взаимодействие хиральных сорбатов с сорбентом максимально, если сорбент обладает определенным типом хиральности. Следовательно, в нанотрубках mKNA-NO-MKN-SWCNT-S1, использованных в эксперименте, преобладают правовращающие трубки.

Улучшение диспергируемости УНТ в водном растворе аминокислоты обусловлено следующим. Нанотрубки гидрофобны, поэтому вблизи

УНТ в результате сорбции находятся в основном молекулы аминокислоты. Сорбированные на УНТ молекулы аминокислоты связаны водородными связями с молекулами воды внешнего раствора. Это ослабляет ван-дер-ваальсово взаимодействие нанотрубок друг с другом в водном растворе аминокислоты вследствие высокого сродства аминокислоты к воде, что улучшает диспергируемость.

Выше отмечено, на первом этапе сорбция осуществляется в виде мономеров (первое плато на изотерме адсорбции). Мономеры заполняют наиболее реакционные места поверхности: концы нанотрубок, нанотрубки меньшего диаметра, дефекты нанотрубок. И использованные УНТ содержат нанотрубки различных диаметров от 1 до 2 нм. Согласно данным литературы, нанотрубки меньшего диаметра и конечные участки УНТ имеют большую реакционную способность вследствие большей кривизны поверхности [23–25]. Кроме того, нанотрубки не являются идеально прямыми цилиндрами, вследствие чего кривизна участков внешней боковой поверхности может различаться [26, 27]. Следовательно, даже на внешней боковой поверхности УНТ имеются участки с различной энергией взаимодействия с молекулами сорбата. Мономеры сорбируются на участках с большей энергией взаимодействия сорбент–сорбат. Внутрь УНТ молекулы аминокислоты не проникают, поскольку использованные нанотрубки имеют закрытые концы, а размеры дефектов недостаточны для проникновения молекул сорбата внутрь.

Адсорбция аминокислоты на УНТ в форме кластеров (второе плато на изотерме, см. комментарии к (7), (8)) может быть проинтерпретирована следующим образом. У поверхности УНТ находятся два атома азота для L-гистидина (три для D-гистидина) и два атома кислорода для обеих оптических изомеров (рис. 2). При сорбции энантиомеров разрываются их водородные связи с молекулами воды раствора. Число таких водородных связей не менее 4 в соответствии с числом атомов O и N аминокислоты, повернутых к трубке (рис. 2). Энергия водородной связи O—H...O (O—H...N) составляет ~4.7 ккал/моль [28]. Энергия адсорбции гистидина на УНТ недостаточна для разрыва четырех Н-связей (табл. 1). Поэтому на менее реакционных участках при низких концентрациях адсорбция не имеет места. Десорбция молекул сорбата с данных участков в раствор энергетически выгодна, силы взаимодействия сорбент—сорбат недостаточно для прочной фиксации вследствие наличия водородных связей аминокислоты с молекулами воды раствора. Однако ситуация может измениться при одновременной (или достаточно быстрой последовательной) адсорбции нескольких молекул с формированием на поверхности кластера сорбата.

Очевидно, что формирование кластеров сорбата вдоль поверхности УНТ наиболее энергетически выгодно, поскольку здесь достаточно сильным является адсорбционный потенциал нанотрубки. Дополнительный выигрыш в энергии получается вследствие наличия взаимодействий сорбат—сорбат (водородных связей в данном случае) между молекулами кластера. Причем их число увеличивается с ростом размера кластера, что способствует более прочной фиксации кластера сорбата. Данные взаимодействия также вносят вклад в понижение энергии системы в результате адсорбции.

Водородные связи обладают свойством кооперативности. Свойство кооперативности (или неаддитивности) заключается в изменении величины межмолекулярного взаимодействия между молекулами в сложных кластерах по сравнению с димерами. Так, изменение энергии Н-связи в сложном кластере из 10 молекул по сравнению с димером составляет, по данным литературы, от 30 до 200% [29]. Поэтому формирование кластера сорбата на УНТ может привести к достаточному усилению межмолекулярных связей между его молекулами и сделать адсорбцию кластера энергетически выгодной на менее реакционных участках УНТ.

Такую адсорбцию можно назвать кооперативной. Термин “кооперативная адсорбция” обозначает сорбционный процесс, при котором начальное связывание вещества сорбентом облегчает дальнейшую адсорбцию [30]. В данном случае ад-

сорбция мономеров на начальном этапе может способствовать формированию вокруг них кластеров вследствие дополнительного понижения энергии системы, обусловленного взаимодействиями сорбат—сорбат. Кроме того, предпочтительная адсорбция в форме кластеров на менее реакционных участках обусловлена увеличением числа сорбат—сорбатных связей и свойством кооперативности Н-связи.

Таким образом, показано, что в интервале концентраций 0.005–0.04 моль/дм³ величина адсорбции D-аминокислоты на УНТ выше, чем для L-изомера. Методами квантовой химии показано, что мономеры D-гистидина имеют более высокую энергию адсорбции на правовращающих трубках и большее число близких контактов функциональных групп аминокислоты с поверхностью трубки. На основе модели кластерной адсорбции [15] показано, что L- и D-гистидин сорбируются на поверхности нанотрубки, главным образом, в форме мономеров и кластеров размерности 13 (L-) и 9 (D-гистидин). Предложена интерпретация энергетической предпочтительности адсорбции в форме кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Раков Е.Г.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 1. С. 27. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n01ABEH004227>
2. *Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G. et al.* // Nature. 1996. V. 384. P. 147. <https://doi.org/10.1038/384147a0>
3. *Zhai P., Isaacs J.A., Eckelman M.J.* // Appl. Energy. 2016. V. 173. P. 624. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.001>
4. *Yoshio M., Hiroyuki N.* // Pharmaceuticals and Drugs. 2006. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a1906>
5. *Карцова Л.А., Обьедкова Е.В., Протасова И.Д.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 257.
6. *Ankur G., Nirmal M., Surajit K. et al.* // Molecules. 2019. V. 24. № 6. P. 1007. <https://doi.org/10.3390/molecules24061007>
7. *Hemasa A.L., Naumovski N., Maher W.A., Ghanem A.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. 186. P 1. <https://doi.org/10.3390/nano7070186>
8. *Ayman L.H., Nenad N., William A.M. et al.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 7. P. 186. <https://doi.org/10.3390/nano7070186>
9. *Speltini A., Merli D., Dondi D. et al.* // Anal. Bioanal.Chem. 2012. V. 403. P. 1157. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5606-y>
10. *Федорова И.А., Шаповалова Е.Н., Шнигун О.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 5. С. 916.
11. *Butyrskaya E.V., Zapryagava S.A., Izmailova E.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 37. P. 20524. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06849>

12. *Leon de. A., Jalbout A.F., Basiuk V.A.* // Chem. Phys. Letters. 2008. V. 457. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.079>
13. *Roman T., Dino W.A., Nakanishi H., Kasai H.* // Eur. Phys. J. D. 2006. V. 38. № 1. P. 117.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2006-00043-1>
14. *Ganji M.D.* // Diamond and related materials. 2009. V. 18. № 4. P. 662.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.021>
15. *Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A.* // Carbon. 2019. V. 143. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.086>
16. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013.
17. *Бутырская Е.В.* Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-Пресс, 2011.
18. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
19. *Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 40. P. 16098.
<https://doi.org/10.1021/jp960488j>
20. “Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН” (ЦКП ССКЦ СО РАН). <http://www.sccc.icm-mg.nsc.ru/info.html>
21. *Dalglish C.* // J. Chem. Soc. 1952. V. 137.
22. *Lingyu P., Quanrun L., Yongdan L.* // J. Phys. Chem. 2012. V. 116. № 2. P. 1724.
<https://doi.org/10.1021/jp2085318>
23. *Бадаמיшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И.* // Успехи химии. 2010. V. 79. № 11. P. 1027.
<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n11ABEH004114>
24. *Seongjun P., Deepak S., Kyeongjae C.* // Nano Letters. 2003. V. 3. № 9. P. 1273.
<https://doi.org/10.1021/nl0342747>
25. *Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. Letters. 2001. V. 87. № 11.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.116802>
26. *Schaefer D.W., Justice R.S.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501.
<https://doi.org/10.1021/ma070356w>
27. *Раков Э.Г.* // Успехи химии, 2013. Т. 82. № 6. С. 538.
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n06ABEH004340>
28. *Takagi S., Shintani R., Chihara H. et al.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1959. V. 32. P. 137.
29. *Mahadevi A.S., Sastry G.N.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2775.
<https://doi.org/10.1021/cr500344e>
30. *Reed D.A., Keitz B.K., Oktawiec J. et al.* // Nature. 2017. V. 550. P. 96.
<https://doi.org/10.1038/nature23674>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.123.6+549.76

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ
РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛОЖЕНИЯМИ РАЗДЕЛЯЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ
ГИББСА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Р. Х. Дадашев^{a,b}, Д. З. Элимханов^{b,*}, Р. А. Кутуев^b, Х. С. Умархаджиев^c

^a ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет», Грозный, Россия

^b Академия наук Чеченской Республики, Грозный, Россия

^c Российская академия наук, Комплексный научно-исследовательский институт
им. Х.И. Ибрагимова, Грозный, Россия

*e-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2020 г.

После доработки 15.04.2021 г.

Принята к публикации 16.04.2021 г.

Рассмотрен вопрос о преимуществах и недостатках различных вариантов определения адсорбции, которые отличаются друг от друга только лишь способом фиксации положения разделяющей поверхности. Получены формулы и проведены расчеты концентрационной зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса (вариант Гиббса, V , M и N – варианты Гуггенгейма–Адама) в двойных системах индий–олово, галлий–висмут и таллий–висмут. Результаты проведенных расчетов показывают, что концентрационная зависимость этого расстояния имеет сложный характер (имеются экстремумы в виде максимума и минимума). Однако при этом, вопреки существующему мнению, рассмотренные положения разделяющей поверхности Гиббса, не сильно отдаляются друг от друга с изменением состава раствора. Так, максимальное значение расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в изученных системах не превышает размеры атомов, т.е. находятся в пределах толщины монослоя. Таким образом, это расстояние в изученных системах не превышает размеры эффективной толщины поверхностного слоя.

Ключевые слова: разделяющая поверхность Гиббса, относительная адсорбция Гиббса, различные варианты адсорбции Гуггенгейма–Адама, локальные свойства, профиль локальных свойств

DOI: 10.31857/S0044453721110078

В теории капиллярности Гиббса особое место занимает понятие разделяющей поверхности, с которой непосредственно связаны представления об идеальной системе сравнения и избыточных термодинамических величинах. При этом значения избыточных величин линейно зависят от положения разделяющей поверхности, мысленно проведенной между сосуществующими фазами и заданной нормалью к поверхности координатой z . Исходя из этого, А.И. Русанов считает [1], что они не являются физическими величинами, пока точно не зафиксировано положение этой поверхности. При этом линейный характер этой зависимости не зависит от вида профиля локальной плотности компонент, т.е. каким бы сложным не был профиль локальной плотности, зависимость избыточных величин от положения разделяющей поверхности передается линейной функцией. В связи с изложенным вопросы, связанные с особенностями фиксации по-

ложения разделяющей поверхности, являются важными и актуальными.

Существуют различные способы фиксации положения разделяющей поверхности. Сам Гиббс зафиксировал разделяющую поверхность так, чтобы значение адсорбции одного из компонентов равнялось нулю. В дальнейшем Гуггенгеймом и Адамом были предложены другие способы фиксации положения этой поверхности [2], которые подробно рассмотрены и проанализированы в работах [3, 4]. В этих работах показано, что каждый из предложенных вариантов фиксации положения разделяющей поверхности имеет свои недостатки и преимущества. А использование на практике того или иного варианта определяется удобством решения поставленной задачи.

Вместе с тем, до настоящего времени в научном дискурсе продолжают споры и обсуждения этих вопросов [3–6]. Так, по мнению многих авторов с физической точки зрения, важными кри-

териями, определяющими преимущество рассматриваемого способа фиксации положения разделяющей поверхности, являются: во-первых, ее близость к физической границе раздела фаз; во-вторых, неизменность или слабая зависимость ее положения от состава раствора. Действительно, несмотря на то, что отдаленность разделяющей поверхности от границы раздела не оказывает существенного влияния на конечные результаты, логичнее расположить ее внутри поверхности разрыва, так как поверхностное натяжение раствора, в методе Гиббса, приписывается этой разделяющей поверхности.

Обсуждая вопрос о преимуществах того или иного способа определения адсорбции, авторы [7] отмечают, что положение разделяющей поверхности Гиббса, с изменением содержания компонента в растворе заметно меняется, что, по их мнению, сильно затрудняет интерпретацию полученных результатов. Поэтому, удобной считается та разделяющая поверхность, положение которой практически не зависит от состава расплава. При этом констатируется, что “если процесс адсорбции на границе расплава с разреженным паром не сопровождается изменением межмолекулярных расстояний (что возможно в силу малой сжимаемости жидкости), то положение физической разделяющей поверхности совпадает с имеющейся в рассматриваемом случае резкой границей двух фаз” [7]. Этой точки зрения придерживались и авторы [8], которые считали, что в системе раствор–насыщенный пар вдали от критической температуры, этим условиям удовлетворяет разделяющая поверхность, положение которой задано выражением $\Gamma_{1(V)}V_1 + \Gamma_{2(V)}V_2 = 0$, где V_i – молярный объем компонента (V – вариант адсорбции по Гуггенгейму–Адаму).

К сожалению, несмотря на важность и актуальность, этот вывод, до настоящего времени не подкреплен экспериментальными исследованиями или серьезными теоретическими расчетами. Насколько нам известно, вопрос о точном расположении различных положений разделяющей поверхности относительно физической границы раздела фаз, в особенности, ее зависимость от состава расплава до настоящего времени никем не рассмотрен. Несмотря на то, что результаты таких вычислений могли бы определить, насколько отдалается от физической границы раздела та или иная разделяющая поверхность при изменении состава раствора.

В связи с этим вычисление расстояния между различными положениями разделяющей поверхности и определение концентрационной зависимости этого расстояния от состава в бинарных расплавах, чему посвящена данная статья, имеет определенный научный и практический интерес.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исходя из вышеизложенного в работе получены формулы и проведены расчеты концентрационной зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности от состава бинарных систем индий–олово, таллий–висмут, галлий–висмут. Зависимость поверхностного натяжения и различных вариантов адсорбции компонентов в этих системах изучена нами экспериментально [9, 10].

При решении этой задачи мы воспользовались тем, что известное выражение для зависимости адсорбции компонента от координаты z позволяет решить и обратную задачу – найти расстояние между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса, а, следовательно, и ее зависимость от состава раствора. Действительно, для этого расстояния справедливо выражение:

$$\Delta Z = - \frac{\Delta \Gamma_i}{n_i^\alpha - n_i^\beta}, \quad (1)$$

где $\Delta \Gamma_i = \Gamma_{i(j)} - \Gamma_{i(p)}$ – разность значений адсорбции компонента относительно различных положений разделяющей поверхности, расстояние между которыми равно ΔZ ; n_i^α и n_i^β – плотность числа частиц i -го сорта в жидкой и паровой фазах.

Из выражения (1) несложно получить формулы, позволяющие найти изотермы расстояния между различными положениями разделяющей поверхности по концентрационной зависимости поверхностного натяжения. Однако, в последние годы учеными потрачено много сил и энергии для вычисления различных вариантов адсорбции компонентов в бинарных системах. Для большинства двойных металлических систем результаты этих расчетов опубликованы в [11]. Поэтому, нами получены формулы, связывающие искомое расстояние как с изотермами поверхностного натяжения, так и с величиной адсорбции компонентов относительно различных положений разделяющей поверхности Гиббса, что позволяет значительно упростить конечные формулы и облегчить практические расчеты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По полученным выражениям нами проведены расчеты зависимости расстояния между положениями разделяющей поверхности, соответствующими различным вариантам адсорбций (относительной адсорбции Гиббса, N , M и V – вариантами адсорбции Гуггенгейма–Адама) от состава в двойных системах индий–олово, галлий–висмут и таллий–висмут. Выбор этих систем был обусловлен тем, что они существенно отличаются друг от друга по форме изотерм адсорбции второго компонента. Так, если система индий–олово

характеризуется слабой знакопеременной адсорбцией олова (N и V – вариант по Гуггенгейму–Адаму), то в расплавах галлий – висмут второй компонент висмут проявляет сильную положительную адсорбцию во всем интервале составов. В системе галлий–висмут адсорбция висмута положительна, но она по сравнению с системой галлий–висмут значительно меньше по абсолютному значению.

Расстояние между различными положениями разделяющей поверхности определяется выражением (1). Для жидкости вдали от критического состояния справедливо соотношение $n_i^\alpha \gg n_i^\beta$. Следовательно, пренебрегая плотностью числа частиц компонентов в паровой фазе, выражение (1) запишется так

$$\Delta Z = -\frac{\Delta \Gamma_i}{n_i^\alpha}. \quad (2)$$

Выразим n_i^α через экспериментально определенные величины

$$n_i^\alpha = \frac{N_i}{V} = \frac{N x_i}{V_m v} = \frac{N_a v x_i}{V_m^\alpha v} = \frac{N_a}{V_m^\alpha} x_i. \quad (3)$$

Таким образом, для числа частиц i -го компонента в единице объема жидкой фазы α имеем:

$$n_i^\alpha = \frac{N_a}{V_m^\alpha} x_i,$$

где N_a – число Авогадро, V_m^α – молярный объем фазы α .

Тогда для числа молей i -го компонента в единице объема жидкой фазы α можно записать:

$$v_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{N_a} = \frac{x_i}{V_m^\alpha},$$

в этом выражении учтено, что

$$n_i^\alpha = \frac{N_a}{V_m^\alpha} x_i.$$

В случае двухкомпонентной системы, из полученных выражений, опуская верхний индекс α , имеем:

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{N_a}{V_m} x_1; & v_1 &= \frac{x_1}{V_m}, \\ n_2 &= \frac{N_a}{V_m} x_2; & v_2 &= \frac{x_2}{V_m}, \end{aligned}$$

где n_1 и n_2 число частиц (атомов или молекул) в единице объема жидкой фазы, v_1 и v_2 – число молей в единице объема жидкой фазы $n_1 = N_a v_1$.

Подставим полученные выражения в (2)

$$\Delta Z = -\frac{\Delta \Gamma_2}{n_i^\alpha} = -\frac{\Delta \Gamma_2 V_m}{N_a x_2}. \quad (4)$$

В выражении (4) адсорбция выражена в числах частиц на единицу площади. Нередко адсорбцию выражают числом молей на единицу площади. Очевидно, что в этом случае это уравнение примет вид:

$$\Delta Z = -\frac{\Delta \Gamma_2}{x_2} V_m. \quad (5)$$

Выражения (4) и (5) равнозначны и отличаются лишь тем, что адсорбция в них выражена числом частиц на единицу площади (4) и числом молей на единицу площади (5).

Как подчеркнуто выше, нами проведены расчеты расстояния между разделяющими поверхностями, соответствующими различным вариантам адсорбции. Рассмотрим подробнее полученные результаты.

Для вычисления расстояния между различными разделяющими поверхностями, нами использована формула (5), в которой адсорбция компонента выражена числом молей на единицу поверхности.

Для расстояния между разделяющими поверхностями, соответствующими относительной адсорбции Гиббса и N -варианту адсорбции Гуггенгейма–Адама, из последнего выражения можно получить:

$$\Delta Z_{2(1)-N} = -\frac{V}{x_1} \Gamma_{2(m)}. \quad (6)$$

Это выражение позволяет найти не только значение расстояния, но и концентрационную зависимость этого расстояния. Нами проведены эти вычисления и полученные результаты представлены на рис. 1–3.

Однако, как подчеркнуто выше, в научной литературе сложилось мнение, что положение разделяющей поверхности, соответствующее относительной адсорбции Гиббса, существенно зависит от состава раствора, что осложняет интерпретацию конечных данных [7]. Этого недостатка, по их мнению, лишена разделяющая поверхность, соответствующая V -варианту адсорбции по Гуггенгейму–Адаму. Действительно, эта поверхность расположена в области неоднородности и в силу слабой сжимаемости жидкости, ее положение практически не должно зависеть от состава раствора, т.е. физическая разделяющая поверхность, заданная условием $\Gamma_{1(V)}V_1 + \Gamma_{2(V)}V_2 = 0$, близка к физической границе раздела фаз и ее положение практически не меняется с составом.

В связи с этим представляет интерес и логичнее принять именно это положение разделяющей поверхности за основу и найти концентрационную зависимость расстояния от нее до обсуждае-

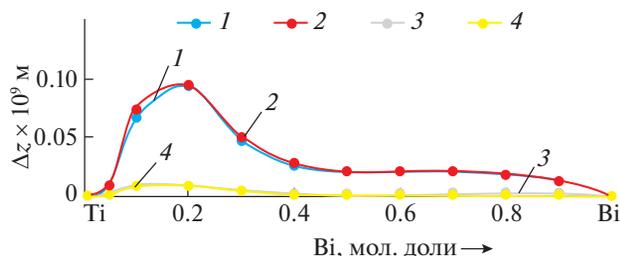


Рис. 1. Концентрационные зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса, в системе таллий–висмут при $T = 773$ К; 1 – между разделяющими поверхностями, соответствующими N -варианту адсорбции Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 2 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V -варианту Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 3 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V - и N -вариантам Гуггенгейма–Адама, 4 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V - и M -вариантам Гуггенгейма–Адама.

мых положений разделяющих поверхностей. Полученные результаты позволят определить отдаленность того или иного положения разделяющей поверхности от физической границы раздела фаз.

Вычисления ΔZ проводились по формуле (6). Значения молярных объемов, входящих в это выражение, определялись по экспериментальным данным, полученным нами по концентрационной зависимости плотности в изучаемых системах. При этом в экспериментально изученных двойных системах изотермы молярных объемов незначительно отличаются от аддитивной прямой, что позволяет использовать для этих целей и закон аддитивности $V = V_1x_1 + V_2x_2$.

Рассмотрим конкретные примеры. Найдем расстояние от физической разделяющей поверхности ($\Gamma_{1(V)}V_1 + \Gamma_{2(V)}V_2 = 0$), до разделяющей поверхности Гиббса ($\Gamma_2 = 0$). Расчеты проведем по формуле (5), которая запишется в следующем виде:

$$\Delta Z_{2(l)-V} = -\frac{V}{x_2} [\Gamma_{2(l)} - \Gamma_{2(V)}]. \quad (7)$$

Для практических расчетов значительно удобнее выразить $\Gamma_{2(l)}$ и $\Gamma_{2(V)}$ через $\Gamma_{2(n)}$ (N -вариант адсорбции по Гуггенгейму–Адаму), так как это позволяет значительно упростить конечные формулы. С другой стороны изотермы N -варианта адсорбции, в отличие от $\Gamma_{2(l)}$ и $\Gamma_{2(V)}$, экспериментально определены для большинства бинарных систем.

Действительно,

$$\begin{aligned} \Gamma_{2(V)} &= \frac{V_1}{V} \Gamma_{2(n)}; \\ \Gamma_{2(l)} &= \frac{1}{x_1} \Gamma_{2(n)}. \end{aligned} \quad (8)$$

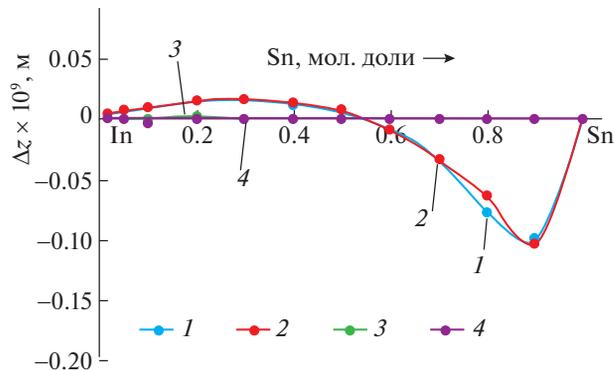


Рис. 2. Концентрационные зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса, в системе индий–олово при $T = 773$ К; 1 – между разделяющими поверхностями, соответствующими N -варианту адсорбции Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 2 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V -варианту Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 3 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V - и N -вариантам Гуггенгейма–Адама, 4 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V - и M -вариантам Гуггенгейма–Адама.

Подставив выражения (8) в (7), после несложных преобразований, получим:

$$\Delta Z_{2(l)-V} = -\frac{V_2}{x_1} \Gamma_{2(n)}. \quad (9)$$

Из полученного выражения (9) видно, что искомое расстояние непосредственно связано с величиной N -варианта адсорбции по Гуггенгейму–Адаму, т.е., чем выше значение N -варианта ад-

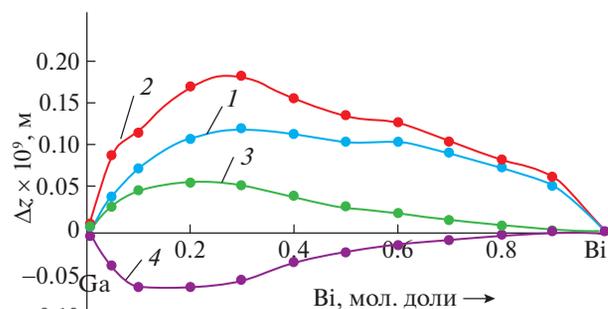


Рис. 3. Концентрационные зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса, в системе галлий–висмут при $T = 773$ К; 1 – между разделяющими поверхностями, соответствующими N -варианту адсорбции Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 2 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V -варианту Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 3 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V - и N -вариантам Гуггенгейма–Адама, 4 – между разделяющими поверхностями, соответствующими V - и M -вариантам Гуггенгейма–Адама.

сорбции, тем более разделяющая поверхность, соответствующая относительной адсорбции Гиббса, отдалается от физической разделяющей поверхности, положение которой задано условием ($\Gamma_{1(V)}V_1 + \Gamma_{2(V)}V_2 = 0$), а, следовательно, и от физической границы раздела фаз.

Аналогично, устанавливается связь между различными положениями разделяющей поверхности, и используя полученные ранее данные по концентрационной зависимости *N*-варианта адсорбции компонентов, нами проведены расчеты концентрационной зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в двойных системах таллий–висмут, индий–олово и галлий–висмут.

Как видно из рис. 1–3, изотермы этого расстояния, как и изотермы адсорбции компонентов, имеют сложный вид. В системах таллий–висмут и галлий–висмут изотермы этого расстояния напоминают концентрационную зависимость адсорбции (*N*-варианта Гуггенгейма–Адама) поверхностноактивного висмута. Максимального значения это расстояние (ΔZ_{\max}) во всех исследованных системах достигает примерно при 0.25 молярных долей поверхностноактивного компонента (олова и висмута). Дальнейшее увеличение содержания висмута приводит к постепенному уменьшению значения ΔZ до нуля, т.е. к сближению этих разделяющих поверхностей.

Таким образом, расстояние между разделяющими поверхностями в изученных системах заметно меняется с составом двойной системы. При этом, эта зависимость имеет сложный вид – изотерма характеризуется экстремумами в виде максимума, минимума и точки перегиба. Наибольший интерес представляет система индий–олово, изотермы расстояния между разделяющими поверхностями которой в области средних концентраций пересекают ось составов и переходят из области положительных значений в область отрицательных.

Рассмотрим подробнее особенности этих изотерм. Прежде всего отметим, что это расстояние между *V*-вариантом, *N*-вариантом и относительной адсорбцией Гиббса. Положительное значение этого расстояния свидетельствует о том, что разделяющая поверхность, соответствующая относительной адсорбции Гиббса, расположена на некотором расстоянии от разделяющих поверхностей, соответствующих *N*- и *V*-вариантам в направлении жидкой фазы, а отрицательное значение, наоборот, свидетельствует, что эта поверхность отдалена от других в направлении паровой фазы.

Следовательно, с изменением состава расплава происходит перемещение разделяющих поверхностей относительно друг друга в направлении сосуществующих фаз и при определенных

условиях (при наличии экстремума) они могут “поменяться местами”. На основании этих данных, мы не можем однозначно определить какая из рассматриваемых поверхностей меняют свое положение с изменением состава раствора. Более вероятно, что при изменении состава раствора перемещаются не разделяющие поверхности, соответствующие различным вариантам Гуггенгейма–Адама, а разделяющая поверхность, соответствующая относительной адсорбции Гиббса. Однако, убедительными доказательствами, подтверждающими этот вывод мы не располагаем.

Отметим, что именно при этих концентрациях на изотермах поверхностного натяжения наблюдаются пологие минимумы, а изотермы адсорбции проходят через нулевое значение. По-видимому, такое поведение изотерм расстояния между различными положениями разделяющей поверхности свойственно двойным системам, концентрационная зависимость поверхностного натяжения которых характеризуется экстремумами (минимумом, максимумом).

Выявление природы особенностей на изотермах термодинамических параметров поверхностного слоя двух- и многокомпонентных растворов задача, требующая глубокого анализа процессов, протекающих на межфазной границе, и ее решение выходит за рамки данного исследования.

Однако, несмотря на это, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что, несмотря на сложный характер изотерм ΔZ в изученных системах, максимальное значение этого расстояния (ΔZ_{\max} – расстояния от различных положений разделяющей поверхности до физической разделяющей поверхности), а, следовательно, и отдаленность до физической границы раздела фаз не превышают размеры атомов, т.е. значения толщины одного слоя атомов.

Следовательно, на основании полученных результатов, можно заключить, что положения разделяющих поверхностей, соответствующих различным вариантам адсорбции Гиббса, а также Гуггенгейма–Адама, практически не выходят за рамки области неоднородности между фазами, а, следовательно, этот фактор не имеет принципиального значения при определении преимущества или недостатка того, или иного способа определения адсорбции.

Таким образом, на основании полученных результатов, можно заключить, что положения разделяющих поверхностей, соответствующих различным вариантам адсорбции Гиббса, а также Гуггенгейма–Адама, практически не выходят за рамки области неоднородности между фазами, а, следовательно, этот фактор не имеет принципиального значения при определении преимуществ или недостатков того, или иного способа определения адсорбции.

Эти результаты подтверждают так же вывод о том, что в термодинамическом отношении все способы определения адсорбции равнозначны и отличаются друг от друга только лишь методом фиксации разделяющей поверхности. Поэтому, выбор положения разделяющей поверхности должен определяться удобством решения поставленной задачи [12, 13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. *Гуггенгейм Е.А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.М.: Госхимиздат, 1941. 188 с.
3. *Дадашев Р.Х.* Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
4. *Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т.* Поверхностное разделение веществ: Теория и методы Л.: Химия, 1981, 184 с.
5. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 239 с.
6. *Калажиков З.М., Зихова К.В., Калажиков З.Х. и др.* // ТВТ. 2012. Т. 50. Вып. 3. С. 469.
7. *Левичев С.А., Литвинов В.Ф., Русанов А.И.* Термодинамические характеристики состава поверхности многокомпонентного расплава. Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1976. С. 22.
8. *Guggenheim E.A., Adem H.K.* The Thermodynamics of Adsorption et the Surface Solutions. Proc. Roy. Soc., 1933. A-139.
9. *Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.М.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 1. С. 121.
10. *Арсемиков У.В., Гойтемуров Р.У., Дадашев Р.Х.* // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1991. № 25. С. 26.
11. *Dadashev R.Kh., Elimkhanov Dj.Z., Bichueva Z.I. et. al.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. Т. 71. № 2. С. 257.
12. *Абрамзон А.А.* Поверхностноактивные вещества. Л.: Химия, 1981. 303 с.
13. *Русанов А.И.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 3. С. 700.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 620.197.3

МОДИФИКАЦИЯ МЕДИ И МЕДНОГО СПЛАВА ДЕПОКОЛИНОМ
И 5-ХЛОР-1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ ИЗ НЕЙТРАЛЬНОГО ВОДНОГО
РАСТВОРА

© 2021 г. М. О. Агафонкина^{а,*}, О. Ю. Графов^а, Н. П. Андреева^а,
Л. П. Казанский^а, Ю. И. Кузнецов^а

^аРоссийская академия наук, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Россия

*e-mail: agafonkina@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 13.04.2021 г.

Принята к публикации 16.04.2021 г.

Представлены результаты адсорбционных и электрохимических исследований соли 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18-дейтеропорфирина IX (депоколина) на сплаве МНЖ 5-1. Установлено, что модификация поверхности меди и сплава МНЖ 5-1 депоколином с последующей адсорбцией на ней 5-хлор-1,2,3-бензотриазола значительно увеличивает защитный эффект, который превышает таковой для каждого соединения в отдельности. Методами РФЭС и отражательной эллипсометрии доказан хемосорбционный характер взаимодействия депоколина с поверхностью сплава. Показано, что связь ингибитора с поверхностью меди или сплава происходит через карбоксильные группы депоколина, а порфириновый цикл не участвует в этом взаимодействии.

Ключевые слова: медь, сплав МНЖ 5-1, изотерма, порфирины, триазолы, эллипсометрия, РФЭС

DOI: 10.31857/S0044453721110029

Медь и медные сплавы благодаря своим технологическим свойствам нашли широкое применение в электронике и химической промышленности, машиностроении и художественном творчестве. В каждой из этих отраслей эксплуатация медных изделий происходит в присутствии веществ и в условиях, вызывающих коррозию металла. Один из перспективных методов ее предотвращения или замедления – применение ингибиторов коррозии (ИК) [1, 2]. Для получения ультратонких защитных покрытий используют органические соединения различных классов: триазолы, тетразолы и макроциклы [3–6].

Органические молекулы с развитыми π -электронными системами и электроотрицательными атомами такими как кислород, азот, сера и фосфор часто применяются как ИК. Известно, что на способность органической молекулы снижать скорость разрушения металлов влияют различные факторы: электронная структура, ароматичность, плоскостность и разветвленность молекулы. В связи с этим большой интерес в качестве ИК вызывают макрогетероциклические соединения, такие как порфирины и фталоцианины.

Эти соединения представляют собой плоские органические молекулы, в составе которых от четырех до восьми атомов азота в макроцикличе-

ском ядре, содержащем сопряженные π -электронные системы и ароматические кольца. Они обладают интенсивным оптическим поглощением в красной и ближней инфракрасной области солнечного спектра, что позволяет их использовать в разработке различных фотоэлектрических устройств [4, 5]. Физико-химические свойства и окислительно-восстановительная химия металлокомплексов протопорфиринов привели к использованию их в различных донорно-акцепторных системах, в которых они функционируют в различных фотокаталитических и электрокаталитических системах [6].

Макрогетероциклические соединения, такие как порфирины, фталоцианины и их координационные соединения, вводимые в стандартные электролиты для никелирования и гальванопокрытия сплавов Ni–Co и Ni–Fe, существенно улучшают качество покрытий [7]. Изучение адсорбции этих соединений методом эллипсометрии и РФЭС показало, что поверхность образца покрыта тонким слоем гидроксид никеля, на котором адсорбируется порфирин.

Макроциклы зарекомендовали себя как эффективные ИК углеродистой стали и других металлов в кислых средах. Наиболее часто их исследуют в растворах соляной кислоты, где уже при

Таблица 1. Состав меди М0 (ГОСТ 859-2014)

Cu + Ag	Bi	Fe	Ni	Zn	Sn	Sb	As	Pb	S	O
99.93	0.0005	0.004	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001	0.003	0.003	0.04

Таблица 2. Состав сплава МНЖ 5-1 (ГОСТ 492-2006)

Ni + Co	Fe	C	Si	Mn	S	P	Cu	As	Pb	Zn	Sb	Bi	Sn
5–6.5	1–1.4	До 0.03	До 0.15	0.3–0.8	До 0.01	До 0.04	90.6–93.7	До 0.01	До 0.005	До 0.5	До 0.005	До 0.002	До 0.1

небольшой концентрации $C_{ин} < 1$ ммоль/л можно добиться высокой степени защиты стали $Z = 97\%$ [8]. В них фталоцианины и порфирины проявляют себя как ИК смешанного типа, снижая плотность тока анодной и катодной реакций.

В сернокислых средах металлокомплексы макроциклических соединений также проявляют защитные свойства. Например, в 0.1 н. растворе Na_2SO_4 медь защищается добавкой 1 ммоль/л комплекса Со(II) с 5,10,15,20-тетраakis(2-аминофенил)порфирина с эффективностью $Z = 97\%$ [9]. При адсорбции на углеродистой стали медно-го комплекса фталоцианина из 0.5 М раствора H_2SO_4 , содержащего $C_{ин} = 0.8$ г/л при комнатной температуре обеспечивается $Z = 82\%$, а при 60°C – даже 97% [10].

В работе Фенга с соавт. [11] проведено сравнительное изучение скорости формирования и степени защиты тетрафенилпорфирина и его хлорзамещенного: тетра-(4-хлорфенил)порфирина. Показано, что введение атома хлора способствует ускорению адсорбции вещества на поверхности, но негативно влияет на степень защиты. В хлоридных средах порфирины и их производные также обеспечивают высокую степень защиты, предотвращая за счет своих размеров доступ Cl^- к поверхности защищаемого металла [12]. В нейтральных средах тетрафенилпорфирин может быть ИК магния в 3.5%-ном растворе NaCl с pH 7. Гравиметрические и электрохимические исследования показали значительное снижение скорости коррозии и $Z = 84\%$ [13]. Интересно, что при увеличении температуры, как и в работе [10], наблюдается возрастание Z до 90% при 60°C.

Способность димегина, т.е. динатриевой соли дикарбоновой кислоты [2,4-ди(1-метоксиэтил)-дейтеропорфирина IX] ингибировать активное растворение низкоуглеродистой стали, меди и никеля при очень низких $C_{ин}$ (до 10 мкмоль/л) связана с формированием комплексных соединений с катионами металлов [14, 15]. На этих металлах димегин показал высокую адсорбируемость, защитное и пассивирующее действие.

Депокولين, исследуемый нами, недавно изучался в нейтральном растворе [15]. Оказалось, что при $C_{ин} = 0.25$ ммоль/л он стабилизирует пассив-

ное состояние меди в боратном буфере, содержащем 10 ммоль/л NaCl. Обработка его раствором медных пластин при $C_{ин} = 1$ ммоль/л в течение 5 мин при комнатной температуре с последующим переносом их в камеру влажности, обеспечивает 22 суток защиту от коррозионных поражений.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей электрохимического поведения сплава МНЖ 5-1 в боратном буферном растворе (pH 7.4) в присутствии депоколина, а также сравнение полученных результатов с аналогичными ранее полученными данными на меди. При этом будут изучены адсорбция депоколина на сплаве и влияние предварительной модификации поверхности сплава депокотином на последующую адсорбцию известного ИК металлов 5-хлор-1,2,3-бензотриазола (5-хлор-БТА) и защитные свойства такой пленки на меди, а также ее сплаве в хлоридсодержащем буферном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Строение адсорбционных слоев и защитное действие депоколина исследовали на электродах и пластинах из меди М0 (табл. 1) и сплава МНЖ 5-1 (табл. 2). Основной компонент изучаемого сплава – медь.

В качестве фонового электролита использовали боратный буферный раствор без (для РФЭС и эллипсометрических измерений) и с добавлением 0.01 М NaCl марки “ч.д.а.” (для электрохимических измерений). Буферные растворы готовили из реактивов марки “х.ч.” или “ч.д.а.”, на бидистиллированной воде.

В работе использовали коммерческий депокотин – 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18-дейтеропорфирин IX (CAS – Number 50865-01-5, Sigma Aldrich) (рис. 1).

Для приготовления концентратов, расчетное количество ИК растворяли в боратном буферном растворе и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30–40 мин без нагревания. Рабочие растворы готовили постепенным разбавлением концентратов боратным буфером до необходимых концентраций. Величины pH растворов определяли при помощи прибора ЭКСПЕРТ-pH.

Анодные поляризационные кривые получали на электроде из МНЖ 5-1 (площадью 0.5 см^2) и меди (площадью 0.19 см^2) в электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами на компьютеризированном потенциостате IPC-PRO MF (Россия, ИФХЭ РАН). Перед экспериментом рабочий электрод зачищали на наждачных бумагах различной зернистости 400–2500 и обезжиривали ацетоном. Потенциалы электрода (E) измеряли относительно хлорид-серебряного электрода, затем пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – пирографит.

Для удаления воздушнообразованной оксидной пленки рабочий электрод катодно поляризовали 15 мин в хлоридсодержащем буферном растворе при $E = -0.60 \text{ В}$, затем потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии $E_{\text{кор}}$ и вводили раствор депоколина. После установления нового значения $E_{\text{кор}}$ в течение 15 мин снимали анодные поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с . Потенциал локальной депассивации ($E_{\text{пт}}$) определяли по резкому росту тока на поляризационной кривой с дальнейшей визуальной идентификацией питтинга на поверхности электрода. Погрешность в измерении $E_{\text{пт}}$ составляет $\pm 0.01 \text{ В}$. Защитный эффект ИК определяли как разность между $E_{\text{пт}}$ в растворах его и фона: $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$.

При поляризационных измерениях с предварительной модификацией поверхности электрода эксперимент проводили, как и описано выше – катодная поляризация при $E = -0.60 \text{ В}$, затем выдержка электрода (15 мин) в боратном буфере до установления на нем $E_{\text{кор}}$. Далее в раствор вводили депоколин (5 мкмоль/л или 0.2 ммоль/л), и электрод выдерживали в таком растворе 15 мин для формирования адсорбционного слоя ИК. После этого электрод извлекали из ячейки, а раствор в ней заменяли на боратный буфер, содержащий $0.01 \text{ М NaCl} + 0.06, 0.20, 0.40 \text{ ммоль/л}$ 5-хлор-БТА, в который снова погружали электрод. После адсорбции этого ИК в условиях свободной коррозии в течение 15 мин снимали анодную поляризационную кривую со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с .

Способность депоколина адсорбироваться на поверхности электродов изучали методом отражательной эллипсометрии (МОЭ) [16]. В рабочей ячейке с боратным буфером находится электрод, на котором потенциал поддерживается с помощью потенциостата (PAR model 173). Перед измерением адсорбции электрод зачищали на наждачных бумагах зернистости 1000 и 2500, полировали на фетре взвесью оксида алюминия до зеркального блеска и промывали дистиллированной водой. После этого с поверхности электрода, погружен-

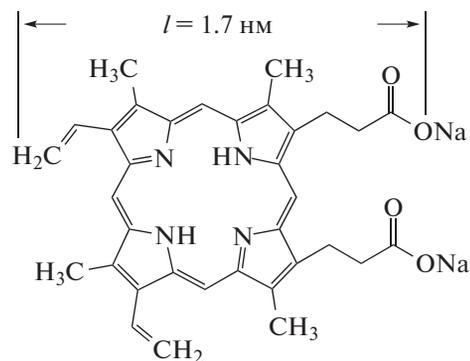


Рис. 1. Структурная формула депоколина (3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18-дейтеропорфирин IX) с указанием длины его молекулы $l = 1.7 \text{ нм}$

ного в боратный буфер с pH 7.40, удаляли воздушно-образованный оксид 15 мин катодным восстановлением его при $E = -0.60 \text{ В}$. Для придания стабильного состояния поверхности электрода ее окисляли 35–40 мин в боратном буфере при $E = 0.0 \text{ В}$, формируя на ней пленку оксида Cu(I). Постоянство оптических параметров после окисления электрода позволяет изучать адсорбцию ИК. Для этого в ячейку вводят концентрат ингибитора и фиксируют изменения эллипсометрического угла Δ во времени.

Изотерму адсорбции получали, построив зависимости $\delta\Delta$ от $C_{\text{ин}}$. Когда при добавлении очередной порции ингибитора угол Δ перестает меняться, это соответствует степени заполнения $\Theta \rightarrow 1$. Полученные изотермы адсорбции исследуемых соединений адекватно описываются полным уравнением Темкина [17]:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + n^{-1} B_{\text{max}}(C - C_0)}{1 + n^{-1} B_{\text{min}}(C - C_0)}, \quad (1)$$

где f – фактор энергетической неоднородности поверхности, характеризующий изменение энthalпии адсорбции с заполнением поверхности, C – концентрация в объеме раствора адсорбирующегося ИК (моль/л); C_0 – минимальное значение концентрации ИК, с которого начинают фиксироваться эффекты адсорбции, в данном случае – изменения эллипсометрического параметра; n – молярная концентрация воды, $n = 55.5 \text{ моль/л}$; B_{max} и B_{min} – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$):

$$B_{\text{max}(\text{min})} = \exp[-\Delta G_{a,\text{max}(\text{min})}/RT], \quad (2)$$

здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Величины f , B_{max} , и B_{min} – неизвестные параметры.

Эллипсометрическим методом можно определить толщину оксида и адсорбированной пленки. Из решения основного уравнения эллипсометрии следует, что в области малых толщин (до 10 нм) изменения эллипсометрического угла сдвига фаз Δ пропорциональны толщине пленки d :

$$d = -\alpha\delta\Delta = -\alpha(\Delta - \Delta_0), \quad (3)$$

где α – коэффициент пропорциональности; Δ_0 – значение угла, относящееся к исходной поверхности; Δ – текущее значение угла. Если во время эксперимента угол Δ уменьшается, то толщина пленки на поверхности электрода увеличивается (адсорбция), а, если $\delta\Delta > 0$ – пленка становится тоньше или происходит ее растворение (десорбция).

Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры поверхностных слоев регистрировали на спектрометре OMICRON ESCA+ (OMICRON, ФРГ). Давление в камере анализатора OMICRON ESCA+ поддерживалось не выше 8×10^{-10} мбар, источником излучения служили как Al-, так и Mg-аноды (энергия излучения 1486.6 и 1253.6 эВ, соответственно, мощность 300 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ. Для учета зарядки образцов, положение РФЭ-пиков стандартизировали по пику C1s углеводородных загрязнений (примеси из атмосферы), энергия связи $E_{св}$ которого была принята равной 285.0 эВ. Разложение спектров на составляющие проводили в программе UNIFIT 2009 после вычитания фона, определенного по методу Ширли [18]. Положение пика определяли с точностью ± 0.1 эВ. Соотношения элементов вычисляли, используя интегральные интенсивности под пиками с учетом сечений фотоионизации σ соответствующих электронных оболочек [19], с введенными поправками, полученными при анализе соединений с известной стехиометрией. Интегральные интенсивности пиков РФЭ-спектров были определены в программе Unifit. С использованием программы XPS MultiQuant [20] были рассчитаны толщины слоев, формируемых на поверхности с учетом средней длины свободного пробега электронов λ , определяемой по формуле Кампсона и Сиха [21].

Образцы для исследований методом РФЭС представляли собой пластины из сплава МНЖ 5-1 размером 10×20 мм, которые шлифовались наждачной бумагой (1000), затем (2500), полировались алмазной пастой (TedPella, inc. 0.25 мкм) до зеркального блеска, обезжиривались этанолом, отмывались в ультразвуковой ванне. При изучении адсорбции образцы погружались в раствор депоколина с концентрацией 1 мкмоль/л и выдерживали от 1 мин до 24 ч при $E_{кор}$ и при $E = 0.0$ В от 1 до 8 ч. Для сходимости экспериментальных данных на каждое время экспозиции были проанализированы три образца. После экспонирования

поверхность образцов тщательно отмывали струей дистиллированной воды, отмывали в ультразвуковой ванне и переносили в камеру предварительной откачки спектрометра.

Для исследования количественного и качественного состава пленок, формирующихся на поверхности металлических образцов в присутствии ингибитора, были проанализированы спектры C1s, O1s, N1s, Cu2p, CuL₃M₄₅M₄₅ (CuL-MM), Ni2p_{3/2}, Fe2p_{3/2}-электронов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поляризационные потенциодинамические измерения

Как показано в [15] при $C_{инн} = 0.10$ ммоль/л депоколина наблюдается снижение плотности тока пассивации меди, но величина $E_{пт}$ при этом уменьшается, что указывает на ослабление пассивной пленки. При увеличении $C_{инн}$ образуется менее дефектная пленка ИК, и при $C_{инн} = 0.25$ ммоль/л плотность тока пассивации уменьшается в 90 раз по сравнению с фоновым раствором, а при $C_{инн} = 2$ ммоль/л защитный эффект достигает $\Delta E = 0.16$ В.

Как следует из анодных поляризационных кривых сплава МНЖ 5-1 в боратном буфере, содержащем 0.01 М NaCl (рис. 2), добавка депоколина при $C_{инн} = 0.15$ ммоль/л увеличивает $E_{кор}$ не более, чем на 0.02 В, хотя $E_{пт}$ электрода увеличивается значительной. При этом первый максимум плотности тока пассивации уменьшается, уже начиная с $C_{инн} = 2.5$ мкмоль/л, а второй – со 100 мкмоль/л. Самопроизвольный переход сплава в пассивное состояние наблюдается при $C_{инн} \geq 0.15$ ммоль/л. Обращает на себя внимание высокая чувствительность $E_{пт}$ сплава к очень малым добавкам депоколина, его защитный эффект ΔE при $C_{инн} = 2.5, 100$ и 150 мкмоль/л, соответственно, составляет 60, 230 и 260 мВ. Она проявляется при добавке ИК в раствор даже в 4000 раз меньше, чем концентрация хлорида натрия.

Если сравнивать результаты электрохимических измерений на меди и сплаве, то можно заметить, что для перевода МНЖ 5-1 в пассивное состояние необходима концентрация депоколина ниже по сравнению с медью в 6 раз, т.е. на меди – 1.0 ммоль/л депоколина, а на сплаве – 0.15 ммоль/л. Это логично, так как сплав содержит в своем составе интерметаллические включения железа и никеля, которые играют немаловажную роль при его активном растворении. Возможно, что формирование комплексов порфирина с поверхностными катионами железа и никеля облегчает защиту сплава при более низких концентрациях ИК, чем в случае пассивации самой меди.

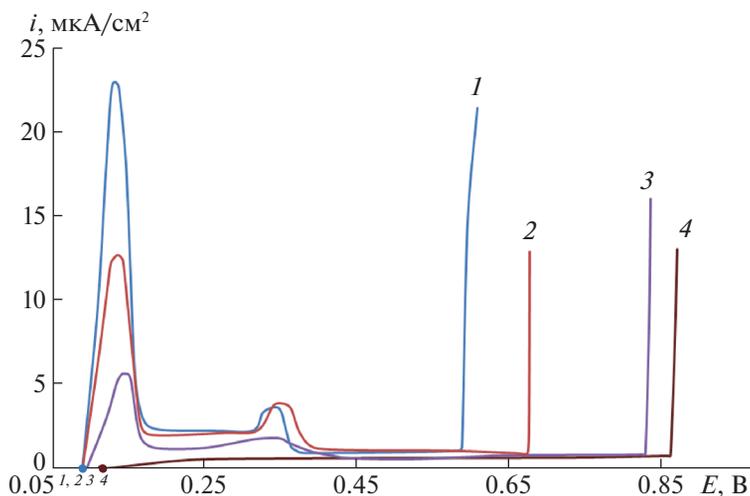


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ 5-1 в боратном буфере с добавками 0.01 М NaCl (1) и депоклина: 2 – 0.0025, 3 – 0.10, 4 – 0.15 ммоль/л.

Макроциклическая ароматическая и многоцентровая структура депоклина, аналогичная молекуле димегина, может также выступать модификатором поверхности металла (сплава) для облегчения последующей адсорбции другого гетероциклического ИК, в частности 5-хлор-БТА. Такие исследования проводились на меди [15] в нейтральном буфере, где модификатором поверхности выступал димегин, а вторым ингибитором – 1,2,3-бензотриазол (БТА). Наблюдалось усиление адсорбции БТА, которое было связано с латеральным взаимодействием ароматических систем обоих ИК, упрочняющее адсорбцию БТА, на электроде покрытом “островками” адсорбированного димегина. В настоящей работе предпринята попытка усилить защитное действие 5-хлор-БТА на меди и ее сплаве с учетом возможности межмолекулярных взаимодействий ароматических систем с сопряженными связями в адсорбционном слое.

Для электрохимических исследований на меди (рис. 3) использовали депоклин с $C_{\text{инн}} = 0.20$ ммоль/л и 5-хлор-БТА с $C_{\text{инн}} = 0.20$ и 0.40 ммоль/л. Из поляризационных кривых видно, что при $C_{\text{инн}} = 0.20$ ммоль/л потенциал меди в случае депоклина $E_{\text{кор}} = 0.17$ В, а для 5-хлор-БТА при $C_{\text{инн}} = 0.40$ ммоль/л $E_{\text{кор}} = 0.19$ В. При этих $C_{\text{инн}}$

за счет образования труднорастворимого комплекса с Cu(I) практически полностью подавляются оба пика на поляризационной кривой. При пассивации меди 5-хлор-БТА не обладает высокой эффективностью: в препятствии депассивации меди хлоридами: при $C_{\text{инн}} = 0.40$ ммоль/л значение $\Delta E = 0.08$ В и даже при $C_{\text{инн}} = 1.5$ ммоль/л оно достигает лишь 0.16 В (табл. 3). Предварительная модификация поверхности депоклином с последующей адсорбцией 5-хлор-БТА позволяет не только достичь полной пассивации меди, но и значительно увеличить защитный эффект: величина ΔE выше, чем для этих ингибиторов в отдельности.

Как следует из анодных поляризационных кривых сплава МНЖ 5-1 (рис. 4), адсорбция на электроде, предварительно модифицированном адсорбцией депоклина из боратного раствора с низкой концентрацией $C_{\text{инн}}$ (5 мкмоль/л) приводит к полному подавлению анодного пика, хотя сам 5-хлор-БТА при столь низкой концентрации ($C_{\text{инн}} = 0.06$ ммоль/л) его увеличивает. Кроме того, она значительно увеличивает $E_{\text{пт}}$ по сравнению с электродом без обработки модификатором. В этом случае ΔE составляет ~ 0.40 В, что выше, чем для меди.

Таблица 3. Влияние депоклина, 5-хлор-БТА и их последовательной композиции на защитный эффект ΔE меди в растворе

Величина	Депоклин	5-хлорБТА		Послойно: депоклин и 5-хлор-БТА	
		0.20	0.40	0.20 + 0.20	0.20 + 0.40
$C_{\text{инн}}$, ммоль/л	0.20	0.20	0.40	0.20 + 0.20	0.20 + 0.40
ΔE , В	0.04	0.01	0.08	0.10	0.20

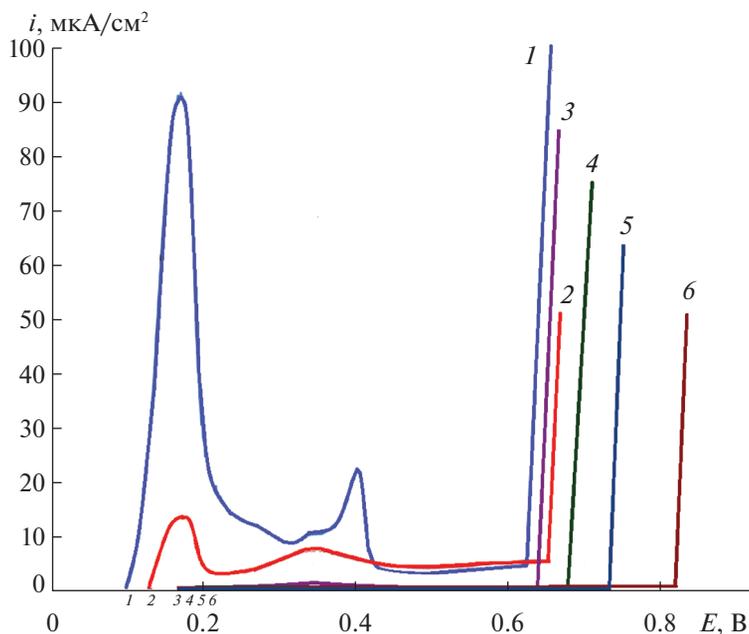


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буфере, содержащем 0.01 М NaCl (1) и ИК (в ммоль/л): 2 – 0.20 депоколина, 3 – 0.20 5-хлор-БТА, 4 – 0.40 5-хлор-БТА, 5 – послойно 0.20 депоколина и 0.20 5-хлорБТА; 6 – послойно 0.20 депоколина и 0.40 5-хлорБТА.

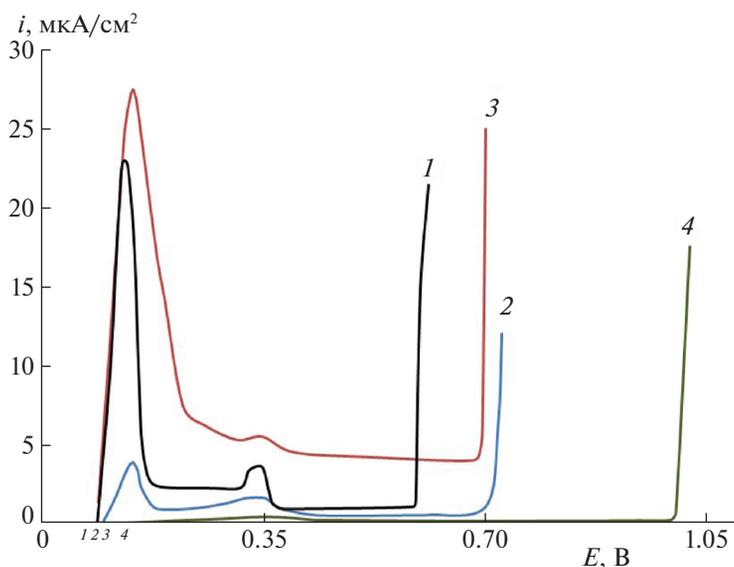


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые сплава МНЖ 5-1 в боратном буфере, содержащем 0.01 М NaCl (1) и с добавками ИК: 2 – 0.005 ммоль/л депоколина, 3 – 0.06 ммоль/л 5-хлорБТА, 4 – послойно 0.005 ммоль/л депоколина + 0.06 ммоль/л 5-хлорБТА.

Таким образом, депоколин может действовать как ИК при очень низких значениях $C_{ин}$, особенно совместно с другими соединениями. Процесс ингибирования коррозии напрямую связан с адсорбцией ИК на защищаемой им поверхности. Закономерности адсорбции исследуемых соединений из водного раствора *in situ* можно устано-

вить с помощью МОЭ. В связи этим нами изучено адсорбционное взаимодействие депоколина с медью и сплавом МНЖ 5-1 при контролируемом потенциале электрода в нейтральном буферном растворе.

На рис. 5 представлена зависимость $(-\delta\Delta)$ от логарифма концентрации депоколина на поверх-

ности сплава МНЖ 5-1 и меди (а) и соответствующие изотермы адсорбции (б). Депоколин на окисленной поверхности сплава при $E = 0.0$ В начинает адсорбироваться в области концентраций $\lg C$ [моль/л] = -12.5 , что на 4 порядка ниже, чем на самой меди, и его адсорбция адекватно описывается полным уравнением Темкина, т.е. уравнением (1). Определив величину $B_{\max} = 8.69 \times 10^{11}$ л/моль, получили значение свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a,\max}^0$) = 78 кДж/моль, что практически на 10 кДж/моль выше, чем на окисленной поверхности меди (68 кДж/моль).

Из изменений Δ при адсорбции вещества (рис. 5) можно определить толщины образующихся монослоев депоколина на поверхности МНЖ 5-1 и меди. При $E = 0.0$ В на электроде образуется оксидная пленка. Для монослоя депоколина на сплаве коэффициент $\alpha = 0.77$ нм/град, а для меди $\alpha = 0.89$ нм/град. Из уравнения (3) получаем, что на окисленной поверхности МНЖ 5-1 и меди $d \approx 0.35 \pm 0.05$ нм. Сравнивая толщину формирующегося монослоя d и длину молекулы депоколина l , рассчитанную через длины связей их составляющих (рис. 1), можно предположить, что депоколин адсорбируется с большим наклоном к поверхности обоих металлов. Длины химических связей, участвующих в образовании комплексного соединения с поверхностными катионами металлов электрода, составляют 0.154 нм для С–С-связей, 0.11 нм для С–Н-связи, 0.143 нм для С–О- и 0.140 нм для –С=C–.

Дополнительную информацию к ранее полученным результатам РФЭС-исследований адсорбционных слоев депоколина на поверхности окисленной меди, представленным нами в [15], можно получить, проводя аналогичные исследования на окисленном сплаве МНЖ 5-1.

Согласно спектрам $Cu2p$ -электронов (рис. 6а), медь находится в металлическом [22] и купритном [23] состояниях, так как между пиками спин-орбитального расщепления не наблюдаются сателлиты, характерные для Cu^{2+} [24]. Спектр $Cu2p$ -электронов в данном случае малоинформативен, поскольку энергии связи для упомянутых выше состояний практически совпадают друг с другом, в то время как на оже-спектре $CuLMM$ -электронов (рис. 6б) данные состояния хорошо различимы.

Металлические включения железа и никеля, в основном, находятся в оксидном и гидроксидном состояниях. Спектр $Fe2p_{3/2}$ -электронов (рис. 7а) можно разложить на три составляющих: пик с положением 710.1 эВ, соответствующий FeO [25, 26], пик с энергией связи 712.3 эВ, соответствующий $FeO(OH)$, а также третий пик, относящийся к сателлиту $Fe(II)$ с положением 715.1 эВ. На спектре $Ni2p_{3/2}$ -электронов (рис. 7б) наблюдаются три пика, соответствующие металлическому

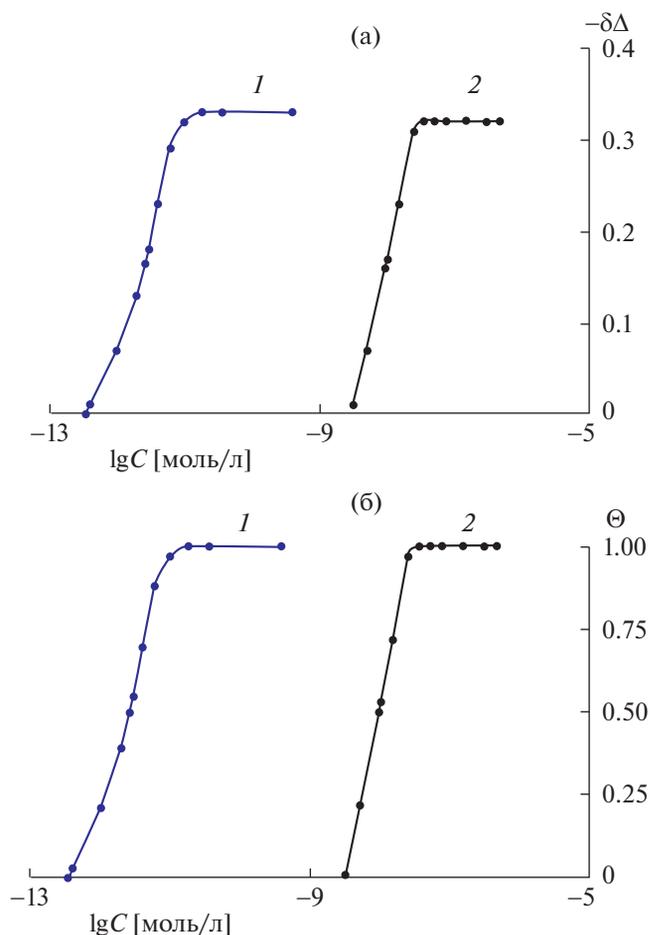


Рис. 5. Зависимости изменения эллипсометрического угла ($-\delta\Delta$) от $C_{\text{ин}}$ (а) для депоколина на сплаве МНЖ 5-1 (1) и на поверхности меди (2) при $E = 0.0$ В и соответствующие им изотермы адсорбции (б) в боратном буфере pH 7.40.

состоянию Ni^0 с положением 852.2 эВ [27], оксиду никеля NiO [28] с положением 854.4 эВ, а также гидроксиду никеля с положением 856.2 эВ [29, 30]. Из результатов анализа образцов можно сделать вывод об адсорбции депоколина в основном на окисленной поверхности сплава.

Адсорбция депоколина на поверхности сплава МНЖ 5-1 подтверждается наличием двух пиков азота равной интенсивности на спектре $N1s$ -электронов (рис. 8а), которые можно соотнести с протонированными (400.1 эВ) и непротонированными (398.8 эВ) атомами азота порфиринового цикла. В свою очередь, эти пики указывают на неучастие атомов азота в образовании металло-комплекса. Спектр углерода $C1s$ -электронов (рис. 8б) можно разделить на три составляющих. Один пик с энергией связи 285 эВ соответствует $-CH_2-$ углеводородам. Другой пик с $E_{\text{св}} = 286.3$ эВ соответствует CN связям в молекуле депоколина и третий пик с $E_{\text{св}} = 288.4$ эВ указывает на нали-

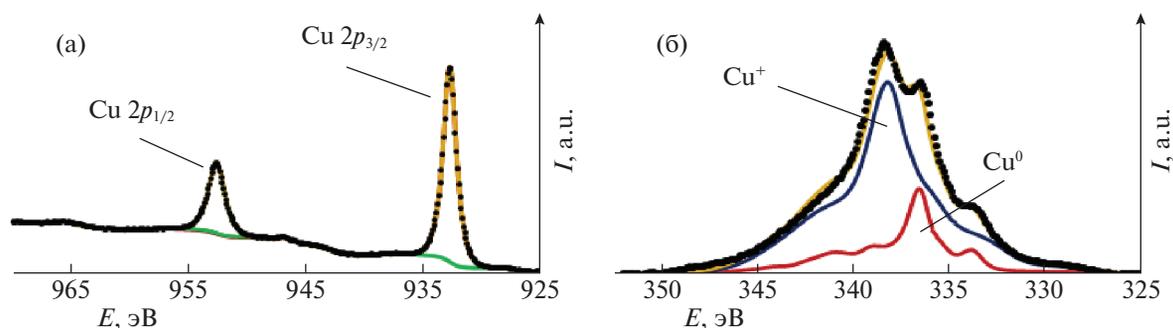


Рис. 6. Спектры $Cu2p$ - (а) и $CuLMM$ -электронов (б) образца сплава МНЖ 5-1 после выдержки в растворах депоколина в течение 6 ч при $E_{кор}$.

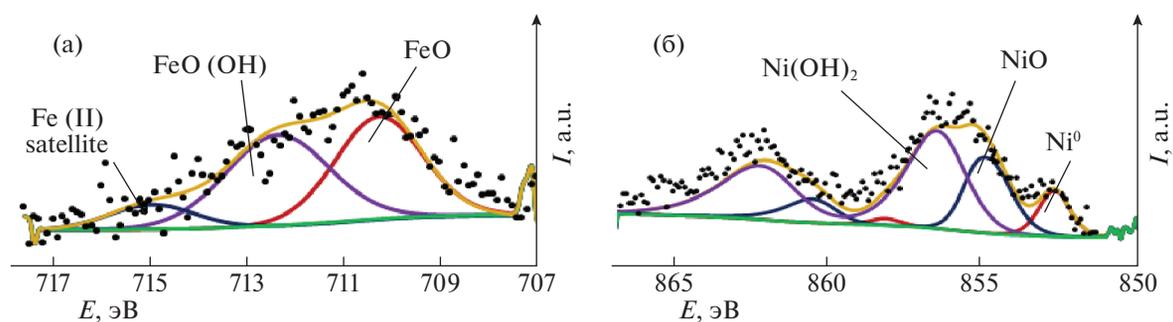


Рис. 7. Спектры $Fe2p_{3/2}$ - (а) и $Ni2p_{3/2}$ -электронов (б) образца сплава МНЖ 5-1 после выдержки в растворах депоколина в течение 6 ч при $E_{кор}$.

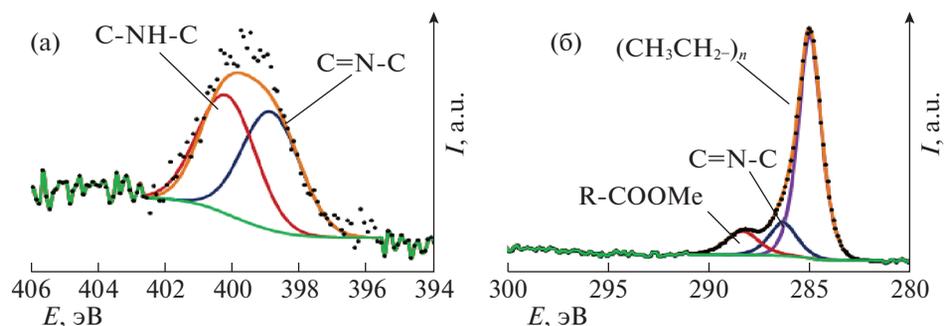


Рис. 8. Спектры $N1s$ - (а) и $C1s$ -электронов (б) образца сплава МНЖ 5-1 после выдержки в растворе депоколина в течение 6 ч при $E_{кор}$.

чие связи между карбокси-группами депоколина и поверхностными атомами металла.

РФЭС-исследования адсорбционных слоев депоколина на сплаве МНЖ 5-1 показали, что, как и в случае меди, его адсорбция протекает за счет образования химической связи между карбоксильными группами и поверхностными атомами металла. Спектры поверхности образцов при $E = 0.0$ В подобны спектрам при $E_{кор}$, но в первом случае происходит более быстрое заполнение поверхности ИК. Формирование хемосорбированного слоя при $E_{кор}$ происходит за 6 ч, в то время как при $E = 0.0$ В – за 4 ч. Толщина слоя депоколина на сплаве согласуется с данными эллипсометрических исследований и составляет $\sim 0.30 \pm 0.03$ нм ($E = 0.0$ В) и 0.36 ± 0.06 нм ($E_{кор} =$

$= 0.12$ В), что указывает на монослойное заполнение им поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, депоколин является эффективным пассиватором медного сплава МНЖ 5-1 в боратном буфере, содержащем 0.010 моль/л NaCl, подавляя его анодное растворение уже при $C_{ин} \geq 0.15$ ммоль/л. Он заметно препятствует локальной депассивации сплава при добавке ИК в раствор, даже в 4000 раз меньше, чем концентрация хлорида натрия. Адсорбция депоколина из нейтрального буферного раствора (рН 7.40) на окисленной поверхности меди и сплава МНЖ 5-1 адекватно описывается уравнением Темкина с

величинами свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_{a\max}^0$) = 68 и 78 кДж/моль, соответственно. Это указывает на хемосорбционный характер взаимодействия депоколина с поверхностью.

Предварительная модификация поверхности меди и сплава МНЖ 5-1 адсорбцией депоколина значительно облегчает пассивацию этих металлов последующей адсорбцией 5-хлор-БТА в нейтральном хлоридном растворе и увеличивает их защиту от локальной депассивации. Согласно данным РФЭС-исследований, связь депоколина с поверхностью сплава происходит за счет атомов кислорода обеих карбоксильных групп, а порфириновое кольцо не участвует в образовании металлокомплекса на электроде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-03-00101).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 3. P. 219. doi.org/https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753
2. *Finšgar M., Milošev I.* // Corrosion Science. 2010. V. 52. № 9. P. 2737. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002
3. *Antonijević Milan M., Milić Snežana M., Petrović Marija B.* // Ibid. 2009. V. 51. P. 1228. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.026
4. *Rio Y., Rodríguez-Morgade M.S., Torres T.* // Org. Biomol. Chem. 2008. V. 6. P. 1877. https://doi.org/10.1002/chin.200836268
5. *Martínez-Díaz M.V., De la Torre G., Torres T.* // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 7090. https://doi.org/10.1039/c0cc02213f
6. *Bottari G., Trukhina O., Ince M., Torres T.* // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 2453–2477. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.011
7. *Андреева Н.П., Ларионов А.В., Графов О.Ю. и др.* // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 10. С. 22. *Andreeva N.P., Larionov A.V., Grafov O.Yu. et al.* Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018. V. 54. № 7. P. 1276–1283. https://doi.org/10.1134/S2070205118070031
8. *Aoki I.V., Guedes I.C., Maranhao S.L.A.* // J. Appl. Electrochem. 2002. V. 32. P. 915. https://doi.org/10.1023/A:1020506432003
9. *Lokesh Koodlur S., De Keersmaecker Michel, Elia Alic et al.* // Corrosion Sci. 2012. V. 62. P. 73. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.037
10. *Valle-Quitana J.C., Dominguez-Patiño G.F., Gonzalez-Rodriguez J.G.* // Hindawi Publishing Corporation IS-RN Corrosion Volume 2014, Article ID 945645, 8 pages.
11. *Feng Y., Chen S., Guo W. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2007. V. 602. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.12.016
12. *Singh A., Lin Y., Quraishi M.A. et al.* // Molecules. 2015. V. 20. P. 15122. https://doi.org/10.3390/modules200815122
13. *Hu J., Huang D., Zhang G. et al.* // Corrosion Sci. 2012. V. 63. P. 367. https://doi.org/10.1149/2.021206esl
14. *Kuznetsov Yu.I., Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kazansky L.P.* // Ibid. 2015. V. 100. P. 535–543. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.028
15. *Grafov O.Yu., Kazansky L.P., Dubinskaya S.V., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 3. P. 549. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-6
16. *Аззам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.
17. *Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 8. С. 1294. https://doi.org/10.7868/S0044453717080027
18. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709. doi:10.1103/Phys.Rev.B.72.245319
19. *Scofield H.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. V. 8. P. 129.
20. *Mohai M.* // Surf. Interface Anal. 2004. V. 36. P. 828. https://doi.org/10.1002/sia.1775
21. *Cumpson P.J., Seah M.P.* // Ibid. 1997. V. 25. P. 430. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7
22. *Battistoni C., Mattogno G., Paparazzo E., Naldini L.* // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 102. № 1. P. 1–3. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89066-0
23. *Dube C.E., Workie B., Kounaves S.P., Robbat A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. №10. P. 3357–3365.
24. *McIntyre N.S., Cook M.G.* // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 13. P. 2208. https://doi.org/10.1021/ac60363a034
25. *McIntyre N.S., Zetaruk D.G.* // Ibid. 1977. V. 49. № 11. P. 1521. https://doi.org/10.1021/ac50019a016
26. *Hawn D.D., De Koven B.M.* // Surface and Interface Analysis. 1987. V. 10. P. 63. https://doi.org/10.1002/sia.740100203
27. *Lian K., Kirk D.W., Thorpe S.J.* // Electrochimica Acta. 1992. V. 37. P. 2029. https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87119-K
28. *Khawaja E., Salim M., Khan M. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 1989. V. 110. P. 33. https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90179-8
29. *Bianchi C.L., Cattania M.G., Villa P.* // Appl. Surf. Sci. 1993. V. 70. P. 211. https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90429-F
30. *Dickinson T., Povey A.F., Sherwood P.M.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Phys. Chem. in Condensed Phases. 1977. № 73. P. 327. https://doi.org/10.1039/F19777300327

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.2 + 543.544.53

АДСОРБЦИЯ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ХИРАЛЬНЫХ
НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ С ПРИВИТЫМИ
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АНТИБИОТИКАМИ

© 2021 г. Я. А. Климова^а, Л. Д. Аснин^{а,*}

^а Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990 Пермь, Россия

*e-mail: asninld@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

Изучена адсорбция смесей вода–метанол и вода–ацетонитрил на хиральных неподвижных фазах (ХНФ) Chirobiotic R, Chirobiotic T и Nautilus-E с привитыми макроциклическими антибиотиками ристоцетином А, тейкопланином и эремомицином соответственно. Закономерности адсорбции на указанных ХНФ качественно совпадали, отличаясь только количественными показателями. Изотермы избыточной адсорбции воды из бинарных растворителей представляли собой кривые с точкой адсорбционного азеотропа и демонстрировали предпочтительное поглощение воды в диапазоне от чистого органического компонента до точки азеотропа, находящейся в интервале 60–75 мол. % для смеси H₂O–MeOH и 80–90 мол. % для смеси H₂O–MeCN. Показано, что толщина адсорбционной фазы в первом случае составляет менее одного номинального молекулярного слоя (0.10–0.13 нм), а для смеси H₂O–MeCN – 3–4 молекулярных слоя (0.88–1.05 нм). Рассчитаны коэффициенты активности компонентов растворов в поверхностном слое, указывающие на значительные отклонения систем от свойств идеального адсорбционного раствора. Обсуждаются причины такого поведения.

Ключевые слова: хиральные неподвижные фазы, макроциклические антибиотики, избыточная адсорбция, хроматография

DOI: 10.31857/S0044453721110091

Строение границы раздела фаз оказывает существенное влияние на механизмы удерживания и разделения в жидкостной хроматографии [1–3]. Систематические исследования адсорбции бинарных растворителей на хроматографических адсорбентах показали, что состав приповерхностного (адсорбированного) слоя растворителя отличается от состава в объеме жидкой фазы [1, 4–7], а сам метод измерения изотерм избыточной адсорбции компонентов бинарных смесей стал использоваться для изучения свойств неподвижных фаз [3, 8]. Объектами исследований в этих работах были силикагели и гидрофобизированные силикагели – типичные адсорбенты для нормально-фазной и обращено-фазной хроматографии соответственно. В хиральной хроматографии данный метод только начинает приобретать популярность. С его помощью изучали адсорбцию бинарных элюентов на хиральных неподвижных фазах (ХНФ) Whelk-O1 [9], DACH-ACR [10] и Chiralcel OD-I [11]. Адсорбцию водно-органических растворителей использовали для изучения поверхностных свойств ХНФ с привитыми макроциклическими антибиотиками в работах [12,

13], а авторы [14] исследовали влияние состава адсорбированного слоя подвижной фазы на механизм удерживания аминокислот на антибиотиковых колонках. Внимание исследователей к адсорбентам с привитыми антибиотиками обусловлено их универсальной энантиоселективностью и совместимостью как с полярными, так и с неполярными растворителями [15].

В аналитической практике используются ХНФ с разными антибиотиками. Представляло интерес выяснить влияние природы селектора на гидрофобно/гидрофильные свойства неподвижной фазы. С этой целью в настоящем исследовании сравнивается адсорбция смесей вода–метанол и вода–ацетонитрил на ХНФ с привитыми антибиотиками эремомицином [12], ристоцетином А и тейкопланином. Адсорбция водно-органических смесей на ХНФ с последним антибиотиком (Chirobiotic T) была изучена в работе [13], однако приведенные в ней величины адсорбции имели значения на два порядка величины ниже, чем обычно наблюдается на полярных ХНФ, поэтому мы повторили измерения на указанном адсорбенте.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной работе используется определение избыточной адсорбции компонента i (Γ_i) как его избытка в реальной системе, состоящей из жидкой и твердой фаз, по сравнению с его содержанием в гипотетической системе сравнения, в которой отсутствует адсорбционное взаимодействие и концентрация компонента остается равной его объемной концентрации до границы раздела фаз [1]. В хроматографическом эксперименте объем жидкой фазы в колонке (мертвый объем, V_0) остается неизменным, поэтому принято считать, что объемы раствора в реальной системе и системе сравнения равны. Такую величину избыточной адсорбции обозначают $\Gamma_i^{(v)}$. Теоретический анализ адсорбционного равновесия удобно проводить для ситуации, когда равны числа молей жидкой фазы в реальной системе и системе сравнения. Такую величину избыточной адсорбции обозначают $\Gamma_i^{(n)}$. В случае адсорбции бинарного раствора эти две величины связаны простым соотношением [1, 16]:

$$\Gamma_i^{(n)} = \Gamma_i^{(v)} - x_i^l(\Gamma_1^{(v)} + \Gamma_2^{(v)}), \quad (1)$$

где x_i^l обозначает мольную долю компонента i в жидкой фазе.

В модели слоя конечной толщины [16] допускают, что в жидкой фазе на удалении τ от поверхности адсорбента существует гипотетическая плоскость, ниже которой сосредоточен весь избыток адсорбированного компонента, а выше которой его концентрация равна равновесной концентрации c_i в объеме жидкой фазы. Таким образом, τ представляет собой толщину адсорбционного слоя. Общее количество вещества i в этом слое (полная адсорбция) равно

$$Q_i = \Gamma_i^{(v)} + c_i\tau. \quad (2)$$

В этом уравнении полная адсорбция Q и избыточная адсорбция $\Gamma^{(v)}$ выражены на единицу площади поверхности адсорбента. Величину τ можно оценить методом Шая–Надя [17], основанном на допущении, что линейный участок избыточной изотермы адсорбции соответствует формированию насыщенного адсорбционного слоя компонента i . То есть на этом участке $dQ_i/dc_i = 0$ и $\tau = -(d\Gamma_i^{(v)}/dc_i)$.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое можно проводить на основании коэффициентов активности (γ) компонентов раствора. Последние величины как в адсорбционной, так и в жидкой фазах удобно определить так, чтобы $\gamma_i^a(\gamma_i^l) \rightarrow 1$, когда $x_i^a(x_i^l) \rightarrow 1$ (верхние индексы a и l относятся к адсорбционной и жидкой фазам соответственно). Ларионов и

Майерс [18] предложили алгоритм расчета величин γ^a , который начинается с вычисления логарифма отношения γ_1^a/γ_2^a :

$$\ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} = \ln \frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l} - \ln S + \frac{a_1^* \sigma - \sigma_1^0}{t RT} - \frac{a_2^* \sigma - \sigma_2^0}{t RT}. \quad (3)$$

Здесь $S = (x_1^a x_2^l)/(x_2^a x_1^l)$, σ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость/твердое тело и σ_i^0 – поверхностное натяжение чистой жидкости i на границе с твердым телом. Мольные доли компонентов раствора в адсорбционном слое, необходимые для вычисления S находят как $x_i^a = Q_i/(Q_1 + Q_2)$. Для расчета третьего и четвертого слагаемых правой части уравнения получены выражения:

$$\frac{\sigma - \sigma_1^0}{RT} = - \int_1^{x_1^l/\gamma_1^l} \frac{\Gamma_1^{(n)}}{x_1^l \gamma_1^l x_2^l} d(x_1^l \gamma_1^l), \quad (4a)$$

$$\frac{\sigma - \sigma_2^0}{RT} = - \int_0^{x_1^l/\gamma_1^l} \frac{\Gamma_1^{(n)}}{x_1^l \gamma_1^l x_2^l} d(x_1^l \gamma_1^l). \quad (4b)$$

Коэффициенты активности для жидкой фазы рассчитывали методом UNIQUAC [19], используя параметры модели, взятые из монографии [20]: для системы вода (1) – метанол (2) $z = 10$, $r_1 = 0.92$, $r_2 = 1.4311$, $q_1 = 1.40$, $q_2 = 1.432$, $q_1' = 1.00$, $q_2' = 0.96$, $a_{12} = 289.6$, $a_{21} = -181.0$; для системы вода (1) – ацетонитрил (2) $z = 10$, $r_1 = 0.92$, $r_2 = 1.8701$, $q_1 = q_1' = 1.40$, $q_2 = q_2' = 1.724$, $a_{12} = 112.6$, $a_{21} = 242.8$. Обозначения параметров даны как в работе [19]. Значения избыточной адсорбции $\Gamma_i^{(n)}$ находили из экспериментально измеренных величин адсорбции $\Gamma_i^{(v)}$ для данного значения x_i^l по уравнению (1). Далее, определив по уравнению (3) отношение γ_1^a/γ_2^a , рассчитывали коэффициенты активности для поверхностного слоя следующим образом:

$$\ln \gamma_1^a = x_2^a \ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} + \int_0^{x_1^a} \ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} dx_1^a, \quad (5a)$$

$$\ln \gamma_2^a = -x_1^a \ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} + \int_0^{x_1^a} \ln \frac{\gamma_1^a}{\gamma_2^a} dx_1^a. \quad (5b)$$

Определенные интегралы в уравнениях (4) и (5) находили методом трапеций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Эксперименты выполняли на жидкостном хроматографе LC20AD-XR (Shimadzu, Япония), оснащенный прецизионным насо-

сом, рефрактометрическим детектором, диодно-матричным детектором (использовался только в экспериментах по определению мертвого объема с 1,3,5-три-*трет*-бутилбензолом), автоматическим дозатором и термостатом колонок. Внеколоночный объем, измеренный в системе без колонки с рефрактометрическим детектором, составлял 0.113 мл, с диодно-матричным детектором – 0.054 мл. Соответствующие поправки учитывались при определении объемов удерживания.

Реактивы и колонки. В работе использовались колонки Chirobiotic R (25 × 0.46 см) и Chirobiotic T (25 × 0.46 см) компании Supelco (США), заполненные силикагелем (размер частиц 5 мкм) с привитыми антибиотиками ристоцетином А и тейкопланином, соответственно. Масса насадки в обеих колонках составляла 2.5 г, удельная площадь поверхности адсорбента – 300 м²/г по данным производителя.

Подвижные фазы готовили из метанола “х.ч.” (Вектон, Санкт-Петербург), ацетонитрила “для ВЭЖХ” (J.T. Baker, США) и деионизованной воды. При использовании в качестве подвижной фазы чистых растворителей, их осушали: метанол – перегонкой над метилатом магния [21], а ацетонитрил – перегонкой над цеолитом 4А. В остальных случаях растворители применяли без дополнительной очистки. Для измерения мертвого объема изотопным методом использовали дейтерированный метанол (99.8 ат. %; Acros, Бельгия).

Измерение мертвого объема колонки осуществляли тремя методами: изотопным [22], методом малых возмущений [23] и по времени выхода недерживаемого маркера. В первом случае мертвый объем определяли как удерживаемый объем дейтерированного метанола (2 мкл), элюируемого чистым метанолом. Мертвый объем методом малых возмущений определяли по уравнению (7) с использованием данных, полученных при измерении изотерм избыточной адсорбции. При оценке V_0 с недерживаемым маркером в качестве такового использовали 1,3,5-три-*трет*-бутилбензол (ТтББ) с концентрацией 0.7 г/л, элюируемый чистым метанолом. Объем пробы составлял 2 мкл. Все измерения проводили при температуре 25°C и скорости подвижной фазы 1 мл/мин.

Измерение изотерм избыточной адсорбции. Измерения выполняли для смесей вода–метанол и вода–ацетонитрил методом малых возмущений [6, 23] при температуре 25°C. Возмущением называется ввод в колонку пробы бинарного растворителя, незначительно отличающегося по составу от состава подвижной фазы. Методика измерения подробно описана в работе [12]. Эксперименты проводили со смесями, содержащими 0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 98, 99, 99.5 и 100 об. % органического растворителя

(MeOH или MeCN). Объем пробы составлял 2 мкл. Величину избыточной адсорбции находили численным интегрированием зависимости удерживаемого объема возмущения от состава подвижной фазы согласно следующему уравнению:

$$\Gamma^{(v)}(c_i) = \frac{1}{A} \int_0^{c_i} (V_R(c_i) - V_T) dc_i, \quad (6)$$

где A – площадь поверхности неподвижной фазы, V_R – удерживаемый объем возмущения на плато концентрации c_i компонента i , V_T – термодинамический мертвый объем, который определяется уравнением:

$$V_T = \frac{1}{c_i^0} \int_0^{c_i^0} V_R(c_i) dc_i, \quad (7)$$

где c_i^0 – молярная концентрация чистой жидкости i .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мертвый объем. Значения V_0 , найденные разными методами сравниваются в табл. 1. Результаты, полученные изотопным методом и методом малых возмущений, находятся в хорошем соответствии друг с другом. Расхождения между ними, лежащие в пределах 5%, вполне объясняются погрешностями эксперимента. Существенное расхождение, не менее 12%, наблюдается между значением, полученным изотопным методом, и удерживаемым объемом ТтББ. Следовательно, в колонках присутствует небольшой объем, доступный для молекул растворителей, но не доступный для более крупных молекул ТтББ. Логично предположить, что этот объем находится в пространстве между привитыми селекторами и поверхностью твердого носителя (силикагеля). Если расстояние между соседними привитыми частицами меньше, чем размер молекулы маркера, она не сможет проникнуть в это пространство. Оценки, выполненные в [12] для Nautilus-E, показывают, что среднее расстояние между соседними селекторами действительно порядка диаметра молекулы ТтББ.

Изотермы избыточной адсорбции воды из бинарной подвижной фазы показаны на рис. 1 в координатах $\Gamma_1^{(n)} - x_1^I$ (индекс “1” обозначает воду, индекс “2” – метанол или ацетонитрил). Все изотермы принадлежат 5 типу по классификации Шая [17], то есть имеют точку адсорбционного азеотропа ($\Gamma_1^{(n)} = 0$), и характеризуют антибиотиковые ХНФ как относительно гидрофильные – избыточная адсорбция воды наблюдается вплоть до ее мольной доли в подвижной фазе 0.6–0.75 для смеси H₂O–MeOH и 0.8–0.9 для H₂O–MeCN.

Таблица 1. Мертвый объем (мл) хроматографических колонок, измеренный разными методами

Колонка	Изотопный метод	Метод малых возмущений		Удержание ТтББ
		H ₂ O–MeOH	H ₂ O–MeCN	
Nautilus-E [12]	2.956	2.880	3.045	2.510
Chirobiotic R	3.098	3.077	3.081	2.552
Chirobiotic T	3.209	3.228	3.209	2.783

Гидрофильность ХНФ увеличивается в ряду: тейкопланин < ристоцетин А < эремомицин.

Максимум избыточной адсорбции воды из смеси с ацетонитрилом на порядок превышает таковую величину для водно-метанольного раствора. Два обстоятельства объясняют такое поведение. Во-первых, благодаря наличию протонодонорной гидроксильной группы у молекулы метанола, она может конкурировать с молекулами воды за взаимодействие с протоноакцепторными центрами поверхности ХНФ. Второй фактор связан со строением растворов H₂O–MeOH и

H₂O–MeCN. Первые смеси характеризуются экзотермическим эффектом смешения и относительно высокой степенью ближнего порядка, а вторые – эндотермическим смешением и разупорядочиванием структуры раствора (увеличением энтропии) относительно чистых компонентов [24, 25]. Соответственно, контакт смеси H₂O–MeOH с гидрофильной поверхностью не меняет существенно степень упорядоченности в приповерхностном слое по сравнению с объемной фазой, и увеличение концентрации воды в нем не приводит к существенному энергетическому выигрышу. В случае смеси H₂O–MeCN накопление воды на границе раздела фаз, наоборот, приводит к увеличению степени упорядоченности и, следовательно, энергетически выгодно за счет уменьшения энтропии. Описанное обстоятельство влияет и на толщину адсорбционного слоя. Как видно из табл. 2, величина τ для водно-ацетонитрильного раствора в несколько раз выше таковой для смеси воды с метанолом, потому что эффект упорядочения для системы H₂O–MeCN, действует, постепенно ослабевая, на несколько молекулярных слоев. Подобный эффект наблюдался ранее на другой полярной ХНФ – Welk-O1 [9].

Высота поверхностного слоя H₂O–MeOH меньше размера молекул составляющих его компонентов (0.3–0.4 нм), что, очевидно, связано с нарушением допущений, принятых при определении τ , главное из которых – равномерность состава и толщины адсорбционной фазы по поверхности адсорбента. Поскольку растворитель заполняет пространство между привитыми селекторами, то толщина слоя над привитой частицей и между ними будет отличаться. Кроме того, логично предположить, что молекулы органического компонента предпочтительно сольватируют гидрофобные, а молекулы воды – гидрофильные участки селектора и свободной поверхности носителя. Следовательно, состав адсорбционной фазы будет отличаться для разных точек поверхности. Таким образом, τ – это кажущаяся средняя толщина поверхностного слоя, а приведенные в табл. 2 цифры, указывают на то, что для водно-метанольной смеси его толщина в среднем не превышает одного мономолекулярного слоя.

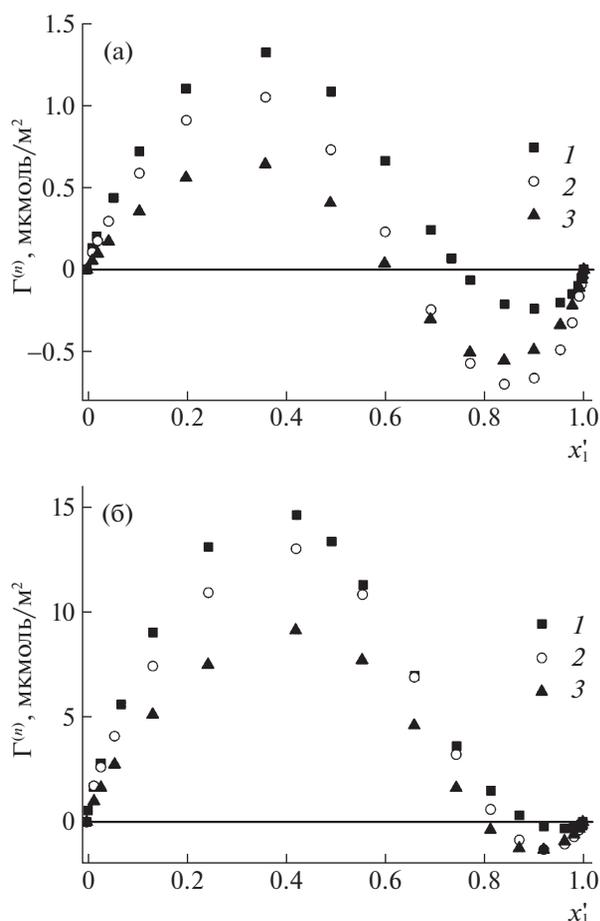


Рис. 1. Изотермы избыточной адсорбции воды из смесей вода–метанол (а) и вода–ацетонитрил (б) на ХНФ Nautilus-E (1), Chirobiotic R (2), Chirobiotic T (3).

Особо следует остановиться на адсорбции воды из неводных органических растворителей. Удерживаемый объем возмущения резко увеличивается для водно-ацетонитрильной подвижной фазы при уменьшении концентрации воды ниже 0.5 об. % ($x_1^l < 0.014$) (рис. 2). Некоторый рост функции $V_R(x_1^l)$ вблизи чистого органического растворителя наблюдается и для водно-метанольной подвижной фазы, но он значительно меньше, чем для системы $H_2O-MeCN$. Полагаем, что на поверхности адсорбентов присутствует небольшая фракция сильных брэнстедовских центров (возможно, остаточные силанольные группы носителя), которая дезактивируется присутствием небольшого количества воды в подвижной фазе. То, что этот эффект сильнее выражен для ацетонитрила, обусловлено тем, что метанол в некоторой степени может сам дезактивировать указанные центры.

Коэффициенты активности в адсорбционной фазе. На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов активности компонентов исследуемых смесей от мольной доли воды в объемной фазе, а на рис. 4 аналогичные зависимости для коэффициентов активности в адсорбционной фазе. В обеих бинарных жидкостях наблюдаются отклонения от свойств идеального раствора, сильнее выраженные в системе с участием ацетонитрила. Последнее можно объяснить тем, что ацетонитрил (в отличие от метанола) не включается в структуры ближнего порядка, образованные водородными связями, а агрегируется в кластеры [25].

Поведение компонентов смеси $H_2O-MeOH$ в адсорбционной фазе (рис. 4а) близко к идеальному ($\gamma^a \approx 1$) в диапазоне от данного чистого растворителя, воды ($x_1^a = 1$) или метанола ($x_1^a = 0$), до

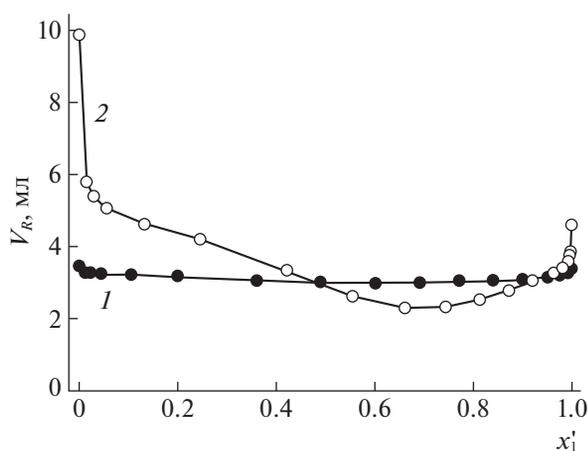


Рис. 2. Зависимости удерживаемого объема малого возмущения от мольной доли воды в подвижной фазе для смесей вода-метанол (1) и вода-ацетонитрил (2).

Таблица 2. Толщина адсорбционного слоя (нм)

Колонка	$H_2O-MeOH$	$H_2O-MeCN$
Nautilus-E [12]	0.11	0.94
Chirobiotic R	0.12	1.05
Chirobiotic T	0.10	0.88

состава адсорбционного азеотропа. В азеотропной точке происходит резкое, S-образное уменьшение коэффициентов активности до значений $\gamma_1^a = 0.60-0.73$ и $\gamma_2^a = 0.43-0.56$, которые остаются приблизительно постоянными в некотором диапазоне составов подвижной фазы, но продолжают уменьшаться: для воды при $x_1^a < 0.3$, для метанола при $x_1^a > 0.8$. Похожие зависимости γ^a от x^a наблюдались ранее для изотерм избыточной адсорбции с азеотропной точкой в работе [26]. Значения $\gamma^a < 1$ указывают на дополнительную стабилизацию вещества в адсорбционной фазе относи-

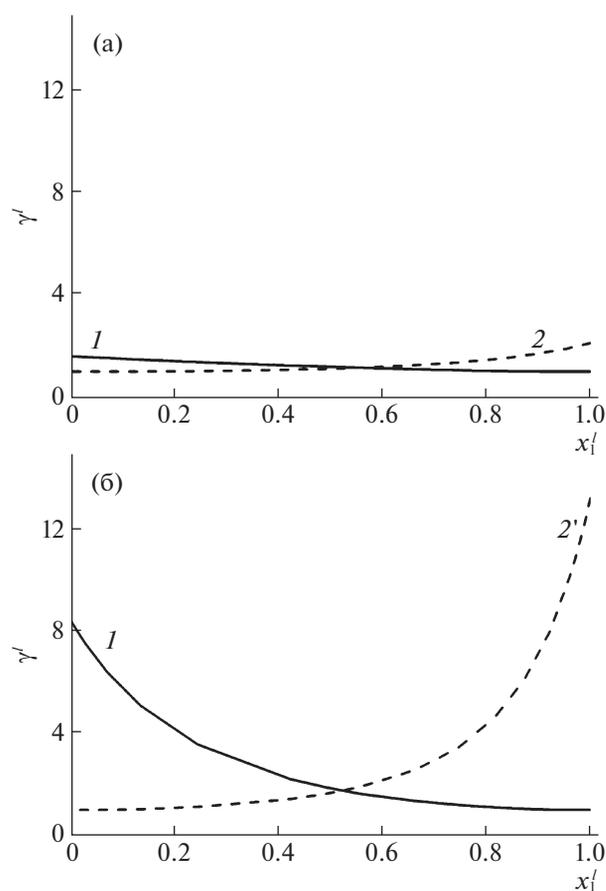


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности компонентов раствора вода (1)-метанол (2) (а) и вода (1)-ацетонитрил (2) (б) от мольной доли воды.

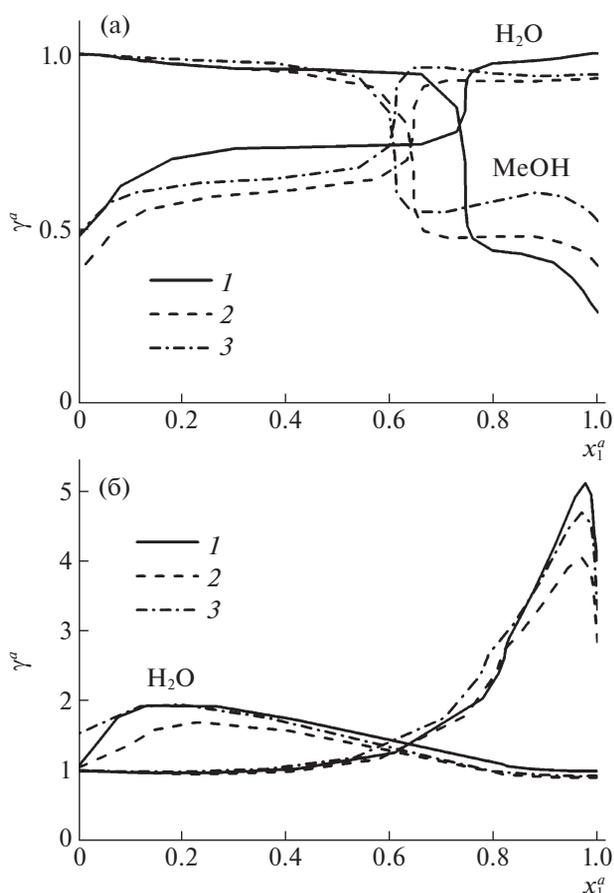


Рис. 4. Зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционных растворов вода–метанол (а) и вода–ацетонитрил (б) для ХНФ Chirobiotic-E (1), Chirobiotic R (2), Chirobiotic T (3).

тельно состояния идеального адсорбционного слоя.

Отклонения от идеальности для смеси H₂O–MeCN (рис. 4б) характеризуются значениями $\gamma^a > 1$, т.е. ведут к ослаблению адсорбции относительно состояния идеального адсорбционного слоя. В отличие от метанолсодержащих подвижных фаз на графиках зависимости γ^a от x^a нет ярко выраженной особенности в области адсорбционного азеотропа, причем вид этих графиков в диапазоне $x_1^a \in [0.2; 0.98]$ напоминает аналогичные кривые для жидкой фазы, где коэффициенты активности воды и ацетонитрила монотонно увеличиваются с уменьшением их концентрации (рис. 3б). Объяснение данного факта, по-видимому, связано с высотой адсорбционного слоя, достаточно большой для смеси H₂O–MeCN, чтобы его свойства в некоторой степени были близки свойствам объемной жидкости. За пределами указанного диапазона, т.е. вблизи чистых растворителей, энтропийный фактор, поддерживающий такую толщину

адсорбционной фазы для ацетонитрильных растворов, исчезает, ее толщина уменьшается и ход зависимостей $\gamma^a(x^a)$ искажается. Подобное поведение не наблюдается для водно-метанольных смесей, поскольку в этом случае формируется мономолекулярный адсорбционный слой.

Неидеальное поведение в исследуемых системах может быть связано с различными нарушениями модели идеального адсорбционного слоя, как со стороны твердого тела (энергетическая неоднородность поверхности), так и со стороны адсорбционной фазы. Анализ, проведенный в работе [12], показывает, что взаимодействия адсорбат–адсорбат скорее, чем взаимодействия адсорбат–адсорбент отвечают за форму графиков на рис. 4. Структурирование адсорбционного раствора на поверхности ХНФ представляется основной причиной наблюдаемых закономерностей. Для смеси H₂O–MeOH это структурирование приводит к тому, что коэффициенты активности, в объемной жидкости имеющие значения больше 1, в адсорбированном растворе становятся меньше 1. В случае смеси H₂O–MeCN также наблюдается существенное, до трехкратного, уменьшение величин γ при переходе от объемной жидкости к поверхностному раствору одинакового состава.

Таким образом, показано, что ХНФ с привитыми макроциклическими антибиотиками являются гидрофильными материалами, на поверхности которых формируется мономолекулярный адсорбционный слой в контакте со смесью H₂O–MeOH и полимолекулярный слой для смеси H₂O–MeCN. Рассмотренные ХНФ характеризуются качественно одинаковыми закономерностями адсорбции водно-органических смесей и незначительно отличаются только в количественных показателях этой адсорбции.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00240).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
2. Mallette J., Wang M., Parcher J.F. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 3329; <https://doi.org/10.1021/ac100148b>
3. Gritti F., Guiochon G. // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. P. 4257; <https://doi.org/10.1021/ac0580058>
4. László K., Nagy G., Fóti G., Schay G. // *Period. Polytech. Chem. Eng.* 1985. V. 29. № 2. P. 73.
5. Казакевич Ю.В., Ларионов О.Г., Улогов В.О., Эльтеков Ю.А. // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 12. С. 3376.
6. Kazakevich Y.V., LoBrutto R., Chan F., Patel T. // *J. Chromatogr. A.* 2001. V. 913. P. 75; [https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(00\)01239-5](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)01239-5)

7. *Chan F., Yeung L.S., LoBrutto R., Kazakevich Y.V.* // *Ibid.* 2005. V. 1082. P. 158;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.078>
8. *Buszewski B., Bocian S., Felinger A.* // *Ibid.* 2008. V. 1191. P. 72;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.074>
9. *Asnin L., Horváth K., Guiochon G.* // *Ibid.* 2010. V. 1217. P. 1320;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.066>
10. *Cavazzini A., Nadalini G., Malanchin V. et al.* // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. P. 3802;
<https://doi.org/10.1021/ac062240o>
11. *Cavazzini A., Nadalini G., Costa V., Dondi F.* // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1143. P. 134;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.090>
12. *Nikitina Y.K., Ali I., Asnin L.D.* // *Ibid.* 2014. V. 1363. P. 71;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.08.062>
13. *Poplewska I., Kramarz R., Piatkowski W. et al.* // *Ibid.* 2007. V. 1173. P. 58;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.076>
14. *Poplewska I., Kramarz R., Piatkowski W. et al.* // *Ibid.* 2008. V. 1192. P. 130;
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.03.056>
15. *Ilisz I., Pataj Z., Aranyi A., Peter A.* // *Sep. Pur. Rev.* 2012. V. 41. P. 207;
<https://doi.org/10.1080/15422119.2011.596253>
16. *Guggenheim E.A., Adam N.K.* // *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* 1933. V. 139. № 837. P. 218;
<https://doi.org/10.1098/rspa.1933.0015>
17. *Schay G., Nagy L.G., Szekrenyesy T.* // *Period. Polytech. Chem. Eng.* 1960. V. 4. № 2. P. 95.
18. *Larionov O.G., Myers A.L.* // *Chem. Eng. Sci.* 1971. V. 26. P. 1025;
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(71\)80016-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(71)80016-7)
19. *Anderson T.F., Prausnitz J.M.* // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978. V. 17. P. 552;
<https://doi.org/10.1021/i260068a028>
20. *Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P.* *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC.* Amsterdam: Elsevier, 1977. 380 p.
21. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. 542 с.
22. *Knox J.H., Kaliszan R.* // *J. Chromatogr.* 1985. V. 349. P. 211;
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)83779-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)83779-1)
23. *Kazakevich Y.V., McNair H.M.* // *J. Chromatogr. Sci.* 1993. V. 31. P. 317;
<https://doi.org/10.1093/chromsci/31.8.317>
24. *Moreau C., Douheret G.* // *Thermochim. Acta.* 1975. V. 13. P. 385;
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(75\)85079-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(75)85079-9)
25. *Wakisaka A., Abdoul-Carime H., Yamamoto Y., Kiyozumi Y.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. V. 94. P. 369;
<https://doi.org/10.1039/A705777F>
26. *Kiselev A.V., Khopina V.V.* // *Trans. Faraday Soc.* 1969. V. 65. P. 1936;
<https://doi.org/10.1039/TF9696501936>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 621.762

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
И ГОМОГЕНИЗАЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ РЕАГИРУЮЩИХ
ПОРОШКОВ В МЕХАНИЧЕСКОМ АКТИВАТОРЕ

© 2021 г. О. В. Лапшин^{a,*}, В. В. Болдырев^{b,c,**}, Е. В. Болдырева^{b,d,***}

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Томский научный центр, Томск, Россия

^b Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^c Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, Новосибирск, Россия

^d Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

*e-mail: ovlap@mail.ru,

**e-mail: v.boldyrev1@g.nsu.ru,

***e-mail: eboldyрева@yahoo.com

Поступила в редакцию 13.04.2021 г.

После доработки 13.04.2021 г.

Принята к публикации 16.04.2021 г.

На основе построенной математической модели в макроскопическом приближении проведено теоретическое исследование твердофазного механохимического синтеза в бинарной порошковой смеси при ее механической обработке в механоактиваторе (энергонапряженном смесителе). Получены аналитические соотношения для параметров, определяющих процесс. С использованием найденных формул предложен способ нахождения эффективной кинетической константы, характеризующей степень гомогенизации порошковой смеси (метод обратной задачи).

Ключевые слова: математическая модель, порошковая смесь, измельчение, смешение, механическая обработка, химическая реакция, межфазная поверхность

DOI: 10.31857/S0044453721110108

Исследования процессов механической обработки (МО) представляют большой интерес не только в научном плане, но и ввиду их практической значимости во многих областях промышленности. Несмотря на значительное количество накопленных к настоящему времени данных по МО, потребность в подобных изысканиях и в их систематизации остается актуальной в силу появления новых современных материалов, производство которых требует усовершенствования оборудования и технологий [1–9]. Вместе с тем можно отметить, что закономерности протекающих при МО механохимических и структурных превращений весьма разнообразны и определяются значительным количеством параметров, существенно усложняющих проведение данного процесса в контролируемых условиях.

На этапе механообработки исходной смеси происходит улучшение ее однородности за счет смешения компонентов, а также возможно механическое измельчение последних в результате дробления порошковых частиц деформирующей силой. В конечном итоге, гомогенизация смеси и

диспергирование частиц компонентов обеспечивают значительный рост величины межфазной поверхности, способствующей повышению глубины протекания химических реакций в порошковом составе [10–13].

Еще одним фактором, увеличивающим реакционную способность механообрабатываемых веществ, является их механическая активация, обусловленная накачкой избыточной энергии, которая накапливается в образующихся структурных дефектах и уменьшает активационный барьер химической реакции [9, 13, 14].

Достаточно эффективным и экономически целесообразным методом изучения МО можно считать математическое моделирование, позволяющее с помощью оценочных расчетов не только расширить уровень понимания механизмов, лежащих в основе данного процесса, но и решать сугубо утилитарные задачи.

В работах [15, 16] была построена в макроскопическом приближении математическая модель МО для исходно гомогенизированной реакцион-

ной порошковой смеси. В работе [17] предложена модель МО состава инертных порошков, учитывающая стадию перемешивания компонентов.

Цель настоящей работы – в развитии исследований [15–17] построить в макроскопическом приближении математическую модель МО смеси реагирующих порошков, протекающей с одновременным измельчением и перемешиванием реагентов, и образованием продукта синтеза в энергонапряженном механическом активаторе.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривается двухкомпонентная порошковая смесь реагентов А и В, образующих в необратимой химической реакции продукт F. Массовая доля А в смеси и продукте F – c_0 . Плотности реагентов и продукта синтеза – ρ_A , ρ_B и ρ_F , соответственно. Исходная пористость смеси m_0 . Механическая обработка порошкового состава в энергонапряженном аппарате приводит к его гомогенизации, измельчению, а также активации частиц реагентов и продукта синтеза.

Примем следующие допущения:

1) математическое моделирование процесса рассматривается в макроскопическом приближении, которое предполагает осредненное его описание в объеме смесителя;

2) частицы компонентов А, В и F сферические, измельчаются независимо друг от друга; частицы одного сорта имеют одинаковый размер;

3) продукт реакции образуется в момент контакта разнородных реагентов и находится в смесителе в виде отдельных частиц вместе с компонентами А и В;

4) процесс МО описывается в изотермическом приближении. Данное допущение, например, имеет место, если химические превращения при МО рассматривать не как химически активированные, которые зависят от температуры, а как механохимические. Они инициируются действием механических сил, протекают при низкой температуре и являются атермическими [18–20].

Кинетика химического превращения

Будем полагать, что интенсивность химической реакции прямо пропорциональна количеству межчастичных разнородных контактов типа А – В, в конечном итоге определяющих величину реакционной поверхности в механообрабатываемой порошковой смеси. В этом случае скорость образования продукта F из порошковой смеси А + В представим в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(S_{AB})f(\alpha)K(T), \quad (1)$$

t – время, T – температура, α – глубина химического превращения, определенная как отношение массы исходной смеси к массе продукта; R – универсальная газовая постоянная;

$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ – константа скорости химического превращения, в общем случае зависящая от температуры; k_0 – предэкспоненциальный множитель; $f(\alpha)$ – кинетический закон; $F(S_{AB})$ – безразмерная (или относительная) функция реакционной поверхности, величину которой запишем следующим образом:

$$F(S_{AB}) = \frac{S_{AB}}{S_*}, \quad (2)$$

S_{AB} – значение удельной реакционной поверхности между компонентами А и В; S_* – параметр, по которому проведено обезразмеривание функции $F(S_{AB})$.

Влияние запасенной в структурных дефектах активируемых веществ избыточной энергии на входящую в (1) энергию активации химической реакции E характеризует соотношение [15]

$$E = E_0 - \varphi_E. \quad (3)$$

Здесь E_0 – энергия активации химической реакции в бездефектной смеси; φ_E – доля избыточной энергии, влияющая на энергию активации химической реакции. Величину φ_E представим в виде суммы среднемассовых избыточных энергий реагентов, участвующих в реакции образования F

$$\varphi_E = \varphi_A c_0 + \varphi_B (1 - c_0).$$

Уравнения динамики избыточной энергии

Согласно [15], скорости изменения избыточной энергии в реагентах и продукте синтеза будут описываться следующими уравнениями, характеризующими возникновение структурных дефектов (увеличение избыточной энергии) в ходе МО и их релаксацию (уменьшение избыточной энергии):

$$\frac{d\varphi_i}{dt} = I_i - \varphi_i y_i \exp\left(-\frac{U_i - \varphi_i}{RT}\right) \quad (i = A, B), \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_F}{dt} = I_F + \frac{1}{\alpha} [A_1 c_0 \varphi_A + B_1 (1 - c_0) \varphi_B - \varphi_F] \frac{d\alpha}{dt} - \\ - \varphi_F y_F \exp\left(-\frac{U_F - \varphi_F}{RT}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

В (4), (5) приняты следующие обозначения: φ_i , y_i , I_i , U_i – величины удельной избыточной энергии, предэкспоненциального множителя, константы удельной скорости накопления и энергии активации релаксации избыточной энергии в ве-

шестве ($i = A, B, F$); A_i и B_i – коэффициенты (при $A_i = B_i = 1$ продукт полностью наследует содержащиеся в реагентах структурные дефекты, а вместе с ними и избыточную энергию; при $A_i = B_i = 0$ продукт не наследует структурных дефектов реагентов). Также отметим, что в экспериментальной практике об избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах компонентов и продукта, можно судить по уширению (Δh_i) пиков рентгеновской дифракции, считая относительное уширение пропорциональным избыточной энергии [14]: $\varphi_i = K_i \Delta h_i$, где K_i – коэффициент пропорциональности.

Соотношение, характеризующее константу скорости накопления удельной избыточной энергии в веществе (i) в ходе механической обработки в энергонапряженном смесителе, запишется в виде

$$I_i = a_{li} \frac{W}{M_c}, \quad (6)$$

a_{li} – коэффициент, W – мощность смесителя, $M_c = M_{A0} + M_{B0}$ – масса порошковой смеси, M_{A0} и M_{B0} – исходные массы компонентов А и В, соответственно. Отметим, что $\frac{M_{A0}}{M_{B0}} = \frac{c_0}{1 - c_0} M_{A0}$.

Величина текущего объема конденсированной фазы в смесителе равна

$$V_c = V_{c0}(1 + b\alpha), \quad (7)$$

где $V_{c0} = \frac{M_{A0}}{\rho_A} + \frac{M_{B0}}{\rho_B} = (1 - m_0)V$ – исходный объем конденсированной фазы; $b = \frac{\rho_c - \rho_F}{\rho_F}$; $\rho_c =$

$\frac{\rho_A \rho_B}{(1 - c_0)\rho_A + c_0\rho_B}$ – плотность исходной смеси компонентов А и В; V – внутренний объем камеры смесителя без учета мелющих тел. В (7) и в дальнейшем член $1 + b\alpha$ учитывает изменение общего объема порошковой смеси вследствие химического превращения.

Выражение для текущей пористости механообрабатываемой смеси имеет вид:

$$m = \frac{V - V_c}{V} = 1 - (1 - m_0)(1 + b\alpha). \quad (8)$$

Величина осредненной избыточной энергии, содержащейся в единице объема порошковой смеси, составляет

$$\varphi = \sum_i v_i \varphi_i, \quad (9)$$

($i = A, B, F$), V_i , $v_i = \frac{V_i}{V_c}$ – объем и объемная доля компонента i .

Воспользовавшись законом баланса массы в реагирующей порошковой смеси, выражения для определения абсолютных объемов компонентов V_i , а также их объемных долей v_i в конденсированной фазе, представим следующим образом:

$$\begin{aligned} V_A &= c_0(1 - \alpha)(1 - m_0) \frac{\rho_c}{\rho_A} V, \\ V_B &= (1 - c_0)(1 - \alpha)(1 - m_0) \frac{\rho_c}{\rho_B} V, \\ V_F &= \alpha(1 - m_0) \frac{\rho_c}{\rho_F} V; \\ v_A &= \frac{c_0(1 - \alpha)\rho_c}{(1 + b\alpha)\rho_A}, \quad v_B = \frac{(1 - c_0)(1 - \alpha)\rho_c}{(1 + b\alpha)\rho_B}, \\ v_F &= \frac{\alpha\rho_c}{(1 + b\alpha)\rho_F}. \end{aligned} \quad (10)$$

$$(11)$$

Динамика измельчения и гомогенизации порошковой смеси

Согласно [15], уравнение измельчения частиц исходных компонентов в порошковой смеси можно записать в виде

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{k_i r_i}{(1 + b\alpha)} (r_{mi} - r_i), \quad i = A, B, \quad (12)$$

$k_i = a_i \frac{W}{V_{c0}}$ – коэффициент, характеризующий скорость измельчения частиц компонента i . Отметим, что зависимость (12) получена из более общего уравнения [21] в предположении, что затрачиваемая на измельчение энергия расходуется, в основном, на неупругое деформирование частиц, работу сил трения и образование новых поверхностей.

Найдем скорость изменения размера частиц продукта реакции F в условиях их измельчения в высоконапряженном смесителе. Для этого обозначим $r_F(t)$ – средний размер частиц продукта, находящихся в камере смесителя в момент времени t . Размер частиц F будет зависеть от двух факторов: измельчения, а также от химического превращения, за счет которого осуществляется прибавление количества частиц продукта с размерами, отличными от r_F . В этом случае для скорости изменения среднего размера частиц продукта можно записать следующее выражение:

$$\frac{dr_F}{dt} = \frac{\partial r_F}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{\partial r_F}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt}. \quad (13)$$

В (13) частная производная $\frac{\partial r_F}{\partial \varepsilon}$ определяет динамику размера частиц вследствие измельчения,

производная $\frac{\partial r_F}{\partial \alpha}$ обуславливает влияние химического превращения на размер r_F . Параметр ε – энергия, сообщаемая единице объема разрушаемого компонента за время t через мощность W , которую запишем следующим образом:

$$\varepsilon = \int_0^t a_\varepsilon \frac{W}{V_c} dt, \quad (14)$$

a_ε – коэффициент, характеризующий затраты энергии на измельчение вследствие работы смесителя. Частная производная $\frac{\partial r_F}{\partial \varepsilon}$ находится из уравнения измельчения, не учитывающего химическую реакцию [21]

$$\frac{\partial r_F}{\partial \varepsilon} = \frac{r_F(r_{mF} - r_F)}{A_F}, \quad (15)$$

r_{mF} – предельный размер частиц продукта, достигаемый при измельчении; A_F – коэффициент.

Определим частную производную $\frac{\partial r_F}{\partial \alpha}$. Для этого рассмотрим химическую реакцию между А и В без учета измельчения и найдем виртуальное приращение количества и размера частиц F из подвергшихся химическому превращению частиц исходных компонентов за промежуток времени dt . Обозначим $\partial N_A = \frac{3c_0 M_c}{4\pi r_A^3 \rho_A} \partial \alpha$, $\partial N_B = \frac{3(1-c_0)M_c}{4\pi r_B^3 \rho_B} \partial \alpha$ – число частиц А и В, превращенных в количество $\partial \alpha$ продукта за время dt ; $N_F = \frac{3\alpha M_c}{4\pi r_F^3 \rho_F}$ – число частиц продукта в момент времени t . Количество частиц продукта ∂N_A и ∂N_B имеют размеры $r'_F = r_A \left(\frac{\rho_A}{c_0 \rho_F}\right)^{1/3}$ и $r''_F = r_B \left[\frac{\rho_B}{(1-c_0)\rho_F}\right]^{1/3}$, соответственно. Так как средний размер частицы F, изменившийся за время dt в ходе химической реакции, составит величину

$$\begin{aligned} r_F(t+dt) &= r_F(t) + \\ &+ \frac{Nr_F(t) + \partial N_A r'_F + \partial N_B r''_F}{N + \partial N_A + \partial N_B} \partial \alpha = r_F(t) + \\ &+ \frac{Nr_F(t) + \partial N_A r'_F + \partial N_B r''_F}{N} \partial \alpha, \end{aligned} \quad (16)$$

то преобразовав (16) с учетом записанных выше соотношений, получаем

$$\frac{\partial r_F}{\partial \alpha} = \left[\frac{c_0}{r_A^2} \left(\frac{\rho_F}{\rho_A}\right)^{2/3} + \frac{(1-c_0)}{r_B^2} \left(\frac{\rho_F}{\rho_B}\right)^{2/3} \right] r_F^3. \quad (17)$$

Воспользовавшись (13)–(15) и (17), в конечном итоге для полной скорости измельчения частиц продукта в процессе механической обработки порошковой смеси можно записать уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dr_F}{dt} &= \frac{k_F}{(1+b\alpha)} r_F(r_{mF} - r_F) + \\ &+ \left[\frac{c_0}{r_A^2} \left(\frac{\rho_F}{\rho_A}\right)^{2/3} + \frac{(1-c_0)}{r_B^2} \left(\frac{\rho_F}{\rho_B}\right)^{2/3} \right] r_F^3 \frac{d\alpha}{\alpha dt}, \end{aligned} \quad (18)$$

$k_F = a_\varepsilon \frac{W}{A_F V_{c0}}$ – коэффициент, характеризующий константу скорости измельчения частиц продукта F.

Запишем уравнение, определяющее перемешивание многокомпонентной смеси (в нашем случае трехкомпонентной), следуя методологии, изложенной в [22]. В этом случае выделим условно основной (или ключевой) компонент (например, А), компоненты В и F объединим в условно второй (общий) компонент. Тогда для скорости перемешивания частиц компонентов в процессе механообработки имеем следующее уравнение:

$$\frac{ds_f}{dt} = \frac{k_G}{(1+b\alpha)} (s_A - s_f), \quad (19)$$

s_f – величина удельной поверхности раздела между ключевым компонентом А и остальной смесью; $k_G = a_G \frac{W}{V_{c0}}$ – константа скорости гомогенизации смеси; a_G – коэффициент, определяющий затраты мощности смесителя на гомогенизацию; $s_A = \frac{3}{r_A}$.

По степени распределения ключевого (основного) компонента в смеси (т.е. во втором условном компоненте) можно судить о качестве смешения. Поэтому величину степени гомогенизации смеси в момент времени t выразим соотношением

$$G = \frac{s_f}{s_A}. \quad (20)$$

В первом приближении будем полагать, что площадь поверхности раздела s_f распределена между А и В пропорционально их объемным долям, составляющим второй общий компонент. Тогда для

используемой в (1) площади поверхности s_{AB} можно записать

$$s_{AB} = s_f \left(\frac{v_B}{v_B + v_F} \right). \quad (21)$$

С учетом (11) соотношение (21) перепишем в виде

$$s_{AB} = s_f \frac{(1 - c_0)(1 - \alpha)}{[1 - (1 - \alpha)c_0]}. \quad (22)$$

Начальные условия, соответствующие построенной математической модели, имеют вид

$$\begin{aligned} t = 0: \quad m &= m_0, \quad r_A = r_{A,0}, \quad r_B = r_{B,0}, \\ r_F &= r_{F,0}, \quad \alpha = 0, \quad \varphi_A = \varphi_B = \varphi_F = 0, \\ s_f &= 0, \quad T = T_0. \end{aligned} \quad (23)$$

В начальных условиях (23) указан исходный размер частиц продукта для бесконечно малого количества фазы F ($\alpha \rightarrow 0$), который необходимо оценить дополнительно. В связи с этим положим, что в данном бесконечно малом объеме смеси имеет место полная ее гомогенизация. Тогда размер частицы продукта $r_{F,0}$ можно вычислить из соотношений, определяющих диаметр элементарной ячейки в полностью гомогенизированном порошковом составе [16].

Приближенные соотношения и аналитические оценки

Чтобы получить аналитические оценки примем следующие упрощения: скорость увеличения избыточной энергии в веществах намного выше скорости ее релаксации; разностью плотностей исходной смеси и продукта пренебрегаем ($b \approx 0$). Интегрируя (12) при $b = 0$, для динамики размеров исходных частиц реагентов запишем аналитическое решение

$$r_i = \frac{r_{i,0} r_{mi} \exp(r_{mi} k_i t)}{r_{mi} + r_{i,0} [\exp(r_{mi} k_i t) - 1]}, \quad (i = A, B). \quad (24)$$

Интегрируя (4) и (5) с учетом сделанных выше допущений, оценку степени активации в реагентах можно провести с помощью следующей зависимости:

$$\varphi_i \approx I_i t, \quad (i = A, B). \quad (25)$$

С использованием (12) представим (19) в виде дифференциального однородного уравнения

$$\frac{ds_f}{dt} + s_f k_G = k_G s_{mA} [1 - \exp(-k_A t)]. \quad (26)$$

Интегрируя (26), получаем аналитическое выражение, определяющее величину удельной по-

верхности раздела между ключевым и общим компонентами в смеси

$$s_f = s_{mA} \left[1 + \frac{k'_A \exp(-k_G t) - k_G \exp(-k'_A t)}{k_G - k'_A} \right], \quad (27)$$

$$k_G \neq k'_A, \quad s_{mA} = \frac{3}{r_{mA}}, \quad k'_A = k_A r_{mA}$$

Применяя соотношения (12), (20) и (27), в конечном итоге получаем выражение для вычисления степени гомогенизации

$$G = \frac{k'_A [\exp(-k_G t) - 1] - k_G [\exp(-k'_A t) - 1]}{(k_G - k'_A) [1 - \exp(-k'_A t)]}, \quad (28)$$

$$k_G \neq k'_A.$$

Отметим, что в случае $k'_A = k_G$ в (27) и (28) возникает неопределенность типа 0/0, которая раскрывается с помощью правила Бернулли–Лопиталья. После несложных преобразований при $k'_A = k_G$ записи для параметров s_f и G представим в виде

$$s_f = s_{mA} [1 + (1 + k_G t) \exp(-k_G t)], \quad (29)$$

$$G = 1 - \frac{k_G t}{\exp(k_G t) - 1}. \quad (30)$$

Упрощенными соотношениями (29) и (30) можно воспользоваться в случае, если константы скоростей измельчения ключевого компонента и гомогенизации смеси примерно одинаковы.

Если измельчение пренебрежимо мало, то полагая в (28) $k'_A \rightarrow 0$, с учетом правила Бернулли–Лопиталья в конечном итоге получаем формулу, описывающую динамику гомогенизации смеси при перемешивании без измельчения компонентов

$$G = \frac{\exp(-k_G t) + k_G t - 1}{k_G t}. \quad (31)$$

Структура реакционной порошковой смеси в условиях механообработки

Структуру порошковой смеси в различные моменты времени механической обработки демонстрирует рис. 1. В исходном состоянии порошковая смесь представляет собой слабо гомогенизированный состав из частиц реагентов А и В (рис. 1а). В этом случае: $s_f \sim 0$, $G \sim 0$, $r_A = r_{A,0}$, $r_B = r_{B,0}$, продукт реакции практически отсутствует ($\alpha \sim 0$).

В начальной стадии механообработки осуществляется измельчение компонентов с неполной гомогенизацией состава ($0 < s_f \ll s_A$, $0 < G \ll 1$) и образованием продукта реакции F ($0 < \alpha \ll 1$) в зоне перемешивания реагентов

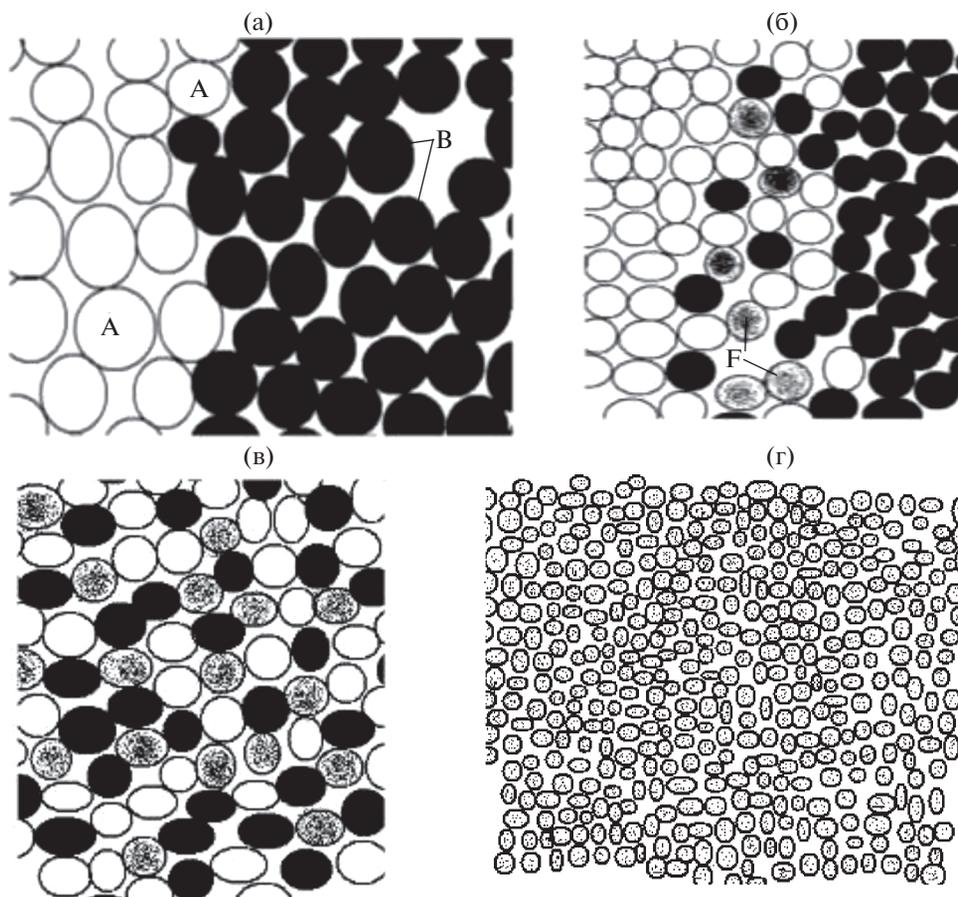


Рис. 1. Эволюция структуры порошковой смеси в процессе механической обработки: а – исходное состояние, б – начальный период МО, в – длительное МО с высокой гомогенизацией состава, г – мелкодисперсный и активированный конечный продукт синтеза.

(рис. 1б). Причем здесь для размеров частиц компонентов смеси выполняется следующее условие: $r_{mi} \ll r_i$ ($i=A, B, F$). С продлением механообработки достигается полная гомогенизация смеси ($s_f \sim s_A$, $G \sim 1$) с максимальным измельчением компонентов ($r_i \sim r_{mi}$) и существенной долей превращенного вещества (рис. 1в). При дальнейшем перемешивании и измельчении порошковой смеси происходит ее дореагирование. В конечном итоге, продукт механообработки будет представлять собой смесь, состоящую из мелких активированных частиц F (рис. 1г). В этом случае $r_F \approx r_{mF}$, $\alpha \approx 1$.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для удобства вычислений и проведения теоретического анализа сократим количество используемых параметров и выделим основные из них.

Поэтому введем некоторые допущения, позволяющие упростить сформулированную выше математическую модель:

- минимально достижимые при МО величины размеров частиц компонентов А, В и продукта F равны ($r_{mi} = r_m$). Отсюда следует, что $s_{mi} = s_m$;
- плотности исходной смеси и продукта реакции одинаковы ($b = 0$);
- скорость увеличения избыточной энергии в веществах намного выше скорости ее релаксации, продукт не наследует структурных дефектов реагентов ($A_1 = B_1 = 0$);
- константы скоростей измельчения и роста избыточной энергии в веществах А, В и F равны: $k_i = k$, $I_i = I$;
- химическая реакция между А и В имеет первый порядок, т.е. $f(\alpha) = 1 - \alpha$.

Также для наглядного представления и обобщения теоретических результатов перейдем к относительным (или безразмерным) параметрам, которые можно записать в следующем виде:

$$\bar{k}_G = \frac{k_G}{K}, \bar{k} = \frac{kr_m}{K}, \bar{I} = \frac{I}{K\varphi_*}, \text{ размер частиц } \bar{r}_i = \frac{r_i}{r_m},$$

удельная поверхность частиц $\bar{s}_i = \frac{s_i}{s_m}$, время

$\tau = tK$, запасенная избыточная энергия в веще-

ствах $\bar{\varphi}_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_*}$ и в смеси $\bar{\varphi} = \frac{\varphi}{\varphi_*}$. Величины \bar{k}_G , \bar{k} и

\bar{I} определяют отношение характерных времен

смешения порошковой смеси $\left(\frac{1}{k_G}\right)$, измельчения

$\left(\frac{1}{k}\right)$ и накопления избыточной энергии в компо-

нентах $\left(\frac{\varphi_*}{I}\right)$ к характерному времени химической

реакции $\frac{1}{K}$. Отметим, что на практике изменять

величины \bar{k}_G , \bar{k} и \bar{I} можно, варьируя параметры механического активатора, например, его мощность. Значения параметров, не варьирувавшихся в процессе численных расчетов: $c_0 = 0.5$, $\bar{r}_{0,A} = 50$, $\bar{r}_{0,B} = 10$. Так как $\bar{r}_{0,A} > \bar{r}_{0,B}$, то исходный размер частиц продукта F, воспользовавшись [16], будем оценивать по размеру частицы A:

$$\bar{r}_{0,F} = \bar{r}_{0,A} \left(\frac{1}{1-c_0}\right)^{1/3} = 62.$$

На рис. 2 показаны кинетические зависимости структурных параметров веществ и порошковой смеси в целом, изменяющихся в процессе МО. Динамика избыточной энергии в реагентах (кривые 1, 2), продукте синтеза (кривая 3), а также суммарной избыточной энергии в системе (кривая 4) показана на рис. 2а. Можно констатировать, что с увеличением времени МО наблюдается монотонное возрастание величин избыточных энергий $\bar{\varphi}_A$, $\bar{\varphi}_B$, $\bar{\varphi}_F$ и $\bar{\varphi}$, повышающих скорость химической реакции. В продукте скорость роста избыточной энергии меньше, чем в реагентах, вследствие того, что в процессе механохимического синтеза происходит нормализация структуры той доли исходного вещества, которая подверглась химическому превращению.

Видно, что механическая обработка способствует равномерному перемешиванию веществ в энергонапряженном аппарате, структура порошковой смеси становится более однородной, что увеличивает степень ее гомогенизации (рис. 2б, линия 1). Также можно констатировать, что с продлением МО осуществляется диспергирование реагентов (кривые 2 и 3) и продукта

(кривая 4), вследствие чего размеры частиц уменьшаются, приближаясь к своему минимальному значению, ограниченному пределом измельчения веществ.

Суперпозиция процессов измельчения исходных компонентов и гомогенизации порошкового состава приводит к быстрому увеличению площади межфазной поверхности $F(s_{AB})$ (рис. 2в, кривая 1). Развитая межфазная поверхность интенсифицирует реакцию синтеза, поэтому глубина химического превращения резко возрастает до своего максимального значения, а затем остается практически постоянной (кривая 2). Отметим, что по мере протекания химической реакции величина $F(s_{AB})$ начинает уменьшаться вследствие затенения межфазной поверхности продуктами синтеза.

Таким образом, учет в модели стадии перемешивания компонентов увеличивает время химического превращения исходной смеси в конечный продукт. Без учета перемешивания (т.е. в изначально гомогенизированном составе), химическое превращение осуществляется значительно быстрее (рис. 2в, кривая 2').

Более детально влияние процессов смешения и диспергирования компонентов при МО на длительность механохимического синтеза τ_{chem} отражает рис. 3. Видно, что увеличение константы скорости гомогенизации смеси \bar{k}_G (при фиксированном значении $\bar{k} = 0.005$) приводит к существенному снижению времени механохимического синтеза (линия 1). Причем при малых \bar{k}_G , когда смешение компонентов незначительно либо отсутствует, химическое превращение исходной смеси в продукт реакции практически останавливается ($\tau_{chem} \rightarrow \infty$). Увеличение константы скорости измельчения при неизменном значении $\bar{k}_G = 0.01$ также приводит к быстрому сокращению времени механохимического синтеза (линия 2). Однако в условиях МО без измельчения ($\bar{k} = 0$) химическое превращение реагентов в продукт F все же осуществляется до конца, но только при больших временных затратах ($\tau_{chem} = 448$).

На рис. 4 приведена диаграмма в координатах “время механической обработки (τ_{chem}) – константа скорости гомогенизации (\bar{k}_G)”, характеризующая различные режимы механической обработки реакционной смеси. Линии 1, 2 и 3 – геометрическое место точек параметров МО, соответствующих следующим условиям: 1 – глубина химического превращения максимальна ($\alpha \approx 1$); 2 – достигается предельное измельчение компонентов (средний размер частиц в смеси)

$\bar{r} = \sum_{i=A,B,F} v_i \bar{r}_i \approx 1$, 3 – степень активации смеси

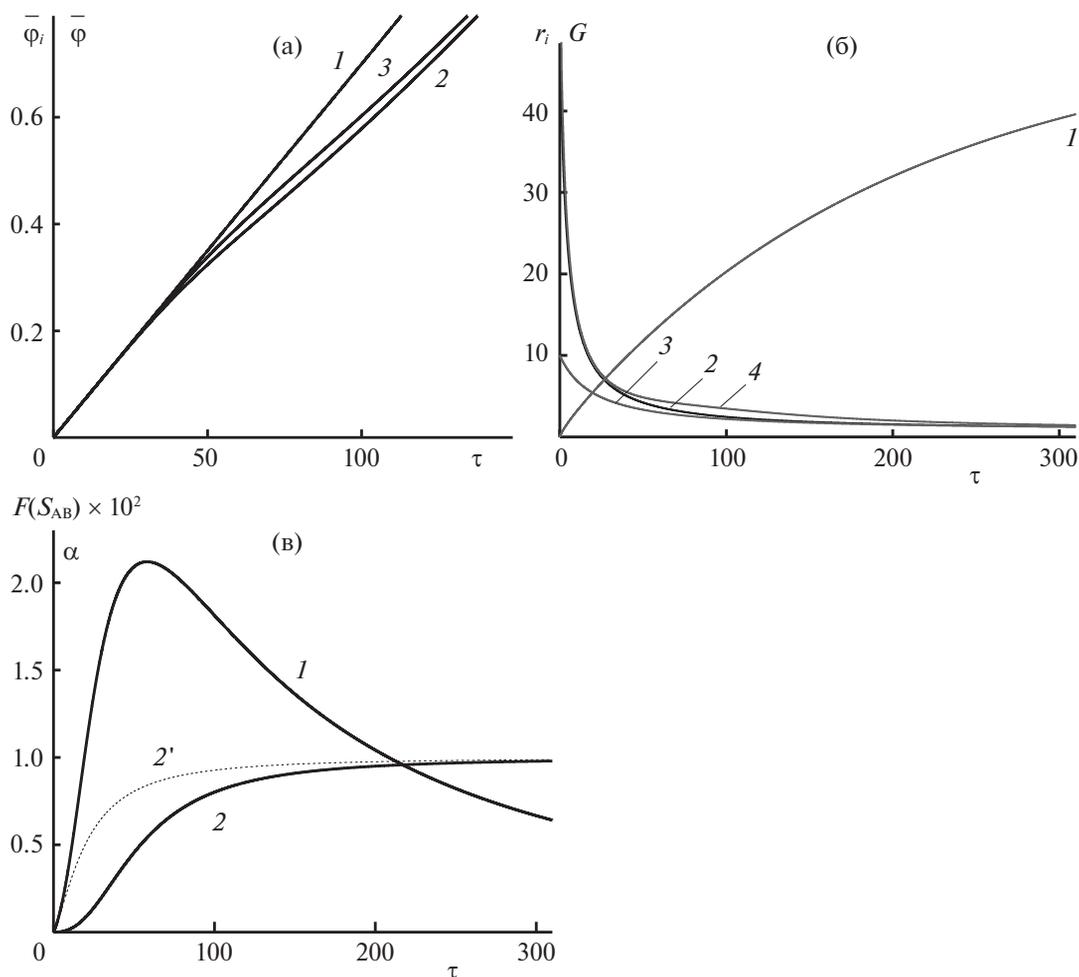


Рис. 2. Динамика основных параметров, изменяющихся в процессе МО бинарной порошковой смеси: а – величина избыточной энергии в реагентах (1), продукте реакции (2) и в общей смеси (3); б – степень гомогенизации смеси G (1), размеры частиц реагентов А (2), В (3) и продукта F (4); в – относительная величина межфазной поверхности $F(S)$ (1), глубина химического превращения α с учетом (2) и без учета (2') стадии смешения компонентов; Используемые параметры: $\bar{k} = 0.005$, $\bar{K} = 1$, $\bar{I} = 0.007$, $\bar{k}_G = 0.01$.

равна заданной ($\bar{\varphi} = 1$). В областях, расположенных ниже линий 1–3, имеет место неполнота химического превращения в подвергнутой механической обработке смеси, недостаточное измельчение частиц и слабая степень их активации, соответственно.

В заштрихованной области находятся оптимальные режимы МО, способствующие получению предельно измельченных мелкодисперсных и высокоактивных частиц продукта, в которых полнота химического превращения максимальна. Отметим, что при $\bar{k}_G \rightarrow \infty$ кривая 1 асимптотически приближается к фиксированному значению, соответствующему случаю, когда полная гомогенизация смеси происходит уже на начальном этапе механической обработки (горизонтальная линия 4).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

При решении теоретических и практических задач механической обработки и механохимического синтеза существенная проблема – знание эффективных кинетических констант, характеризующих данный процесс. Определить их можно на основании результатов экспериментов с использованием построенной математической модели.

В работе [15] приведены методики нахождения кинетических констант, которые позволяют находить параметры измельчения компонентов, скорости роста избыточной энергии в активированном веществе, скорости агломерации исходных компонентов в механокомпозиты. В данной статье рассмотрим методику вычисления методом

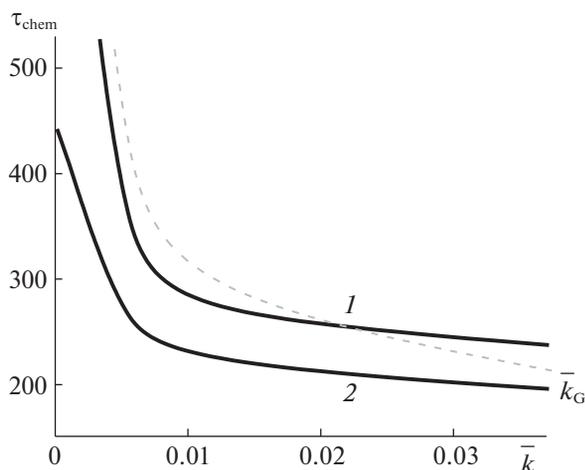


Рис. 3. Зависимости времени механохимического синтеза τ_{chem} в механообрабатываемой порошковой смеси от значений констант скоростей гомогенизации \bar{k}_G и диспергирования \bar{k} при $\bar{K} = 1$, $\bar{T} = 0.007$.

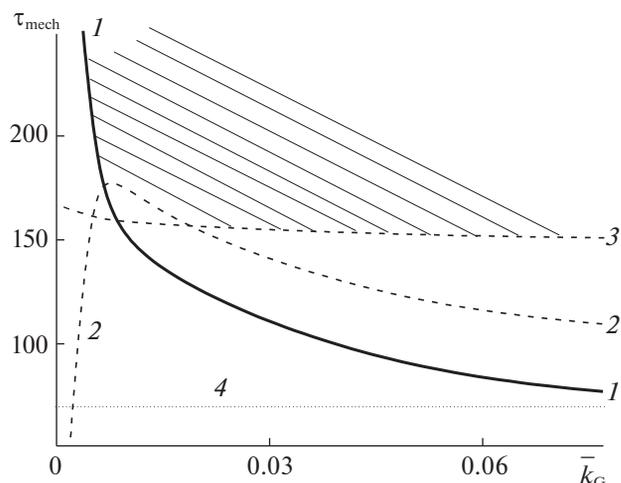


Рис. 4. Диаграмма в координатах “константа скорости гомогенизации – время механической обработки”, определяющая различные режимы МО бинарной порошковой смеси при $\bar{k} = 1$, $\bar{K} = 1$, $\bar{T} = 0.007$.

обратной задачи нового параметра, введенного в математическую модель механической обработки и механохимического синтеза, – коэффициента гомогенизации \bar{k}_G , определяющего степень смешения компонентов смеси. Для этого, преобразуя (28) и (31), итерационным методом находим параметр \bar{k}_G в случае механообработки с измельчением компонентов

$$k_G^{(n)} = -\frac{1}{t} \times \ln \left\{ 1 + \frac{[1 - \exp(-k_A' t)] [G(k_G^{(n-1)} - k_A') + k_G^{(n-1)}]}{k_A'} \right\}, \quad (32)$$

а также для перемешивания компонентов без их измельчения

$$k_G^{(n)} = -\frac{1}{t} \ln[k_G^{(n-1)}(G - 1)t + 1]. \quad (33)$$

В (32) и (33) величина n – номер итерации. В качестве первого приближения для коэффициента k_G можно взять величину

$$k_G^{(0)} \approx \frac{1 - G}{t}, \quad (34)$$

полученную из соотношения (31) в пренебрежении $\exp(-k_G t) \ll 1$, которое выполняется при достаточно больших временах МО.

Для вычисления с помощью формул (32)–(34) коэффициента \bar{k}_G необходимо знать эмпирическую зависимость $G(t)$. Экспериментально степень гомогенизации G гетерогенных смесей можно определить, например, способом дистанционного сканирования поверхности смеси [23, 24], а

также с помощью получения цифрового изображения смешиваемого порошкового состава и его сравнения с эталонным аналогом [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В макроскопическом приближении разработана математическая модель механической обработки бинарной реакционной смеси в механоактиваторе, учитывающая процесс гомогенизации порошкового состава. Исследована динамика МО и синтеза в смеси. Выявлена первостепенная роль процесса смешения компонентов в образовании конечного продукта. Обнаружено, что в зависимости от основных параметров, характеризующих скорости измельчения, химического превращения и гомогенизации, могут реализоваться различные сценарии МО. Показана возможность нахождения оптимальных режимов МО, при которых происходят предельное измельчение и значительная активация частиц, а также полная гомогенизация активированного порошкового состава, способствующая достижению максимальной глубины реакции синтеза исходных компонентов в конечный продукт.

Получены приближенные аналитические формулы для расчета степени смешения компонентов в порошковой смеси при ее механической обработке. Предложен метод, позволяющий на основе найденных аналитических соотношений и данных экспериментов определять константу, характеризующую скорость гомогенизации смеси. Практическое применение предложенной модели и полученных результатов заключается в возможности анализа опытных данных для поиска

оптимальных режимов МО порошковой смеси. Такую возможность дает, например, использование диаграмм, подобных представленной диаграмме на рис. 3.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки для ТНЦ СО РАН при частичной поддержке (ЕВБ) российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-29-1202).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач: аналитический обзор. Сер. Экология. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. В. 79. 221 с.
2. Boldyrev V.V. // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2018. V. 88. № 2. P. 142.
3. Cagnetta G., Intini G., Liberti L. et al. // J. Soils Sediments. 2015. V. 15. № 3. P. 240.
4. Métro T.X., Colacino E., Martinez et al. // RSC Green Chemistry. 2015. P. 114.
5. Frišćić T., James S.L., Boldyreva E.V. et al. // Chem-Comm. 2015. V. 51. № 29. P. 6248.
6. Boldyreva E. // Chem.Soc.Rev. 2013. V. 42. № 18. P. 7719.
7. Yung-I Chen, Yu-Xiang Gao, Li-Chun Chang et al. // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 350. P. 831.
8. Yueling Guo, Lina Jia, Huarui Zhang et al. // Intermetallics. 2018. V. 101. P. 165.
9. Pollock T.M. // Nat. Mater. 2016. V. 15. P. 809.
10. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
11. Болдырев В.В. // Вестн. РФФИ. 2004. № 3 (37). С. 38.
12. Shi H., Mohanty R., Chakravarty S. et al. // KONA. 2018. V. 35. P. 226.
13. Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 13. P. 433.
14. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
15. Смоляков В.К., Лапшин О.В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Томск. научн. Центр. Отд. структур. макрокинетики. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы, 2011. 191 с.
16. Lapshin O.V., Smolyakov V.K., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 1. P. 66.
17. Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V., Boldyreva E.V. // Ibid. 2018. V. 92. № 12. P. 1966.
18. Бутягин П.Ю., Юценко В.С. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1249.
19. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под ред. Е.Г. Авакумова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
20. Lapshin O.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 2. P. 349.
21. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
22. Еремин Н.Ф. Процессы и аппараты в технологии строительных материалов. М.: Высш. школа, 1986. 280 с.
23. Сташков С.И., Сокольчик П.Ю., Шумихин А.Г. Способ определения степени гомогенизации многокомпонентных гетерогенных смесей. Патент № 16.013.805а.
24. Малимон М.Е., Сташков С.И., Сокольчик П.Ю., Шумихин А.Г. Способ определения качества гомогенизации гетерогенных смесей. Патент № 216.013.320f.
25. Однюлько В.Г., Першин В.Ф., Смолин Д.О., Демин О.В. Способ определения качества смешивания сыпучих материалов. Патент № 216.012.54e9.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7;544.08

ИНТЕГРИРОВАНИЕ СИГНАЛА ПО ПОВЕРХНОСТИ КАК СПОСОБ
НИВЕЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРИ АНАЛИЗЕ
НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ НА СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРА

© 2021 г. И. С. Пыцкий^{a,*}, Е. С. Кузнецова^a, А. К. Буряк^a

^a Российская академия наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail:ivanpic4586@gmail.com

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 28.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Исследована возможность анализа количества хлора на поверхности нержавеющей стали и описан способ получения воспроизводимых результатов нивелированием или устранением физико-химических особенностей поверхностной ионизации закристаллизованного из раствора калибранта. Показано, что основным фактором влияющим на качество калибровки и анализа является форма получаемой капли и ее размер. Также обнаружено, что интегрирование аналитического сигнала по всей капле является наиболее приемлемым методом калибровки и получения наиболее воспроизводимых результатов. Приведены основные факторы, влияющие на физико-химические особенности ионизации и как следствие на воспроизводимость калибровочных данных. Установлено, что метод калибровки с интегрированием сигнала по капле может эффективно применяться при анализе сверхмалых количеств хлора на поверхности нержавеющей стали в диапазоне от 0.12 до 120 пкмоль/мм². При этом предложенный подход нивелирует физико-химические факторы, влияющие на эффективность ионизации, которые ограничивают применение поверхностной лазерной десорбции/ионизации для количественного анализа.

Ключевые слова: интегрирование сигнала, поверхностно-активированная лазерная десорбция/ионизация, масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044453721110170

Масс-спектрометрические методы анализа являются передовой группой методов в современном мире и используются в различных областях науки, промышленности и техники. Их применение охватывает практически всю жизнь человека и необходимо в медицине, инженерии, допинг-контроле, пищевой промышленности, океанографии, палеонтологии и многих других областях вплоть до астрономических исследований. Как современный метод исследования масс-спектрометрия используется для количественного анализа в широком диапазоне концентраций от следовых и до г/кг образца. Масс-спектрометрия с лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI) является одним из востребованных методов исследования благодаря возможности поверхностной ионизации твердых закристаллизованных образцов. С появлением MALDI в качестве инструмента для микробной характеристики, значительно улучшилось оснащение лабораторий для меры борьбы с биотерроризмом, предотвращения заражения пищевых продуктов, и мониторинга распространения устойчивых к антибиоти-

кам бактерий [1]. Кроме того MALDI как инструмент, позволяющий детектировать соединения с большими массами, широко применяется в клинической вирусологии [2], так как позволяет не только обнаруживать, но и определять структуру вирусов. Также, благодаря точечной ионизации MALDI используется в режиме имиджинга, который дает возможность построения диаграмм распределения любых соединений на различных поверхностях [3]. Имиджинг позволяет изучать распределение примесей в полимерах [4–6], проникновение и распространение лекарственных средств в ткани и органы [7–9], строить трехмерные диаграммы распределения соединений при исследовании последовательных срезов образцов [10, 11]. Основным ограничением метода является толщина исследуемого образца, так как при ионизации необходимо инициирование поверхности. Следует отметить что для металлических поверхностей таких работ не обнаружено и имиджинг возможен только для тонких пленок. Масс-спектрометрия в данном случае объединяет лучшие черты этих методов. Она является высо-

кочувствительным методом с возможностью идентификации большинства поверхностных соединений и при этом современное оборудование позволяет модифицирование под анализ практически любого типа образцов.

Авторами показана возможность использования метода имиджинга MALDI не только на подготовленных поверхностях, но и на любых конструкционных материалах [12]. Показано, что при использовании в качестве иницилирующей поверхности сам образец, возможно исследование однородности поверхности и распределение примесей по ней [13, 14]. Также показано, что имиджинг такой поверхности позволяет охарактеризовать не только примеси, но и морфологию. Следующим шагом в исследовании является количественный анализ. Существуют работы по имиджингу с количественным анализом методом MALDI. Так в работе [15] предлагается использование МАЛДИ имиджинга для исследования раковых опухолей у лабораторных мышей. Результаты позволяют сделать выводы о кинетике развития заболевания и производить соотношение результатов с человеческим организмом. Имиджинг также применяется для исследования соединений биологического происхождения [16–18]. Из данного выше обзора видно, что имиджинг применяется в основном для исследования образцов живых тканей и других поверхностей с микронной толщиной. Такие образцы накладывают определенные ограничения на проведение эксперимента и значительно усложняют пробоподготовку. В случае использования металлической поверхности в качестве образца и одновременно для инициирования ионизации можно избежать значительных трудностей в пробоподготовке, так как поверхность исследуют напрямую. Следует отметить, что при таком анализе в режиме имиджинга возможен как целевой поиск, так и идентификация неизвестных примесей. Важной частью работы является количественное определение целевых соединений на поверхности. Цель данной работы разработать метода количественного анализа и установлении аналитических характеристик метода при анализе поверхности металлических материалов на содержание адсорбированного хлора. Из различных исследований известно, что на поверхности различных сталей и алюминиевых сплавов адсорбируется хлор из атмосферы. Несмотря на небольшое количество ($\sim 10^{-15}$ – 10^{-10} моль/мм²), хлор может крайне негативно влиять на состояние поверхностных слоев, вызывая как язвенную, так и гораздо более опасную для конструкционных материалов, питтинговую коррозию. Для контроля состояния поверхности крайне необходим количественный или полуколичественный метод анализа количества хлора. В то же время даже полуколичественный анализ в поверхностных масс-спектрометри-

ческих методах крайне затруднен из-за неравномерной кристаллизации соединений по поверхности и особенностей физико-химии ионизации. В настоящей работе предложен метод калибровки по хлору с интегрированием и усреднением общего сигнала по закристаллизованному веществу, а также способ устранения ошибок вызванных процессами ионизации из закристаллизованного на поверхности калибранта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводился на масс-спектрометре с лазерной десорбцией/ионизацией Bruker Daltonic Ultraflex, оснащенный азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм и энергией 110 мкДж/импульс. Частота варьировалась от 20 до 150 Гц. Для построения двумерных диаграмм распределения использовалась программа, разработанная в лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Построение диаграмм проводили последовательной ионизацией набором лазерных импульсов точек на поверхности с шагом от 50 до 200 мкм.

Для калибровки использовали растворы хлорида калия, полученные последовательным разбавлением в деионизированной воде из сухой соли (калия хлорид, “о.с.ч.”, Реахим, Россия). Полученные концентрации составляли 10^{-6} – 10^{-1} М с шагом в один порядок. Нанесение на поверхность проводили с использованием дозатора. Объем наносимой капли – 5 мкл. При нанесении добивались, чтобы размер капли составлял не менее 3.4 мм. Размер капли контролировали микроскопом. Сушку и кристаллизацию проводили на воздухе в течение 20 мин.

Эксперимент проводили путем последовательной ионизации поверхности с закристаллизованным хлоридом калия и получением масс-спектра. Для калибровки по содержанию хлора на поверхности использовали величину сигнала по изотопу Cl^{35} . Ионизацию проводили по центральному фрагменту капли размером 3.2×3.2 мм. Шаг между точками по вертикали и горизонтали составлял 100 мкм. Таким образом для каждого центрального фрагмента капли получали 1024 точки со значением сигнала по хлору. Полученные значения усредняли и определяли доверительный интервал и дисперсию значений. Определяли среднее значение сигнала по Cl^{35} в каплях с различными концентрациями и определяли зависимость сигнала от концентрации.

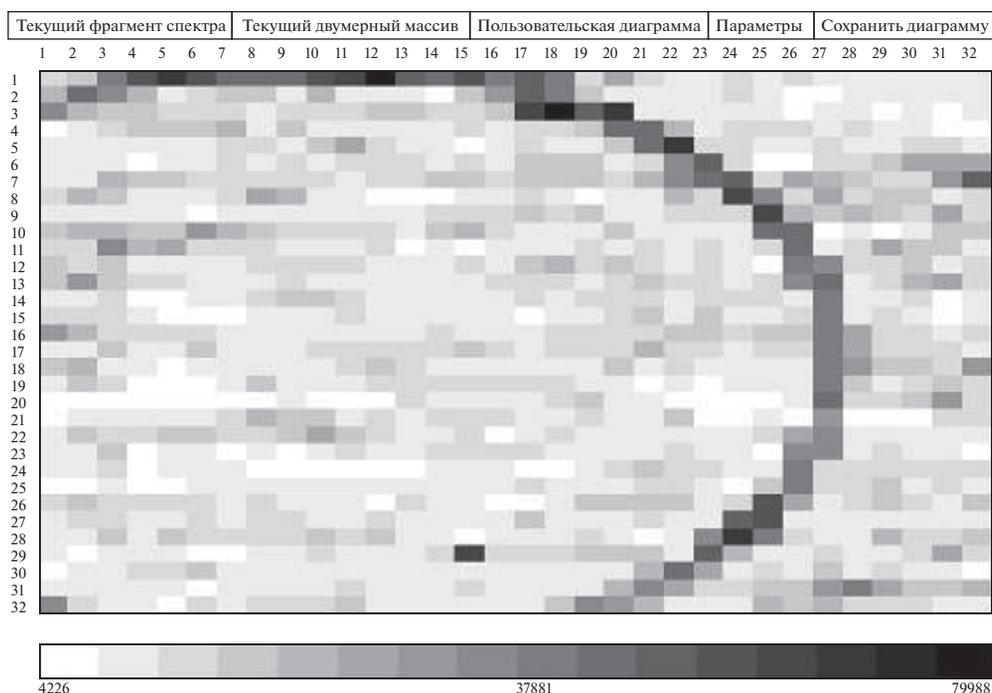


Рис. 1. Распределение аниона хлора Cl^{35} по поверхности нержавеющей стали, закристаллизованного из раствора хлорида калия с концентрацией 10^{-6} М. Разрешение 32×32 точки с шагом 100 мкм (62500 dpi).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение диаграмм распределения хлора из закристаллизованной капли

В мировой научной литературе крайне малый процент работ с использованием масс-спектрометрии поверхности использует количественные методы анализа. Это связано прежде всего с трудностями равномерного нанесения калибровочных растворов на поверхность. Также было показано, что кристаллизация калибратора из раствора происходит также неравномерно из-за перераспределения сил поверхностного натяжения в высыхающей капле. Отсюда следует что масс-спектры в одной точке поверхности капли не несут полезной информации о количестве калибровочного вещества на поверхности в целом и не могут быть аналитическим сигналом при построении калибровочной кривой. В данной работе предложен вариант проведения калибровки интегрированием по поверхности капли сигнала анализируемого соединения методом построения двумерных диаграмм распределения. Было получено распределение иона Cl^{35} по поверхности нержавеющей стали с использованием масс-спектров. Наименьшая концентрация раствора хлорида калия составляла 10^{-6} М, что в пересчете на количество хлора на поверхности закристаллизованной капли составляло 0.125 пмоль/мм². Полученные результаты приведены на рис 1.

Размер исследуемой области составлял 3.2 мм по вертикали и по горизонтали. На диаграмме четко видно трехфазную границу капля—сталь—воздух благодаря повышенному сигналу в области края капли в форме эллипса. Видно, что даже не учитывая область края капли кристаллизация идет крайне неравномерно и вероятно всего для получения адекватной характеристики аналитического сигнала нужно проводить интегрирование по большому числу точек.

Влияние формы капли на качество калибровочной зависимости

Важнейшим вопросом данного исследования является возможность воспроизводимого интегрирования сигнала калибруемого соединения вне зависимости от внешних факторов, таких как используемый для кристаллизации растворитель, сотрудник производящий нанесение, размер получаемой капли и т.д. Для проведения калибровки по хлориду калия вода является наиболее подходящим растворителем, поэтому в настоящей работе подбор растворителя не рассматривается. Наиболее важным фактором, влияющим на воспроизводимость калибровочных данных, является форма и способ нанесения капли. Для проверки гипотезы проводили нанесение капель раствора хлорида калия с различными концентрациями разными способами. Важным фактором является правильность формы капли, которая зависит от

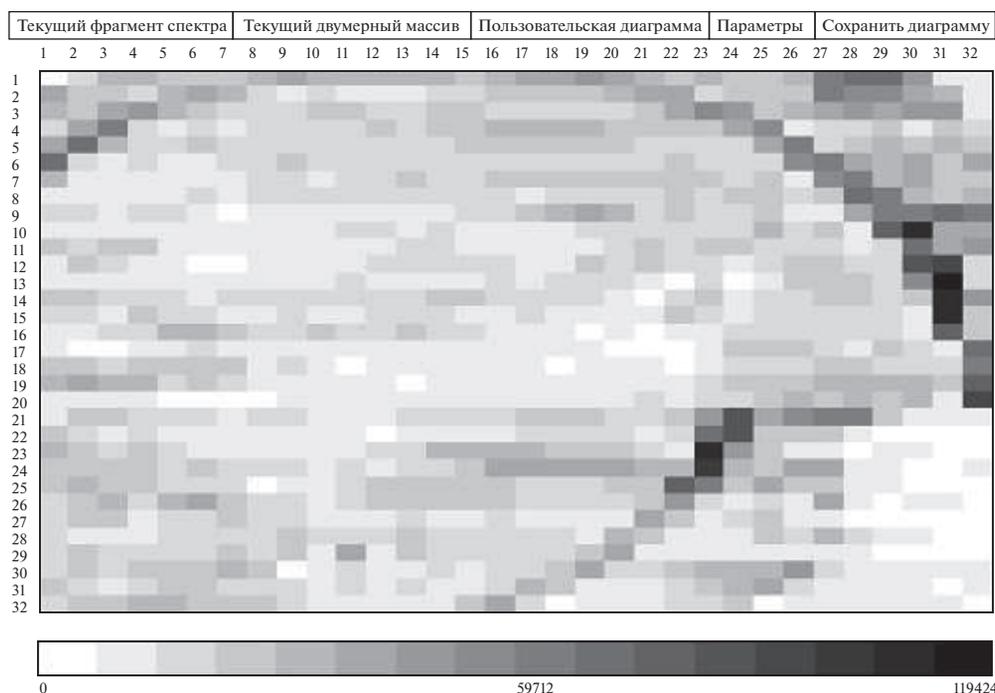


Рис. 2. Распределение аниона хлора по поверхности нержавеющей стали с нанесенной на поверхность частицей из инертного материала размером около 200 мкм, закристаллизованного из раствора хлорида калия с концентрацией 10^{-5} М. Разрешение 32×32 точки с шагом 100 мкм (62500 dpi).

многих факторов, например, от поверхности на которую капля нанесена. Известно, что любая неровность или случайно занесенная частица могут негативно сказаться на форме капли. Для оценки этого фактора при нанесении раствора на поверхность вносили частицу размером 50–200 мкм из инертного материала, на которую наносили каплю. При построении диаграмм было обнаружено, что наибольшее влияние на форму капли оказывают частицы, попадающие на границу капли. Одна из таких диаграмм изображена на рис. 2.

Из рисунка видно, что граница капли с высоким содержанием хлора имеет искаженную форму и разрыв в области попадания инородной частицы. Очевидно, что такое искажение приводит к еще большей неоднородности капли и может влиять на качество интегрирования по поверхности.

Еще одним фактором, влияющим на качество калибровочной кривой является способ нанесения и размер получающейся капли. Во многом это зависит от лаборанта, производящего нанесение. На рис. 3 приведена диаграмма распределения атомов хлора при кристаллизации из капли небольшого размера.

Из рисунка видно, что размер пятна, содержащего атомов значительно меньше, чем на приведенных выше диаграммах. При этом шкала интенсивности сигналов значительно смещается в сторону увеличения в основном за счет крайних

правых точек на границе капли, а в центре интенсивности в целом соответствуют средней по данной концентрации.

Наиболее правильная и равномерная кристаллизация достигается при средних величинах концентраций порядка 10–100 пмоль/мм². Пример такой кристаллизации приведен на рис. 4.

При переходе к более высоким концентрациям равномерность кристаллизации также часто нарушается из-за концентрирования зародышей кристаллов около одной стороны границы капли и смещения к ней основной части растворенного хлорида калия. Типичный пример приведен на рис. 5.

На рисунке видно концентрирование ионов хлора вокруг верхней границы, и значительно нарушает равномерность распределения вещества, достигнутую по центру капли.

Подбор оптимальных условий калибровки для определения хлора на поверхности нержавеющей стали

Из всего выше сказанного следует, что достижение успеха в количественном анализе методом поверхностной ионизации зависит от многих факторов. Оценить вклад каждого фактора в точное определение аналитического сигнала от количества закристаллизованного вещества — наиболее важный шаг при таком исследовании.

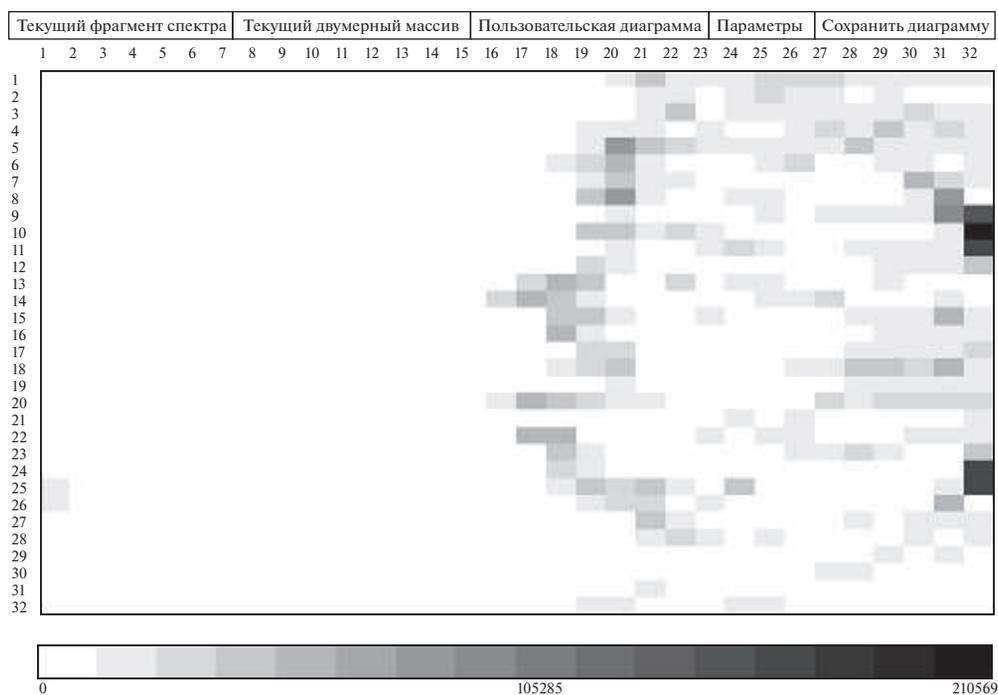


Рис. 3. Распределение аниона хлора по поверхности нержавеющей стали, закристаллизованного из раствора хлорида калия с концентрацией 10^{-4} М и с размером капли не более 500 мкм. Разрешение 32×32 точки с шагом 100 мкм (62500 dpi).

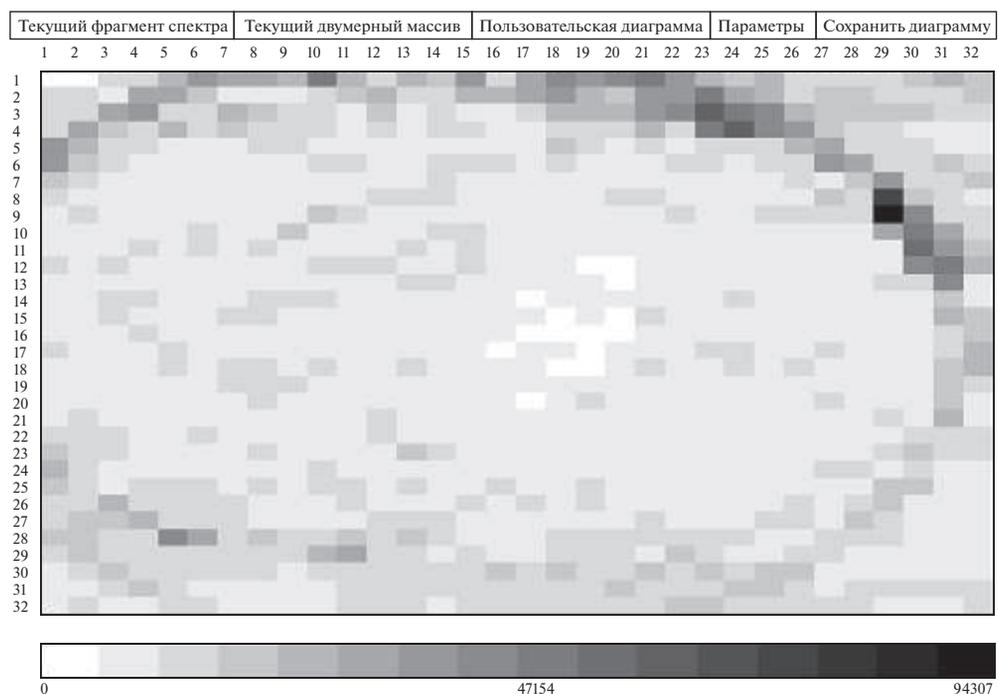


Рис. 4. Распределение аниона хлора по поверхности нержавеющей стали, закристаллизованного из раствора хлорида калия с концентрацией 10^{-3} М при “правильной”. Разрешение 32×32 точки с шагом 100 мкм (62500 dpi).

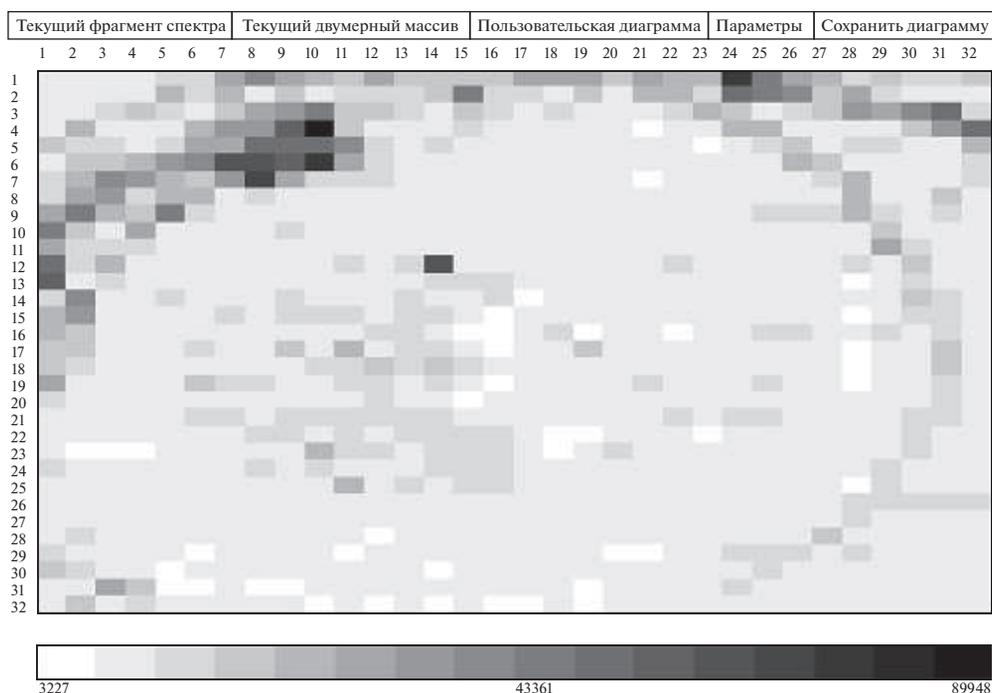


Рис. 5. Распределение аниона хлора по поверхности нержавеющей стали, закристаллизованного из раствора хлорида калия с концентрацией 10^{-1} М. Разрешение 32×32 точки с шагом 100 мкм (62500 dpi).

В таблице 1 приведены результаты исследования воспроизводимости аналитического сигнала при различных концентрациях хлорида калия. Видно, что “правильное” нанесение капли значительно влияет на ошибку измерения и качество калибровки, однако, даже при таком нанесении средняя ошибка измерения может достигать 20 процентов.

Помимо формы капли, значительно влияет фактор инородных частиц на исследуемой поверхности. Поэтому важна тщательная очистка поверхности перед исследованием с использованием высокочистых растворителей и нетканых материалов.

Таблица 1. Оценка погрешности измерения среднего аналитического сигнала по иону Cl^{35} в зависимости от различных факторов

Фактор	Полученная погрешность измерения аналитического сигнала, %
“Идеальная” капля	10–20 (максимальна в высоких концентрациях)
Капля с инородной частицей	15–50 (зависит от размера частицы)
Капля с высокой концентрацией вещества	15–20
Капля малого размера	>20

Отдельно следует отметить значительное влияние концентрации калибратора на относительную ошибку измерения. Данное явление характерно для большинства методов анализа и его влияние зависит от фазовой однородности аналита. Как следствие, этот фактор очень критичен для аналитов в твердом состоянии и закристаллизованных из раствора.

После поиска основных факторов искажения был проведен ряд экспериментов по калибровке с возможным нивелированием или исключением всех влияющих факторов. По результатам исследования было показано, что калибровка дает логарифмическую зависимость в диапазоне пяти порядков концентрации. Пример полученной калибровочной кривой приведен на рис. 6.

В оптимальных условиях наилучший доверительный интервал составлял 5–7%. При этом необходимо соблюдать все перечисленные выше условия. Также следует отметить, что разброс абсолютных значений логарифмически растет в области загиба калибровочной кривой выше концентрации 120 пкмоль/мм². Загиб калибровочной кривой в области “высоких” концентраций объясняется нарастанием толщины закристаллизованного вещества, затрудняющего прожигание поверхности при ионизации до стали, что значительно снижает эффективность ионизации. При этом калибровка в диапазоне ниже 120 пкмоль/мм² аппроксимируется с большой точно-

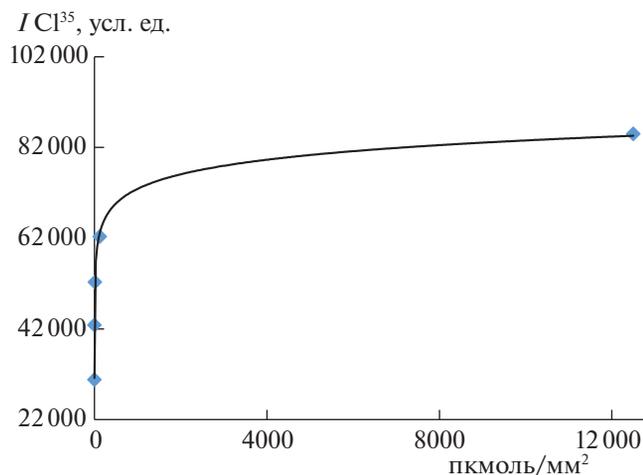


Рис. 6. Калибровочная кривая по хлору на поверхности нержавеющей стали, полученная при нивелировании или исключении всех мешающих факторов.

стью линейной зависимостью, как и в классических аналитических методах. В то же время было показано, что при атмосферной коррозии нержавеющей стали максимальные поверхностные концентрации хлора составляли не более 70–100 пкмоль/мм². Следовательно, метод поверхностной масс-спектрометрической ионизации с интегрированием сигнала по поверхности может быть эффективен для полуколичественного анализа содержания хлора на поверхности нержавеющей стали в диапазоне 0.12–120 пкмоль/мм².

Таким образом, авторами предложен комплекс мер по проведению калибровки и выполнению полуколичественного анализа хлора на поверхности нержавеющей стали методом поверхностной лазерной десорбции/ионизации. Несмотря на сложности с равномерностью распределения при кристаллизации калибранта из капли показано, что при использовании интегрального сигнала по всей капле возможно проведение полуколичественного анализа с доверительным интервалом сигнала 7–10%, что достаточно в анализе в области 0.12–120 пкмоль/мм². При этом необходимо строгое соблюдение следующих условий (помимо стандартных требований к любому анализу):

- капли калибровочного раствора наносимые на поверхность должны быть одинакового размера для всех концентраций калибранта;

- размер интегрируемой области при калибровке должен совпадать с размером исследуемой области образца;

- поверхность для нанесения калибровочных растворов должна быть очищена от мелких инородных частиц;

- капля калибранта должна занимать не менее 80% интегрируемой области.

При соблюдении этих условий даже учитывая физико-химические особенности масс-спектрометрии поверхности возможен полуколичественный анализ хлора в диапазоне четырех порядков и в оценочном режиме при более высоких концентрациях.

Благодаря высокой экспрессности и простоте пробоподготовки метод может быть использован для быстрого количественного мониторинга поверхности по хлору, что необходимо для оценки коррозионной опасности для исследуемого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandrin T.R., Goldstein J.E., & Schumaker S. // *Mass spectrum. Rev.* 2013. V. 32. № 3. P. 188.
2. Cobo F. // *Virology*. 2013. V. 7. P. 84.
3. Schwamborn K., Kriegsmann M., Weichert W. // *BBA – Proteins and Proteomics*. 2017. V. 1865. № 7. P. 776.
4. Scotcher K., Bradshaw R. // *Sci. rep.* 2018. V. 8. № 1. P. 1.
5. Rivas D., Ginebreda A., Pérez S. et al. // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 566. P. 27.
6. Drzeżdżon J., Jacewicz D., Sielicka A., Chmurzyński L. // *TrAC Trends in Analyt. Chem.* 2019. V. 115. P. 121.
7. Schulz S., Becker M., Groseclose M.R. et al. // *Curr. Opin. Biotechnol.* 2019. V. 55. P. 51.
8. Lukowski J.K., Weaver E.M., Hummon A.B. // *Anal. Chem.* 2017. V. 89. № 16. P. 8453.
9. LaBonia G.J., Lockwood S.Y., Heller A.A. et al. // *Proteom.* 2016. V. 16. № 11–12. P. 1814.
10. Kompauer M., Heiles S., Spengler B. // *Nat. methods.* 2017. V. 14. № 12. P. 1156.
11. Tucker L.H., Conde-González A., Cobice D. et al. // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. № 15. P. 8742.
12. Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S. et al. // *Surf. Innov.* 2018. V. 6. № 4–5. P. 244.
13. Pytskii I.S., Minenkova I.V., Kuznetsova E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 8. P. 1227.
14. Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Iartsev S.D., Buryak A.K. // *Colloid J+*. 2017. V. 79. № 4. P. 526.
15. Swales J.G., Dexter A., Hamm G. et al. // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. № 10. P. 6051.
16. Touve M.A., Carlini A.S., Gianneschi N.C. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 1.
17. Angel P.M., Mehta A., Norris-Caneda K., Drake R.R. *Maldi Imaging Mass Spectrometry of n-Glycans and Tryptic Peptides from the Same Formalin-fixed, Paraffin-embedded Tissue Section*. In *Tissue Proteomics*. New York: Humana Press, 2017. P. 225.
18. Longuespée R., Ly A., Casadonte R. et al. // *Proteomics Clin. Appl.* 2019. V. 13. № 1. P. 180.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.725.2

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ
ВОДА/АОТ/ИЗОПРОПИЛМИРИСТАТ НА ВЫСВОБОЖДЕНИЕ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. Н. В. Саутина^{а,*}, А. И. Рыбакова^а, Д. С. Блохин^б, В. В. Ключков^б, Ю. Г. Галяметдинов^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*e-mail: n.sautina@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2021 г.

После доработки 19.04.2021 г.

Принята к публикации 20.04.2021 г.

Получены новые биоразлагаемые микроэмульсионные системы вода/бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ)/изопропилмиристат (ИПМ) для доставки лекарственных и физиологически активных веществ. Подобраны оптимальные концентрации компонентов, позволяющие сольюбилизировать наибольшее количество водорастворимых веществ. Исследована диффузия модельных веществ (L-лизина, L-серина, глицина и β-аланина) через мембрану. Выявлено, что в зависимости от концевых функциональных групп аминокислот скорость и характер высвобождения из микроэмульсии значительно отличаются. Методами Н¹ ЯМР, ЯМР самодиффузии, поляризованной люминесценции зондов лаурдана и флуоресцеина и динамического рассеяния света оценено влияние гидрофобности и размера вводимых соединений на взаимодействие с компонентами транспортной системы. Показано, что короткоцепочечные и полярные аминокислоты высвобождаются быстрее, а заряженные – пролонгированно. Сделан вывод, что полученные результаты позволят оценить особенности доставки более сложных аналогов, таких как лекарственные средства и белковые молекулы.

Ключевые слова: микроэмульсии, ЯМР-самодиффузия, высвобождение, доставка веществ, зондовая флуоресцентная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453721110200

В качестве систем направленного транспорта лекарственных и биологически активных веществ микроэмульсии (МЭ) вызывают повышенный интерес, благодаря своей способности к сольюбилизации как гидрофильных, так и гидрофобных веществ [1–11]. Они могут иметь различную структуру (масло-в-воде, вода-в-масле, а также биконтинуальную), что оказывает существенное влияние на релизинг лекарственных средств.

Для обеспечения оптимальной биодоступности вводимого компонента, необходимо иметь информацию о его локализации в МЭ-системе. Для этой цели одним из наиболее подходящих методов является ЯМР-спектроскопия [6, 12]. В работах [13, 14] определили, что при добавлении хлорамфеникола в МЭ, состоящую из изопропилмиристата, Span 20 и Tween 20, а также детергированной воды в качестве водной фазы, изменения в химических сдвигах протонов метиленовых групп вблизи эфирной связи (α-СН₂(~0.2 м.д.)) а также вблизи оксиэтиленовых групп

(СН₂СН₂О)_n (~0.15 м.д.)) были наиболее существенны при добавлении препарата. Был сделан вывод, что молекулы хлорамфеникола, скорее всего, находятся в гидрофильных оболочках капель микроэмульсии, которые состоят из множества оксиэтиленовых групп. Основываясь на тех же заключениях, Nathout с соавт. [15] подтвердили наличие тестостерона внутри маслянистых доменов бинепрерывной микроэмульсии, состоящей из олеиновой кислоты/Твин 20/Транскутол/вода, а также его небольшого количества около межфазной пленки ПАВ.

Информативным методом для исследования структурных свойств обратных микроэмульсий служит флуоресцентная зондовая спектроскопия, так как интенсивность различных вибронных пиков очень сильно зависит от полярности микроокружения зонда [16]. Лаурдан – пространственный зонд для исследования структур бислоев и мембран. Он локализуется на границе вода/масло, при этом хвост лауриновой кислоты прикреплен к области гидрофобного радикала

[17–21]. Другой зонд для исследования взаимодействий – флуоресцеин. Он хорошо растворяется в воде и будет предположительно находиться в водном пуле микроэмульсии [22]. Путем совместного применения данных зондов можно более полно оценить геометрию упаковки молекул ПАВ в водной и масляной фазе МЭ, а также расположение в них введенных молекул.

Аминокислоты – структурные элементы белков и участники межмолекулярных взаимодействий [23]. Кроме того, они входят в состав лекарственных средств. Различия в свойствах аминокислот и их биологические функции связаны с различиями в боковых цепях – фрагментах, соединенных с α -атомом углерода аминокарбоновой группировки, благодаря чему они могут служить моделями при исследовании взаимодействий ПАВ – инкорпорированное вещество в процессе переноса через мембрану.

Цель данной работы – исследование взаимодействия молекул аминокислот, отличающихся функциональными группами с компонентами потенциальной транспортной системы на основе обратной микроэмульсии и влияния этих групп на скорость диффузии через мембрану.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы микроэмульсии состава бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ) (99.9%, “Aldrich”), изопропилмиристант (ИПМ) 98%, “Alfa Aesar”) и бидистиллированная вода, которые были получены по методике [24]. В качестве допируемых соединений использованы аминокислоты: β -аланин, глицин (99% “Reanal”), L-лизин (99% “Aldrich”) и L-серин (99.2% “Диам”). Их характеристики представлены в табл. 1 согласно [25].

Аминокислоту вводили в сухом виде, перемешивали при комнатной температуре, затем обрабатывали ультразвуком до восстановления прозрачности. Оптическую изотропность образцов и отсутствие кристаллизации фиксировали методом поляризационно-оптической микроскопии (Olympus BX51, Tokyo, Japan).

Исследование высвобождения введенных веществ из МЭ проводили методом равновесного диализа с помощью диффузионной ячейки Франца через модельную мембрану – целлофановую пленку по методике [26]. Отбор проб проводили через определенные промежутки времени. В качестве приемной среды использовали раствор Рингера (многокомпонентный физиологический раствор: 8.60 г натрия хлорид, 0.30 г калия хлорид и 0.25 г кальция хлорида гексагидрат (в пересчете на безводный), вспомогательное вещество: вода для инъекций – до 1 л).

Концентрацию высвободившейся аминокислоты C_k (моль/л) в приемной среде оценивали спектрофотометрически на приборе Lambda 35–Perkin-Elmer. Отбирали пробу приемной среды (2 см³) и переносили в спектрофотометрическую кювету, а после измерения сразу возвращали в акцепторную часть ячейки Франца.

Размер частиц МЭ определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе Zetasizer Nano-ZS 90 (Malvern Instruments Ltd., UK) с длиной волны 635 нм и углом рассеяния 90°.

Регистрацию спектров ЯМР ¹H (700 МГц) исследуемых образцов проводили на ЯМР-спектрометре AVANCE III-700 фирмы Bruker. Спектрометр работает в режиме внутренней стабилизации по линии резонанса ²H. При записи спектров ЯМР ¹H использовали 90°-импульсы, задержки между импульсами 2 с; ширина спектра 9.40 м.д.; число накоплений от 10.

Спектры поляризационной флуоресценции лаурдана и флуоресцеина регистрировали на сканирующем спектрофлуориметре Cary Eclipse фирмы Varian с использованием комплекта поляризаторов (Manual Polarizer Accessory 00-100761-00, Varian), помещенного между исследуемым образцом, эмиссионным монохроматором и детектором. Измерения проводили в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см при комнатной температуре. Светофильтры использовали в автоматическом режиме. Длина волны возбуждения лаурдана составляла 340 нм, флуоресцеина 440 нм, параметры щели возбуждения и эмиссии 5 нм.

Таблица 1. Характеристики аминокислот

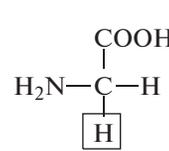
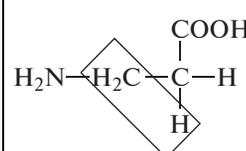
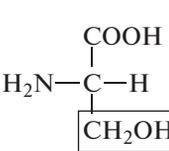
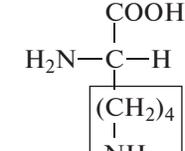
Характеристика	Глицин	β -аланин	L-серин	L-лизин
Структурная формула				
Объем молекулы, Å ³	60.1	88.6	89.0	186.6
Гидрофобность (0 для аргинина)	0.501	0.616	0.359	0.283

Таблица 2. Состав, степень гидратации и размер капель микроэмульсий

№ системы	Состав			W	D , нм
	АОТ, мас. %	ИПМ, мас. %	H_2O , мас. %		
1	20	70	10	12.35	8.7
2	30	60	10	8.23	6.5
3	40	50	10	6.17	4.9
4	50	40	10	4.94	4.2
5	60	30	10	4.11	43.8
6	70	20	10	3.53	220.0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами были получены и охарактеризованы самоорганизующиеся транспортные системы биомедицинского назначения вода/бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия(АОТ)/изопропилмирилат(ИПМ). В табл. 2 представлены их состав, размеры, полученные методом ДРС. Результаты показывают, что образцы 1–4 имеют мономодальное распределение со средним размером капель от 4 до 9 нм. Изотропность образцов подтверждена методом поляризационно-оптической микроскопии.

По значениям коэффициентов самодиффузии (КСД) компонентов системы, полученных методом ЯМР, определен тип микроэмульсии [27–30]. В табл. 3 в качестве примера приведены КСД для образца МЭ № 1. Для исследуемых систем коэффициент самодиффузии чистого растворителя (воды) на два порядка больше, чем для капель воды в микроэмульсии. Следовательно, для всех систем вода будет дисперсной фазой, и структура МЭ – вода-в-масле.

Найдено максимальное количество АК, которое может быть солюбилизировано в системах, отличающихся содержанием АОТ, при сохранении гомогенной фазы при 25°C (рис. 1). Результаты показывают, что наибольшее количество АК

может быть введено в МЭ с содержанием ПАВ 20 мас. % за счет большего размера капель и, соответственно, области водного пула. Установлена практически линейная зависимость гидродинамического размера микроэмульсии с введенной аминокислотой от ее размера (рис. 2). Наибольший диаметр имеет МЭ с лизином, объем которого максимален в линейке исследуемых аминокислот.

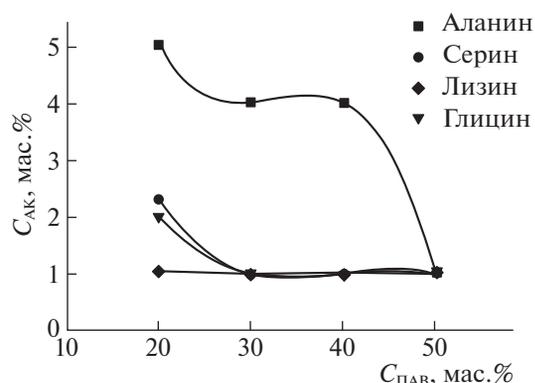
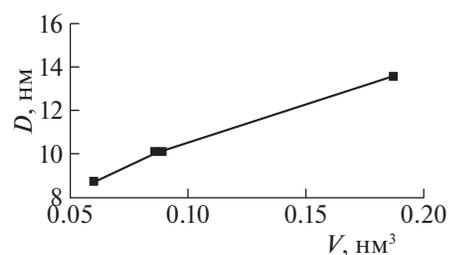
Исследован *in vitro* массоперенос аминокислот из МЭ через модельную мембрану в физиологический раствор Рингера с применением диффузионной ячейки Франца. Концентрация АК составляла 1%. По экспериментальным данным рассчитана концентрация целевого компонента C_k по формуле:

$$C_k = \frac{A_{\max}}{E_{\max}}, \quad (1)$$

где A_{\max} – оптическая плотность раствора аминокислоты при длине волны (λ_{\max}), E_{\max} – молярный коэффициент экстинкции АК в ИПМ.

Вычислено количество вещества, прошедшее через единицу площади поверхности мембраны за время τ (рис. 3) согласно уравнению:

$$Q = \frac{C_k V}{S_0}, \quad (2)$$

**Рис. 1.** Зависимости максимальной концентрации АК в МЭ, от концентрации ПАВ.**Рис. 2.** Зависимость гидродинамического диаметра микроэмульсии с введенной аминокислотой от объема аминокислоты.

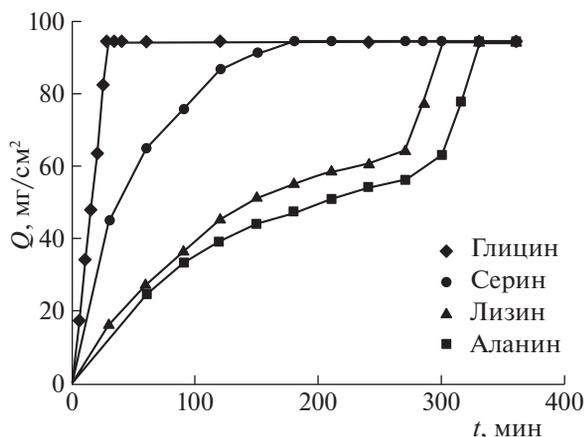


Рис. 3. Кинетика массопереноса аминокислот из микроэмульсии № 1.

V – объем приемной среды, см^3 ; S_0 – площадь, через которую идет диффузия, равная площади отверстия ячейки Франца. Результаты исследования показывают, что скорость высвобождения глицина подчиняется линейному закону, имеет место так называемое “взрывное высвобождение” [31], когда более 50% общего количества высвобождается в первые 30 мин. Для лизина и аланина кривая высвобождения состоит из двух частей. Исходя из полученных результатов мы предполагаем следующий механизм переноса: согласно [32], глицин не связывается с поверхностью раздела и находится в водной фазе микроэмульсии, поэтому он полностью выходит в результате диффузии за короткий срок. Серин – гидрофильная АК, имеет функциональную группу –ОН, что, по-видимому, обуславливает его сравнительно быстрое высвобождение. Остальные аминокислоты имеют больший объем, а в случае аланина – большую гидрофобность. Вследствие этого часть АК находится в ИПМ вблизи границы раздела. Поэтому первоначально происходит медленное высвобождение из внутренней фазы МЭ, а далее высвобождается оставшееся количество из внешней фазы – ИПМ. Следует также отметить, что, несмотря на наибольший показатель гидрофильности, L-лизин высвобождается пролонгировано. Ранее в работах [33–35] было выявлено влияние лизина на структуру жидкокристаллических и микроэмульсионных систем, в том числе на температуру фа-

Таблица 3. Коэффициенты самодиффузии (D , $\text{м}^2/\text{с}$) компонентов в микроэмульсии № 1

Образец	$D_{\text{ИПМ}} \times 10^{10}$	$D_{\text{АОТ}} \times 10^{11}$	$D_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{10}$
МЭ	1.66	0.71	0.31
Растворитель	2.48	–	26.2

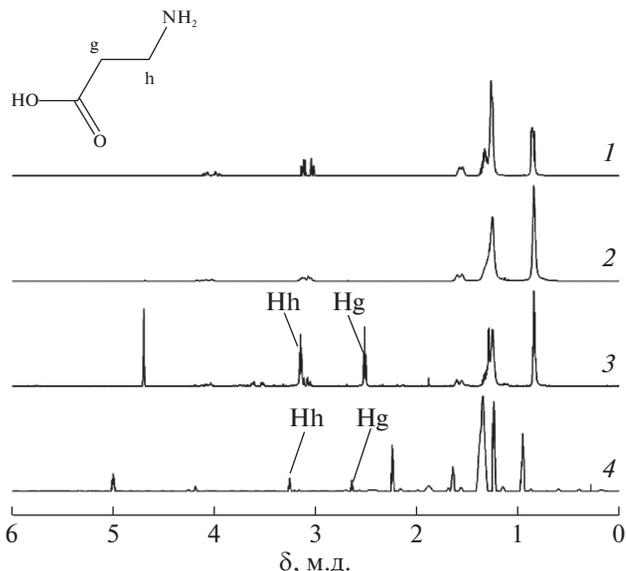


Рис. 4. Спектр ^1H ЯМР водного раствора АОТ 0.012 М (1), водного раствора АОТ 0.0025 М (2), диализата высвобождения МЭ + 5% β -ala 8 ч (3) и МЭ + 5% β -ala (4).

зового перехода. Возможно, обнаруженные эффекты связаны с тем, что эта АК является основной заряженной аминокислотой, имеющей длинную боковую цепь с концевой NH_2 -группой, которая взаимодействует с заряженной группой – SO_3 молекулы АОТ, в результате чего АК перемещается на границу раздела фаз.

Для определения состава диализата был снят ^1H ЯМР-спектр после высвобождения аланина из микроэмульсии, а также спектры водных растворов АОТ с концентрацией до ККМ (0.0025 М) и после ККМ (0.012 М) (рис. 4). Химические сдвиги АК в МЭ и в диализате дают несколько отличающиеся значения. Так, в микроэмульсии группа – CH_2 – COOH определяется при 2.65 м.д., в диализате – 2.56 м.д., группа – CH_2 – NH_2 в МЭ определяется при 3.26 м.д., а после высвобождения – 3.18 м.д. Данные химических сдвигов в водной среде соответствуют значениям для водного раствора β -аланина по базе данных ЯМР (рис. 5). Химические сдвиги функциональных групп АОТ диализата близки к таковым для водных растворов АОТ до ККМ. Это позволяет сделать вывод, что после прохождения через мембрану, молекулы ПАВ не образуют мицеллярных структур в растворе и не взаимодействуют с аминокислотой, которая высвобождается отдельно.

Метод ЯМР-самодиффузии позволяет провести оценку связывания противоионов, определить распределение компонентов системы между фазами. Нами получена зависимость коэффициентов самодиффузии головных групп АОТ от гидрофобности вводимой аминокислоты (рис. 6).

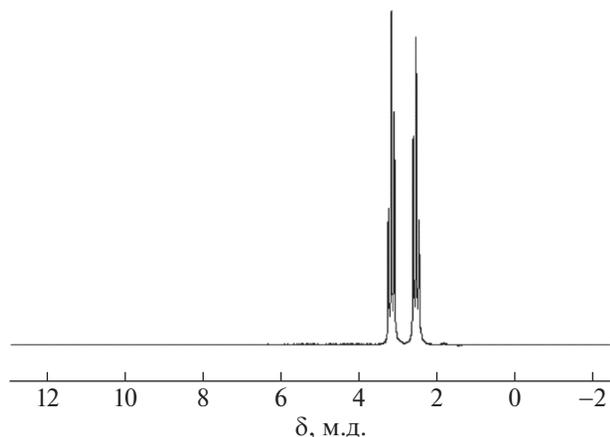


Рис. 5. Спектр ^1H ЯМР водного раствора β -аланина.

С увеличением гидрофобности аминокислоты КСД головных групп АОТ увеличиваются, а КСД воды остается практически постоянным. В случае положительно заряженной АК лизина наблюдается существенное увеличение КСД АОТ, вероятно, вследствие электростатического притяжения заряженных NH_2 -группы лизина и $-\text{SO}_3$ -группы АОТ.

При концентрации АОТ 20 мас. % время релаксации протонов воды изменяется незначительно: T_1 в присутствии глицина составляет 1.16 с, а без аминокислоты — 1.2 с. При этом время релаксации головных групп АОТ существенно увеличивается (рис. 7). Полученные результаты КСД и времени релаксации, согласно [36, 37], свидетельствуют о нахождении аминокислот в водном пуле МЭ вблизи головных групп АОТ.

С увеличением концентрации ПАВ время релаксации протонов головных групп АОТ увеличивается как в присутствии АК, так и без нее. Однако при определенной концентрации (50 мас. %) значение T_1 в присутствии АК уменьшается, возможно, при этой концентрации в МЭ происходят изменения в положении головных групп ПАВ.

Для оценки влияния функциональных групп аминокислоты на внутримолекулярные взаимодействия в МЭ были сняты ^1H ЯМР-спектры МЭ с добавлением и без аминокислот β -аланина и глицина при концентрации 2 и 5 мас. % (рис. 8). На спектрах высокого разрешения (частота 700 МГц) в присутствии АК наблюдаются химические сдвиги протонов метиленовых групп $-\text{CH}_2$ (H_2), находящихся в близости к $-\text{SO}_3$ -группе АОТ в области 3.17–3.21 м.д. в область более высоких частот. В случае более полярной АК глицина смещение спектра выражено заметнее ($\Delta\delta = 0.05$ для глицина и 0.04 для аланина). При увеличении концентрации аланина до 5 мас. % наблюдаются также небольшие сдвиги в области

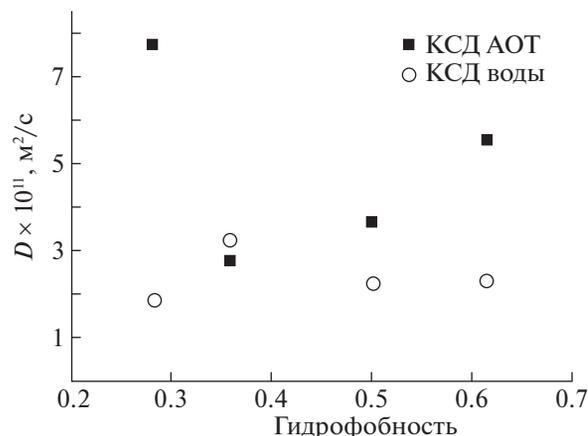


Рис. 6. Зависимость коэффициентов самодиффузии головных групп АОТ от гидрофобности вводимой аминокислоты.

хвостовых (H_5/H_5') групп АОТ (табл. 4). Изменения химических сдвигов небольшие, и мы, ссылаясь на высокую чувствительность прибора, можем только сделать предположение, что аланин находится на границе раздела и вблизи хвостовых групп АОТ [13, 14, 32]. Для более точного определения воспользуемся методом зондовой флуоресцентной спектроскопии.

Следует отметить интересный факт, что ЯМР-сигнал воды в области 4.48 м.д., характерный для МЭ, пропадает в образце с большим содержанием β -аланина (5 мас. %) (рис. 8, спектр 4). Это может быть объяснено активным замещением молекул воды молекулами аминокислоты в ядре мицеллы, что приводит к выходу воды из исследуемой системы.

Изменение микрополярности на границе раздела фаз в результате введения аминокислот может быть зафиксировано методом флуоресцент-

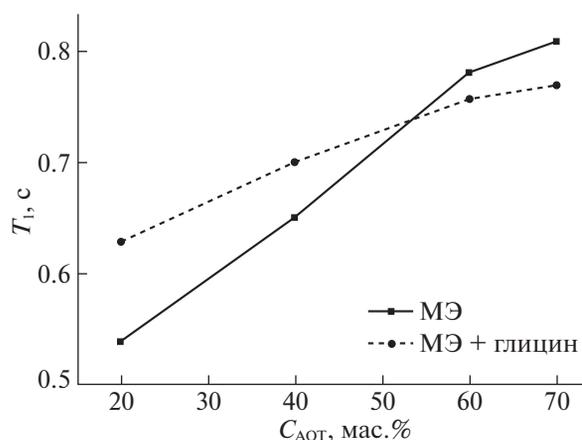


Рис. 7. Зависимости времени релаксации протонов головных групп АОТ от концентрации ПАВ в присутствии глицина (1) и без него (2).

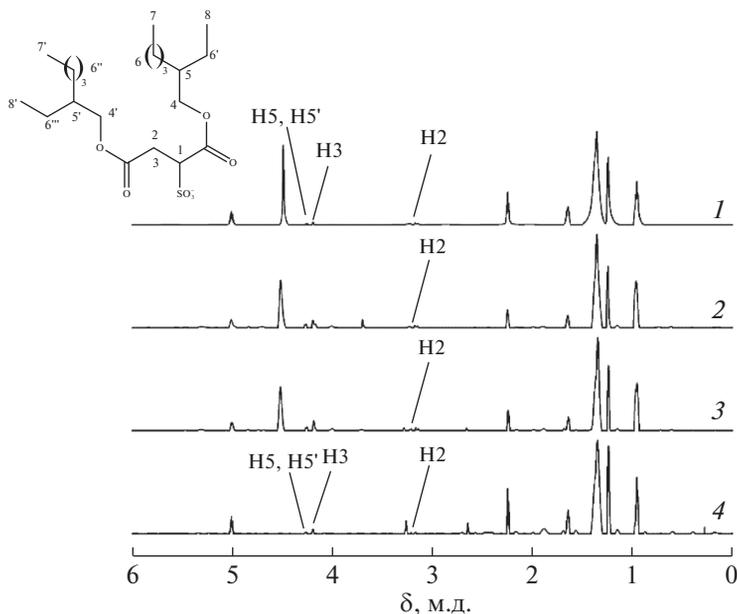


Рис. 8. Спектр ^1H ЯМР МЭ (1), МЭ + 2% глицина (2), МЭ + 2% аланина (3) и МЭ + 5% аланина (4).

ной зондовой спектроскопии с применением двух зондов. Лаурдан будет находиться в хвостовой части молекулы АОТ и на границе раздела, флуоресцеин — в водном пуле микроэмульсии [20]. Нами была измерена величина рН водного раствора аминокислот (6–6.5), при значениях рН 5.5–6.8 флуоресцеин нейтрален.

Установлено влияние пространственного ограничения на спектрально люминесцентные характеристики зондов. Определена анизотропия флуоресценции зондов (r) и параметр порядка (S) по уравнениям:

$$r = \frac{I_{\text{VV}} - GI_{\text{VH}}}{I_{\text{VV}} + 2GI_{\text{VH}}}, \quad (3)$$

где I_{VV} — интенсивность люминесценции при вертикальном положении поляризаторов излучения и поглощения, I_{VH} — интенсивность люминесценции при вертикальном и горизонтальном положениях поляризаторов излучения и поглощения соответственно, G -фактор — отношение чув-

ствительностей детектирующей системы для вертикально и горизонтально поляризованного света,

$$\frac{r}{r_0} = \frac{S}{1 + S - S^2}, \quad (4)$$

где r — анизотропия; r_0 — предельная анизотропия. Согласно литературным данным для лаурдана экспериментально полученное значение $r_0 = 0.26$ [38], для флуоресцеина $r_0 = 0.38$ [22]. Критический угол отклонения зонда рассчитывали по формуле:

$$S = 0.5 \cos \theta_c (1 + \cos \theta_c). \quad (5)$$

Результаты (табл. 5) показывают, что анизотропия лаурдана и флуоресцеина в МЭ выше значений, полученных в водном растворе. Так как движение молекул зонда в обратной мицелле имеет больше ограничений, чем в чистом растворителе, это указывает на то, что оба зонда находятся на границе раздела либо внутри водного пула в обратной мицелле, а не в дисперсионной среде [39]. Из данных табл. 5 следует, что введение всех АК, кроме наиболее гидрофобного аланина, приводит к увеличению анизотропии флуоресцеина и соответственно параметра порядка, при этом уменьшается критический угол. Это указывает на то, что равновесное распределение молекул зонда в присутствии АК в системе становится более ограниченным, что свидетельствует о повышении вязкости гидрофильного слоя мицеллы. Следовательно, АК при данной концентрации находятся в водном пуле МЭ и, по данным ЯМР, вблизи $-\text{SO}_3^-$ -группы АОТ. Анизо-

Таблица 4. ^1H ЯМР параметры молекулы АОТ в системе вода/АОТ/ИПМ

δ , м.д.		Функциональная группа АОТ	
1 (МЭ)	3 (МЭ + 5% АК)		
3.17	3.22	H2	
4.18	4.19	H3	
4.26	4.27	H5, H5'	

Таблица 5. Значения параметров анизотропии лаурдана и флуоресцеина в исследуемых системах

Состав	Лаурдан			Флуоресцеин		
	r	S	θ_c	r	S	θ_c
Растворитель	0.064	0.30	64.9	0.015	0.04	85.6
МЭ	0.104	0.50	51.7	0.140	0.46	54.5
МЭ с аланином	0.066	0.44	55.5	0.066	0.20	72.1
МЭ с глицином	0.081	0.38	59.5	0.184	0.60	45.1
МЭ с серином	0.069	0.33	63.3	0.193	0.62	43.5
МЭ с лизином	0.069	0.32	63.4	0.163	0.54	49.5

тропия флуоресценции лаурдана при добавлении АК напротив, уменьшается. Это может быть следствием как увеличения размера водного пула, так и того, что лаурдан не испытывает притяжения головных групп АОТ, которые связаны с молекулами аминокислот [22].

При добавлении гидрофобного аланина размер МЭ увеличивается, а анизотропия флуоресцеина и микровязкость гидрофильной области мицеллы уменьшаются. Однако при увеличении концентрации аминокислоты аланина до 5% эти параметры становятся больше, чем у исходной микроэмульсии (r возрастает до 0.162). Этим можно объяснить выход воды из системы в результате солюбилизации АК, наблюдаемый ранее по данным ЯМР (рис. 8).

Таким образом, совокупностью методов (ЯМР, флуоресцентной зондовой спектроскопии и ДРС) установлено, что на локализацию модельных соединений в микроэмульсионных транспортных системах оказывает существенное влияние природа функциональной группы, что в свою очередь влияет на скорость и характер высвобождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены микроэмульсионные системы вода/АОТ/ИПМ. Показано, что с увеличением объема вводимой аминокислоты размер микроэмульсии линейно увеличивается. Исследовано высвобождение аминокислот, отличающихся функциональными группами. Установлено, что полярность и заряд аминокислоты влияет на скорость и характер высвобождения из транспортного средства. Комплексом методов оценено расположение аминокислот в обратной микроэмульсии. Выявлено, что имеющие наименьший объем молекулы, а также полярные концевые группы находятся в водном пуле микроэмульсии вблизи головных групп ПАВ, в то время как более гидрофобный аланин локализуется не только в водном пуле микроэмульсии, но частично солюбилизирован в хвостовой части АОТ, благодаря чему может быть растворен в большем количестве. За-

ряженная аминокислота лизин преимущественно перемещается на границе раздела фаз в системе, взаимодействует с заряженными группами АОТ, благодаря чему высвобождается пролонгированно.

Знание особенностей расположения молекул в транспортной микроэмульсионной системе позволит управлять процессами доставки и релинга различных соединений, в том числе лекарственных средств.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00187_А.

В.В. Ключков и Д.С. Блохин признательны за субсидию, выделенную Казанскому федеральному университету по государственному заданию в сфере научной деятельности (№ 0671-2020-0051) на проведение ЯМР-экспериментов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии и наноматериалы” ФГБОУ ВО “КНИТУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma J., Song X., Luo J., Zhao T. et al.* // *Langmuir*. 2019. V. 35. № 42. P. 13636.
2. *Ohadi M., Shahravan A., Dehghannoudeh N. et al.* // *Drug Des. Devel. Ther.* 2020. V. 14. P. 541.
3. *Grande F., Ragno G., Muzzalupo R. et al.* // *Pharmaceutics*. 2020. V. 12. № 5. P. 423.
4. *Okur N.U., Cxag E.S., Sifaka P.I.* // *J. Ocul. Pharmacol. Ther.* 2020. V. 36. № 6. P. 1.
5. *Shaparenko N.O., Beketova D.I., Demidova M.G., Bulavchenko A.I.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. № 5. P. 948.
6. *Rahdar A., Taboada P., Hajinezhad M.R. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 277. P. 624.
7. *Saleem M.A., Nazar M.F., Siddique M.Y., Khan A.M. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 292. P. 111388.
8. *Anil L., Kannan K.* // *J. Pharm. Sci. & Res.* 2018. V. 10. № 1. P. 16.
9. *Kumar A., Kansal S.K., Ibhadon A.O.* // *Chem. Phys. Lipids*. 2018. V. 215. P. 11.

10. Poh Y., Ng S., Ho K. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 273. P. 339.
11. Pajic N.B., Nikolic I., Mitsou E. et al. // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 272. P. 746.
12. Hathout R.M., Woodman T.J. // *JCR.* 2012. V. 161. № 1. P. 62.
13. Lv F.F., Li N., Zheng Q. et al. // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2006. V. 62. № 3. P. 288.
14. Naz T., Nazir S., Rashid M.A. et al. // *Pharm. Chem. J.* 2020. V. 53. № 11. P. 1047.
15. Hathout R.M., Woodman T.J., Mansour S. et al. // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2010. V. 40. P. 188.
16. Piñeiro L., Novo M., Al-Soufi W. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 215. P. 1.
17. Chong P. // *Biochemistry.* 1988. V. 27. P. 399.
18. Chong P. // *High Press Res.* 1990. V. 5. P. 761.
19. Amaro M., Reina F., Hof M. et al. // *J. Phys. D Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 13. P. 134004.
20. Lissi E.A., Abuin E.B., Rubio M.A., Cerón A. // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 1. P. 178.
21. Amiri-Rigi A., Abbasi S. // *Food Chem.* 2016. V. 197. P. 1002.
22. Dutt G.B. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. № 24. P. 7220.
23. Арутюнян Л.Г. // *Коллоидн. журн.* 2008. Т. 70. № 5. С. 715.
24. Dogrul A., Arslan A., Tirnaksiz F. // *J. Microencapsul.* 2014. V. 31. № 5. P. 448.
25. Иванов А.С. // *Биомедицинская химия.* 2011. Т. 57. № 1. С. 31.
26. Salamanca C., Barrera-Ocampo A., Lasso J., Camacho N. et al. // *Pharmaceutics.* 2018. V. 10. № 3. P. 148.
27. Lindman B., Oisson U. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 3. P. 344.
28. Liu H., Wang Y., Lang Y. et al. // *J. Pharm. Sci.* 2009. V. 98. № 3. P. 1167.
29. Fanun M. // *J. Mol. Liq.* 2007. V. 133. № 1–3. P. 22.
30. Fanun M. // *J. Mol. Liq.* 2007. V. 135. № 1–3. P. 5.
31. Cojocar V., Ranetti A.E., Hinescu L.G. et al. // *Farmacia.* 2015. V. 63. № 5. P. 656.
32. Mehta S.K., Kaur G., Bhasin K.K. // *Pharm. Res.* 2008. V. 25. № 1. P. 227.
33. Sautina N.V., Galyametdinov Y.G. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. № 5. P. 860.
34. Sautina N.V., Rybakova A.I., Galyametdinov Y.G. // *Liq. Cryst. and Their Appl.* 2019. V. 19. № 1. P. 26.
35. Sautina N.V., Rybakova A.I., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Y.G. // *Liq. Cryst. and their Appl.* 2020. V. 20. № 2. P. 91.
36. Kreilgaard M., Pedersen E.J., Jaroszewski J.W. // *JCR.* 2000. V. 69. P. 421.
37. Binks D.A., Spencer N., Wilkie J., Britton M.M. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 12558.
38. Harris F.M., Best K.B., Bell J.D. // *BBA.* 2002. V. 1565. № 1. P. 123.
39. Volkova O.I., Kuleshova A.A., Korvatovskii B.N., Salletsky A.M. // *Optics and Spectroscopy.* 2020. V. 128. № 12. P. 1975.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК: 547.556.3+535.343+541.14

МЕХАНИЗМ ИЗОМЕРИЗАЦИИ *транс*-АЗОБЕНЗОЛА. РОЛЬ
РИДБЕРГОВСКОЙ $3s$ -ОРБИТАЛИ АЗОГРУППЫ И КАТИОНОВ
ФЕНИЛАМИНИЛЬНОГО ТИПА

© 2021 г. Ю. А. Михеев^{а,*}

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

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

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Проведен анализ данных по $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации азобензола (t -АВ) с учетом того, что ридберговская $3s$ -орбиталь (R_{3s}) азогруппы индуцирует дополнительно к его электронейтральному таутомеру (Z) образование электронно (e -) поляризованных таутомеров (Z^+). Таутомеры Z^+ обладают хромогенным центром в виде катиона фениламинильного типа (PhAT) с Vis-полосой возбуждения при $\lambda_m = 445\text{--}450$ нм. Установлено, что изомеризация t -АВ под действием Vis-света и UV-излучения реализуется через фотовозбужденный поляризованный e -таутомер Z^{+*} , претерпевающий адиабатические изменения своих e -конфигураций под влиянием R_{3s} -орбитали. При этом состояние Z^{+*} (с одним катионом PhAT) переходит в состояние Z^{++*} (с двумя катионами PhAT), участвующее в конкурентных превращениях: изомеризации в c -АВ и возврата к Z^{+*} , релаксирующего в Z^+ . Показано, что в отсутствие стерических препятствий, блокирующих ротацию вокруг связи N–N, возможен ротационный путь изомеризации. При наличии таких препятствий изомеризация идет путем адиабатического перемещения ph -колец в интермедиате Z^{++*} сначала в его прямолинейную конформацию, а затем навстречу друг другу через стадию промежуточно образующегося e -поляризованного возбужденного состояния c -АВ*, обладающего дополнительной к σ -связи азогруппы трех-электронной связью между соседними sp^2 -орбиталями.

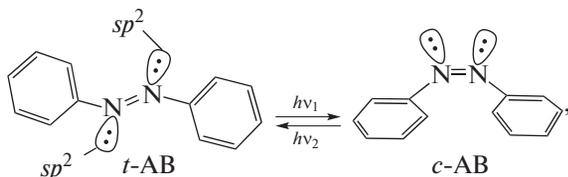
Ключевые слова: t -изомер азобензола, ридберговская $3s$ -орбиталь азогруппы, природа Vis-полосы, катионы фениламинильного типа, механизм $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации

DOI: 10.31857/S0044453721110157

Азобензол (АВ) в своей молекулярной форме существует в виде *транс* (t -) и *цис* (c -) изомеров, из которых термодинамически устойчивый t -АВ служит основой для промышленного производства красителей с разнообразной цветовой гаммой [1, 2]. Сам t -АВ обладает слабой оранжевой окраской и не соответствует технологическим красителям, однако он и его производные обратимо изомеризуются в c -продукты под действием UV- и Vis-излучения, претерпевая значительные изменения в молекулярных размерах и спектрах e -возбуждения. Поэтому t -АВ и его производные рассматриваются как перспективные соединения для разработки устройств с оптической памятью, молекулярных переключателей, молекулярных моторов, искусственных мускулов и других оптомеханических устройств, конвертирующих энергию света в макроскопическое движение (соответствующую библиографию см. в [3–6]).

Спектроскопическое изучение фотоизомеризации АВ началось с учетом результатов рентгенографического исследования структуры t -АВ (c -АВ) [7, 8] и $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации стильбена, принятого в качестве референтного соединения. Согласно [7], у практически плоских молекул t -АВ двойная N=N-связь имеет обычную длину 1.23 Å, но C–N-связи между фенильными кольцами и азогруппой сжаты до 1.41 Å вместо обычной величины 1.47 Å. Факт сжатия C–N-связей объяснили присутствием в t -АВ хиноидных e -таутомеров, с которыми соотнесли оранжевый цвет t -АВ [2]. Развитие квантовой химии ароматических соединений [9–11] дало начало теоретическому исследованию фотоизомеризации АВ и его производных в работах [12, 13], в которых Vis-полосы, ответственные за оранжевый цвет изомеров АВ, приписали $S_0 \rightarrow S_1$ -переходам электронов с sp^2 -несвязывающих (n) орбиталей атомов азота на нижние незанятые и делокализованные по моле-

кулам π^* -орбитали (переход $n \rightarrow \pi^*$). В соответствии с этим, схема $t \leftrightarrow c$ -фотоизомеризации получила вид:



а отмеченные в ней на атомах азота sp^2 -орбитали с неподеленными парами электронов стали важными деталями для спектроскопии и фотохимии азобензола (и его производных [1–6, 14, 15]). Между тем, остались непонятными [12] причины характерных для изомеров АВ спектроскопических отличий. Так, ближняя UV-полоса c -АВ ($\nu_m = 35640 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_m = 280 \text{ нм}$, $\epsilon_m = 5260 \text{ л}/(\text{моль см})$, раствор в осушенном этаноле) смещена гипсохромно на $\approx 4400 \text{ см}^{-1}$ от ближней UV-полосы t -АВ ($\nu_m = 31290 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_m = 319 \text{ нм}$, $\epsilon_m = 21300 \text{ л}/(\text{моль см})$) и имеет более низкую интенсивность. Vis-полоса c -АВ ($\lambda_m = 433 \text{ нм}$,) тоже слабо смещена в коротковолновую сторону (на $\approx 540 \text{ см}^{-1}$) относительно Vis-полосы t -АВ ($\lambda_m \approx 443.0 \text{ нм}$), а ее интенсивность ($\epsilon_m = 1518 \text{ л}/(\text{моль см})$) в ~ 3 раза больше интенсивности Vis-полосы t -АВ ($\epsilon_m = 510 \text{ л}/(\text{моль см})$). В [12] предположено, что увеличение интенсивности Vis-полосы у c -АВ может быть связано с отталкиванием близко расположенных фенильных колец и, как следствие, со смещением их электронной плотности на связь $\text{N}=\text{N}$, ведущим к росту интенсивности $n \rightarrow \pi^*$ -полосы.

Между тем, согласно [16], для связей $\text{N}=\text{N}$ обоих изомеров АВ характерен электронный дефицит. И, несмотря на то, что отнесение Vis-полос t -АВ и c -АВ к $n \rightarrow \pi^*$ -переходам [12] стало основой всех экспериментальных и теоретических исследований АВ и его производных [1–6, 14, 15], недавно установлено [16, 17], что $n \rightarrow \pi^*$ -переходы у азобензола и красителей на его основе находятся в UV-области 300–320 нм, тогда как их Vis-полосы при 440 нм принадлежат хромогенным центрам со строением катионов фениламинильного типа (PhAT). Было также показано, что катионы PhAT являются ключевыми хромогенами всех производных АВ [18]. В работе [18] обобщены результаты исследований структурно-спектроскопических свойств простых аминокрасителей, служивших 100 лет в качестве модельных соединений в науке о природе цветности органических соединений.

Можно считать, что с работы [18] наступил этап реновации трактовки свойств аминокрасителей, коснувшийся, в частности, фотохимии соединений азобензола [19–23]. Необходимость такой реновации вызвана пониманием важных свойств азогруппы, выступающей в

качестве локального (не сопряженного с ph -кольцами) хромофора и ее ридберговской $3s$ -орбитали (R_{3s}). Орбиталь R_{3s} азогруппы обеспечивает генерацию катионов PhAT, предопределяя характер их функционирования и особенности спектроскопических и физико-химических свойств t -АВ (и его замещенных производных), а также возможность образования ридберговских межмономерных связей ($R_{3s}-R_{3s}$), стабилизирующих такие супермолекулы, как ридимеры [16–23].

В настоящей работе показано, что учет роли R_{3s} в генерации катионов PhAT позволяет использовать экспериментальные литературные данные, необходимые и достаточные для качественного нового понимания механизма $t \rightarrow c$ -изомеризации АВ.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ФОРМУЛЫ СТРОЕНИЯ ИЗОМЕРОВ АВ

R_{3s} орбиталь и катионы PhAT в e -таутомерах t -АВ

В [16] установлено, что Vis-полоса t -АВ не соответствует $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, обладающему характерным сильным гипсохромным смещением в полярных средах и комплексах с водородными связями, исчезающему в кислых средах [9, 11, 24]. Например, $n \rightarrow \pi^*$ -полоса пиридазина (ароматический шестичленный цикл с группой $\text{N}=\text{N}$), наблюдаемая при 29450 см^{-1} (раствор в гексане), смещается гипсохромно на 4000 см^{-1} в воде и на 2550 см^{-1} в этаноле вследствие образования водородных связей между растворителем и группой $\text{N}=\text{N}$, а $n \rightarrow \pi^*$ -полоса несвязанных молекул исчезает [11, 25]. В то же время, согласно ИК-спектроскопии, азогруппы t -АВ не образуют водородных связей с этанолом [11], и в безводном этаноле диэлектрическая константа $\epsilon_d = 24.3$) Vis-полоса t -АВ имеет $\lambda_m \approx 443.0 \text{ нм}$ и $\epsilon_m = 510 \text{ л}/(\text{моль см})$ [12]. В безводном гептане (диэлектрическая константа $\epsilon_d = 1.9$) $\lambda_m = 440 \text{ нм}$ и $\epsilon_m \approx 430 \text{ л}/(\text{моль см})$, а насыщение гептана водой увеличивает ϵ_m до $570 \pm 30 \text{ л}/(\text{моль см})$ [16]. Интенсивность Vis-полосы еще выше у t -АВ в смеси “этанол (15%) : вода (85%)”: $\epsilon_m = 760 \text{ л}/(\text{моль см})$ ($\lambda_m = 420 \text{ нм}$) [15], а в 12%-ном водном этаноле $\epsilon_m = 900 \text{ л}/(\text{моль см})$ [16]. Молекулы t -АВ не протонируются в 15%-ном водном этаноле вплоть до концентрации серной кислоты 2.7 моль/л (из-за слабой основности t -АВ [16]). В таких условиях положение Vis-полосы остается при $\lambda_m = 416 \text{ нм}$, как в чистой воде, но получает значительно более высокий коэффициент $\epsilon_m = 1700 \text{ л}/(\text{моль см})$. Все это находится в противоречии с традиционным отнесением Vis-полосы t -АВ к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу.

Характерно, что Vis-полоса непротонированного t -АВ в водно-сернокислом растворе при $[\text{H}_2$

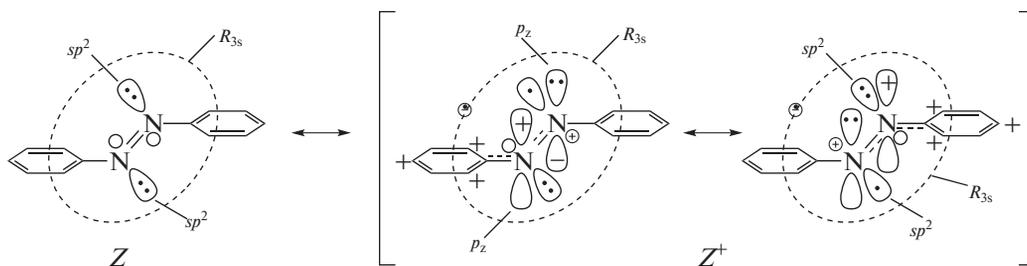
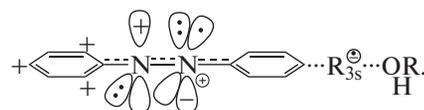


Схема 1

$SO_4] \leq 2.8$ моль/л полностью совпадает с Vis-полосой протонированного азобензола $t\text{-ABH}^+$, принадлежащей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в катионах PhAT, и растущей при увеличении $[H_2SO_4] > 2.8$ моль/л [16, 26]. Это позволило сделать заключение [16], что молекулы $t\text{-AB}$ существуют в состоянии квантово-волновой e -таутомеризации и что основная их доля соответствует нейтральной форме (Z), тогда как малая доля соответствует e -таутомерам с такими же катионами PhAT, как у ABH^+ [26]. e -Таутомеры $t\text{-AB}$ образуются вследствие обратимого промотирования электрона с несвязывающей sp^2 -орбитали одного из азотов азогруппы на ее несвязывающую ридберговскую $3s$ -орбиталь (R_{3s}). В этом случае азогруппа служит квантово-волновым посредником, обеспечивающим перекрывание своих sp^2 - и R_{3s} -орбиталей и промотирование одного из sp^2 -электронов на R_{3s} . Орбиталь R_{3s} , акцептируя с некоторой вероятностью sp^2 -электрон того или иного атома азота, генерирует в группе $N=N$ обратимые электронные e -переходы $(\bullet:sp^2) + R_{3s}^o \leftrightarrow (\bullet sp^2)^+ + R_{3s}^+$, как показано на схеме 1:

Здесь Z – преобладающая по содержанию структура $phN=Nph$ с вакантной R_{3s} -орбиталью, Z^+ – структуры с электроном на R_{3s} -орбитали в состоянии обратимого e -обмена: $(^+)ph\text{---}(^+)N\text{---}N\text{---}ph)R_{3s}^{(-)} \leftrightarrow (ph\text{---}N\text{---}N\text{---}ph)(^+)R_{3s}^{(-)}$. Этот обмен усиливает сопряжение фенильных колец и атомов азота, увеличивая прочность $C\text{---}N$ -связей и раскрывая причину установленного в [7] сжатия $C\text{---}N$ -связей в $t\text{-AB}$, а также усиления термической и фотохимической устойчивости $t\text{-AB}$ к распаду на свободные радикалы по сравнению с азоалканами. При этом осцилляция положительного заряда на группе $\text{---}NN\text{---}$ объясняет ее слабую основность. В водной среде равенство концентраций $[t\text{-ABH}^+] = [t\text{-AB}]$ наступает при относительно высокой концентрации $[H_2SO_4] = 5.5$ моль/л [26], так как заряд группы $N=N$ достаточно сильно отталкивает катионы H_3O^+ , а отрицательное облако $3s$ -орбитали служит барьером для подступа H_3O^+ к азогруппе за счет кулоновского притяжения.

Согласно схеме 1, sp^2 -орбиталь, отдавая электрон на R_{3s} -орбиталь, переводит свой атом N в катион N^+ , который поляризует π -связь азогруппы, локализуя оба ее π -электрона на своей p_z -орбитали. При этом другая половина $t\text{-AB}$ становится катионом PhAT (ph^+N^+), в котором заряд делокализуется в *ortho*- и *para*-положениях кольца, как в бензильных и фениламинильных катионах [16, 26]. Последние имеют не только связывающие и разрыхляющие молекулярные π -орбитали (МО), но и вакантные несвязывающие МО (НСМО) с нулевой энергией. В них электроны переходят с высших занятых π -орбиталей (ВЗМО) на НСМО под действием света в VIS-полосе ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переход) при 445 нм [16, 26]. В результате $t\text{-AB}$ получает оранжевый цвет. Именно фотовозбуждение катиона ph^+N^+ (схема 1) объясняет тот установленный в [27] факт, что переходный момент Vis-полосы расположен в плоскости молекулы $t\text{-AB}$ и направлен примерно вдоль ее длинной оси [16, 22, 23], но не перпендикулярно, как должно быть при реальном $n \rightarrow \pi^*$ -переходе. Учитывая, что цветность $t\text{-AB}$ связана с индуцированным R_{3s} -орбиталью катионом PhAT, отмеченный выше рост интенсивности VIS-полосы в спирте (и его смесях с водой), можно соотнести с образованием комплекса (ридикса) с участием электронов R_{3s} -орбитали и кислорода спирта (воды):



Обычно оранжевую окраску молекул $t\text{-AB}$ приписывают $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в $t\text{-AB}$, постулируя π -сопряжение фенильных колец через посредство азогруппы с участием семи π -связей. Однако в [27] показано, что такое сопряжение не имеет места и что группа $N=N$ в $t\text{-AB}$ является локальным хромофором, без π -сопряжения с фенильными кольцами [27], а радикалы “ph” в молекуле $t\text{-AB}$ представляют собой квантово-волновые резонаторы с вырожденными π^* -уровнями. Возбуждение такого единичного резонатора происходит в UV-полосе при 40000 см^{-1} (250 нм). Но их бинарная связь в $t\text{-AB}$ снимает вырождение, расщепляя

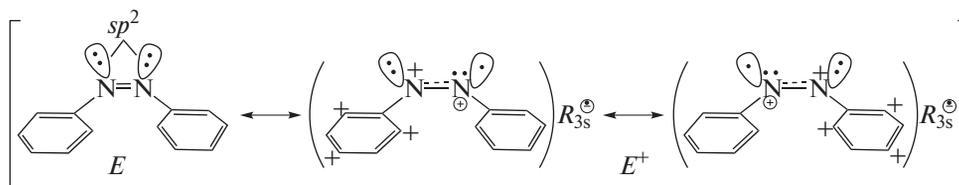


Схема 2

их π^* -уровни (на $\pm 8500 \text{ см}^{-1}$) и обеспечивая резонансную делокализацию энергии фотовозбуждения между рн-резонаторами [27]. При этом возбуждение какого-либо из бинарных рн-резонаторов переводит его π -электрон на нижний из расщепленных π^* -уровней, и возникает отсутствующая у алкилбензолов, но характерная для Z (схема 1) полоса $S_0 \rightarrow S_1$ с $\nu_m \approx 31\,500 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_m \approx 320 \text{ нм}$.

R_{3s} -орбиталь и катионы PhAT в e -таутомерах c -AB

R_{3s} -Орбиталь в c -AB генерирует, как и в t -AB (схема 2), обратимые e -переходы ($(\bullet sp^2) + R_{3s}^0 \leftrightarrow (\bullet sp^2)^+ + R_{3s}^+$) и e -обмен между нейтральным (E) и поляризованным (E^+) таутомером:

sp^2 -Орбитали в E (схема 2) образуют локальные молекулярные орбитали (mo): связывающую (mo_s) и разрыхляющую (mo_a) [16], как в пиридазине [25] (схема 3):

Наличие e -пар на (mo_s)^{••} и (mo_a)^{••} не дает энергетической выгоды для молекулы c -AB. Но то, что энергия (mo_a)^{••} выше энергии sp^2 -орбиталей в t -AB,

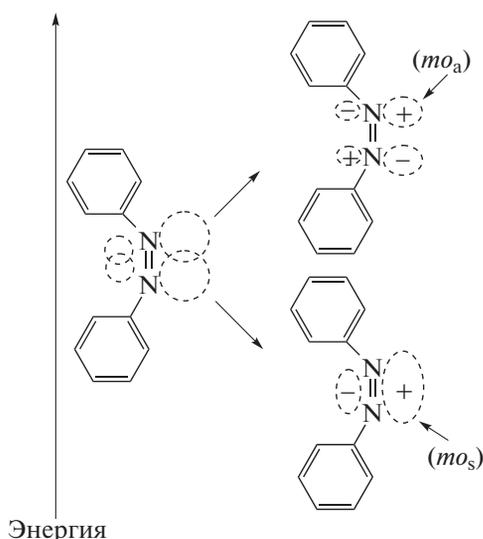


Схема 3

увеличивает вероятность e -перехода на R_{3s} -орбиталь и, соответственно, долю катиона PhAT в молекуле c -AB. Этим можно объяснить отмеченное выше усиление интенсивности Vis-полосы при ее заметном гипсохромном смещении благодаря усилению кулоновского взаимодействия между e -зарядом R_{3s} -орбитали и катионом PhAT (это затрудняет фотоперенос электрона в плоскости катиона PhAT). Важно также, что уход одного электрона по схеме: “(mo_a)^{••} + $R_{3s} \rightarrow (mo_a)^{•+} + R_{3s}^+$ ” вызывает появление трехэлектронной связи в азогруппе [28, с. 173] (дополнительной к σ -связи N-N) и, соответственно, стабилизирует c -AB. Кроме того, увеличение e -плотности на орбитали R_{3s}^+ должно повысить вероятность стабилизации ридиплексов между c -AB и молекулами среды, повышая интенсивность Vis-полосы. Действительно, у c -AB в безводном этаноле ($\lambda_m = 433 \text{ нм}$) $\epsilon_m = 1518 \text{ л/(моль см)}$ [12], а в 95%-ном этаноле с примесью воды $\epsilon_m = 2000 \text{ л/(моль см)}$ ($\lambda_m = 440 \text{ нм}$) [29].

В изомере E (схема 2) фенильные кольца не образуют бинарно связанных (по Симпсону) резонаторов. Характеристики его ближней UV-полосы ($\lambda_m = 280 \text{ нм}$, $\epsilon_m = 5260 \text{ л/(моль см)}$) [12]) значительно отличаются от характеристик изомера Z ($\lambda_m = 319 \text{ нм}$, $\epsilon_m = 21300 \text{ л/(моль см)}$) [12]. При этом полоса изомера E с $\lambda_m = 280 \text{ нм}$ практически повторяет положение ближней UV-полосы анилина: у анилина в водной среде $\lambda_m = 280 \text{ нм}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 1430 \text{ л/(моль см)}$) [30, с. 210], в изооктане $\lambda_m = 287 \text{ нм}$ [30, с. 403]. Это объясняется частичным смещением несвязанной e -пары азота аминогруппы в фенильное кольцо, а возникающий на NH_2 -группе положительный заряд делает анилин более слабым основанием, чем аммиак [28, с. 281; 31, с. 85, 100]. Возможно, что в изомере E (схема 2) несвязанная e -пара орбитали (mo_a)^{••} тоже частично смещена в фенильное кольцо с появлением полосы с $\lambda_m = 280 \text{ нм}$.

МЕХАНИЗМ $t \rightarrow c$ -ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ

Применение компьютерной вычислительной техники до сих пор не изменило идейной установки работ [12, 13]: все компьютерные програм-

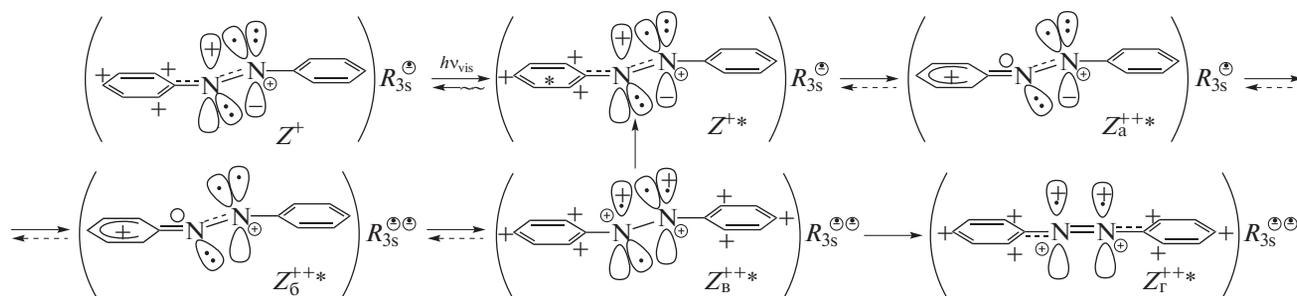


Схема 4

мы нацелены на моделирование свойств исключительно изомеров Z и E , без учета их e -таутомеров и R_{3s} -орбитали в роли диспетчера e -таутомеризации. При этом теоретическое моделирование $t \rightarrow c$ -изомеризации долго шло в рамках дискуссии, возникшей в связи с идеей инверсионного пути фотоизомеризации $Z \rightarrow E$, предложенной в [32–35]. Считалось, что инверсионная изомеризация Z возбуждается Vis-излучением и идет в состоянии S_1 с перемещением фенильного кольца при одном из атомов N в плоскости угла $N=N-C$ молекулы Z , тогда как UV-возбуждение (при $\lambda_m \approx 320$ нм) переводит Z в состояние S_2 , в котором изомеризация идет путем ротации вокруг связи $N-N$. Эти пути изомеризации сначала получили подтверждение в ранней работе [36] с применением упрощенного “ab initio” подхода и в [37] с более продвинутой расчетной программой. Между тем, большое число более поздних теоретических работ свидетельствуют против $t \rightarrow c$ -инверсии АВ в пользу моделей с движением возбужденных транзитных состояний по потенциальной поверхности мнимого $n, \pi^*(S_1)$ -уровня и ротации в зоне пересечения поверхностей S_1 и S_0 . Согласно поздним теоретическим моделям, фенильные кольца должны двигаться вслед за мелкомасштабными поворотами групп $-N=N-$ по типу педального вращения [3–6], возникающего из-за передачи колебательной энергии химических связей на центральное звено $C=N=N-C$ молекулы. Педальный механизм $Z \leftrightarrow E$ -фотоизомеризации АВ можно рассматривать как продолжение многолетней дискуссии. Между тем, с учетом функционирования R_{3s} -орбитали азогруппы в роли диспетчера e -поляризации изомеров АВ [16–23], необходимо включить в моделирование изомеризации не только формы Z и E , но и их e -поляризованные таутомеры.

Фотоизомеризация t -АВ в неполярной среде

С помощью фемтосекундной транзитной абсорбционной спектроскопии установлено [38, 39], что при возбуждении t -АВ в n -гексане импульсами излучения с $\lambda_{ex} = 390$ и 420 нм возника-

ют транзитные Vis-сигналы при 360–420 нм (сильный) и 500–700 нм (более слабый). Затухание того и другого сигнала во времени соответствует суммам двух экспоненциальных кривых с временами жизни $\tau_1 \approx 0.6$ и $\tau_2 \approx 2.5$ пс при соотношении их амплитуд $\approx 3 : 1$. Положение максимумов транзитных полос установили путем импульсного возбуждения с использованием $\lambda_{ex} = 445$ нм: у сильной полосы $\lambda_{max} \approx 400$ нм, у более слабой $\lambda_m \approx 550$ нм (время жизни обеих полос $\tau = 2.3 \pm 0.5$ пс). Импульсы с $\lambda_{ex} = 445$ нм возбуждали именно катион PhAT ($\lambda_m = 445$ нм), но при этом не было обнаружено транзитной полосы ($S_1 \rightarrow S_2$) самого возбужденного катиона PhAT. Полоса возбужденного катиона PhAT тоже имеет $\lambda_m = 445$ нм из-за расположения НСМО (S_1) посередине между ВЗМО (S_0) и нижней разрыхляющей МО (S_2) [30, с. 127; 37, с. 212, 339]. Ее отсутствие в [38, 39] означает, что первично возбужденный катион PhAT очень быстро переходит в франк-кондоновское (FC) состояние с $\lambda_m \approx 400$ нм, в соответствии со схемой 4:

Здесь Z^{++*} – молекула t -АВ с возбужденным катионом PhAT (S_1), получившим электрон на НСМО. Этот электрон быстро переходит на пустую p_z -орбиталь смежного атома N, а возникшая на этом N орбиталь p_z^1 взаимодействует с появившейся p_z^1 -орбиталью атома C возбужденного ph-кольца, образуя Z_a^{++*} с двойной связью $C=N$. На образование $C=N$ -связи ph-кольцо отдает из своего e -секстета два π -электрона и преобразуется в катион типа бензония, имеющего $\lambda_m \approx 400$ нм [40]. Далее один из p_z^2 -электронов интермедиата Z_a^{++*} переходит на R_{3s}^* -орбиталь, создавая Z_6^{++*} с R_{3s}^{**} -орбиталью. Затем R_{3s}^{**} в Z_6^{++*} отдает электрон на нейтрализацию бензония, при этом в кольце восстанавливается поляризованный e -секстет и освобождается p_z -электрон на соседнем N, но возникающая орбиталь R_{3s}^* вновь захватывает электрон с sp^2 -орбитали того же N, возвращаясь к

R_{3s}^{**} с образованием Z_B^{+++} . Одиночные электроны на sp^2 -орбиталях в Z_B^{+++} создают на атомах N некомпенсированные заряды, поляризующие π -связь N=N с образованием бинарных катионов PhAT. Этим катионам (резонаторам по Симпсону) принадлежит транзитный Vis-сигнал в области 500–700 нм ($\lambda_m \approx 550$ нм) [16, 20, 26].

Заряды на азотах в Z_B^{+++} (схема 4) и катионах PhAT вызывают сильное отталкивание заряженных половинок молекулы t -AB друг от друга, способствуя удлинению связи N–N и облегчая плоскостные и торсионные колебания. Это приводит к нескольким направлениям релаксации энергии возбуждения. В одном из них молекулы Z_B^{+++} переходят из FC-состояния в состояние Z_Γ^{+++} . При этом тригональная sp^2 -гибридизация орбиталей атомов N изменяется на диагональную (sp -) гибридизацию [31, с. 231, с. 249] (о последствиях такого изменения см. ниже).

Другое направление релаксации обусловлено тем, что интермедиат Z_B^{+++} (схема 4) является не только точкой поворота для FC-осцилляций e -конфигураций в сторону Z^{+*} , но обладает еще и практически одиночной N–N-связью, способствующей более или менее интенсивным торсионным колебаниям. Об этом свидетельствуют кинетические (time resolved) данные по фемтосекундной флуоресценции t -AB (раствор в n -гексане), возбуждаемой светом в Vis-полосе катиона PhAT с заданной параллельной и перпендикулярной поляризацией эмиссионного излучения [41]. Сама флуоресценция имеет очень низкий квантовый выход и затухает биэкспоненциально с временами жизни $\tau_1 = 0.12$ – 0.33 пс и $\tau_2 = 0.6$ – 2.0 пс. Флуоресценция с τ_1 идет из FC-состояния, при сохранении исходной анизотропии поляризации, однако более медленная (с $\tau_2 = 0.6$ – 2.0 пс) сопровождается исчезновением этой анизотропии тоже с $\tau_2 = 0.6$ – 2.0 пс из-за торсионных колебаний. Это, в соответствии с [41], однозначно доказывает наличие ротационной изомеризации в невязком растворителе, связанной с торсионными вибрациями. Последние, согласно схеме 4, обусловлены переходом электрона в Z_B^{+++} с R_{3s}^{**} -орбитали на sp^2 -орбиталь одного из заряженных атомов N. В результате появляется путь $Z_B^{+++} \rightarrow Z^{+*} \leftrightarrow Z_A^{+++}$ (отмечен вертикальной стрелкой в схеме 4) с обратимым образованием катиона бензония (и двойной C=N-связи). У Z_A^{+++} нет основного состояния, потому релаксация его энергии возбуждения осуществляется через интермедиат Z^{+*} . Флуоресценция Z^{+*} (при наличии зеркальной симметрии между флуорес-

центной полосой и полосой Vis-поглощения t -AB [41, 42]) имеет крайне низкую эффективность вследствие высокой эффективности внутренней конверсии энергии в колебательно возбужденное основное состояние ($S_1 \sim \rightarrow S_0$) [41, 42]. Из этого следует, что принадлежащий состоянию Z^{+*} катион PhAT является не только центром возбуждения t -AB в Vis-полосе, но и центром стока энергии возбуждения.

Согласно изложенному выше, установленное в [38, 39] быстрое затухание Vis-полосы при 400 нм ($\tau_1 \approx 0.6$) соответствует релаксации энергии возбуждения бензоидного интермедиата Z_A^{+++} из FC-состояния через интермедиат Z^{+*} (штриховые стрелки в схеме 4). Затухание той же полосы при 400 нм с $\tau_2 \approx 2.5$ пс [38, 39] следует отнести к торсионным колебаниями Z_B^{+++} , вызывающим движение по пути $Z_B^{+++} \rightarrow Z^{+*} \leftrightarrow Z_A^{+++}$ (с вертикальной стрелкой в схеме 4). И при достаточно активных торсионных колебаниях на этом пути реализуется изомеризация с ротацией вокруг связи N–N. Следует отметить, что, согласно [39], образование Z^{+*} под действием импульсов с $\lambda_{ex} = 503$ нм (в области 0–0-перехода в катионе PhAT) создает только транзитный сигнал с $\lambda_m = 400$ нм без сопутствующего сигнала с $\lambda_m \approx 550$ нм. По-видимому, получаемая при этом энергия недостаточна для перевода атомов N из sp^2 - в sp -гибридизацию в интермедиате Z_B^{+++} (схема 4). Но при достаточно высокой энергии возбуждения реализуются акты $Z_B^{+++} \rightarrow Z_\Gamma^{+++}$ (схема 4), открывающие путь $t \rightarrow c$ -изомеризации, который становится главным для производных t -AB с механически заблокированной ротацией.

Механизм $t \rightarrow c$ -изомеризации при блокировке ротационного пути

Примеры блокировки ротационной изомеризации [33, 34, 43] представлены на схеме 5:

В схеме 5 соединение t -A – производное t -AB с химически привитым “капканом” (capped by a crown ether t -AB), Б – азобензофан из двух молекул t -AB, соединенных химическими мостиками. Согласно [33, 34, 43], оба способа блокировки не препятствуют фотоизомеризации азобензольных сегментов. Например, квантовый выход изомеризации Б ($t, t \rightarrow c, t$) при возбуждении в мнимое n, π^* -состояние (0.24) практически соответствует таковому (0.23) при $t \rightarrow c$ -изомеризации t -AB [33]. Это можно связать с тем, что в структуре Б энергия фотовозбуждения перенаправляется с пути $Z_B^{+++} \rightarrow Z^{+*} \leftrightarrow Z_A^{+++}$ (схема 4) на путь

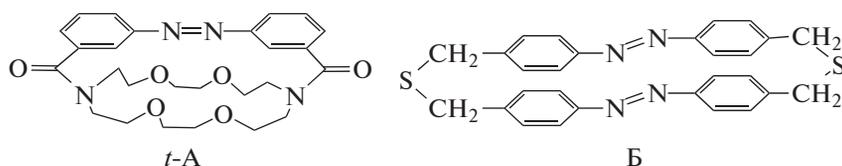


Схема 5

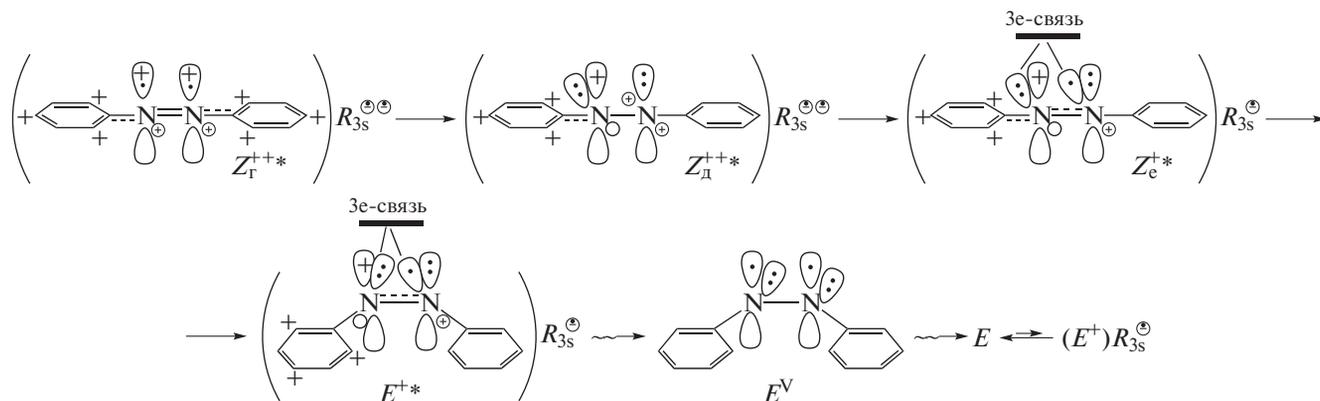


Схема 6

$Z_B^{++*} \rightarrow Z_r^{++*}$ с изменением у Z_r^{++*} sp -гибридизации атомов азота на sp^2 -гибридизацию (схема 6):

В Z_r^{++*} (схема 6) существует напряжение на двойной N=N-связи из-за кулоновского отталкивания заряженных половинок молекулы. Это способствует разрыву π -связи при переносе электрона с $R_{3s}^{\bullet\bullet}$ на какой-либо из заряженных атомов N с появлением sp^2 -орбитали, захватывающей не только электрон $R_{3s}^{\bullet\bullet}$ -орбитали, но одновременно и электрон разрываемой π -связи азогруппы. Освобожденный при этом второй электрон π -связи переносится на возникшую R_{3s}^{\bullet} -орбиталь, образуя интермедиат Z_d^{++*} с орбиталью $R_{3s}^{\bullet\bullet}$ и двукратно заряженным атомом N_{++} . На p_z -орбиталь атома N_{++} смещается электрон с p_z -орбитали соседнего N (в Z_d^{++*} заряды на N_{++} компенсируются зарядами электронов на p_z^2 -орбиталях). Далее в Z_d^{++*} идет перенос электрона с $R_{3s}^{\bullet\bullet}$ -орбитали на N_{++} с образованием одноэлектронной sp^2 -орбитали и, соответственно, появлением состояния Z_c^{+*} с локальной тройной связью (как у “ $mo_s^{\bullet\bullet} + mo_a^{\bullet}$ ” в схеме 3). Локальная тройная связь увеличивает время жизни состояния Z_c^{+*} и одновременно вероятность перехода атомов N в валентное sp^2 -состояние. При этом колебания ρ -колец

в Z_c^{+*} направляются на движение колец друг к другу с образованием возбужденного c -интермедиата E^{+*} с орбиталью R_{3s}^{\bullet} . В интермедиате E^{+*} происходит перенос электрона с R_{3s}^{\bullet} на одноэлектронную sp^2 -орбиталь, и образуется состояние E^V (c -AB^V), чья колебательная (V) энергия передается молекулам среды. Таким образом, схема 6 позволяет понять причину сохранения такой же величины квантового выхода $t \rightarrow c$ -изомеризации у производных t -AB с заблокированной торсионной изомеризацией, как без блокировки.

Следует отметить, что впервые на участие поляризованного e -таутомера Z^+ в $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации AB было указано в [16]. Теперь рассмотренные выше схемы 4 и 6 дают корректную картину этого процесса. Кроме того, в указанных схемах аннулируется вывод работы [35] о сохранении двойной связи N=N у изомеризующейся e -нейтральной возбужденной молекулы t -AB (т.е. Z^*). В [35] использовали пикосекундную кинетическую (time-resolved) резонансную рамановскую спектроскопию (RRS) и установили, что импульсы возбуждения t -AB с $\lambda_{ex} = 273$ нм (отнесенные к переходу $S_0 \rightarrow S_2$ в молекуле Z) немедленно создают интермедиат, чьи RRS-полосы возбуждались пикосекундными импульсами с $\lambda_{ex} = 410$ нм. В RRS-спектре этого интермедиата четко регистрировалась полоса с $\nu_m = 1428$ cm^{-1} , которую связали с двойной связью N=N неполярного Z в

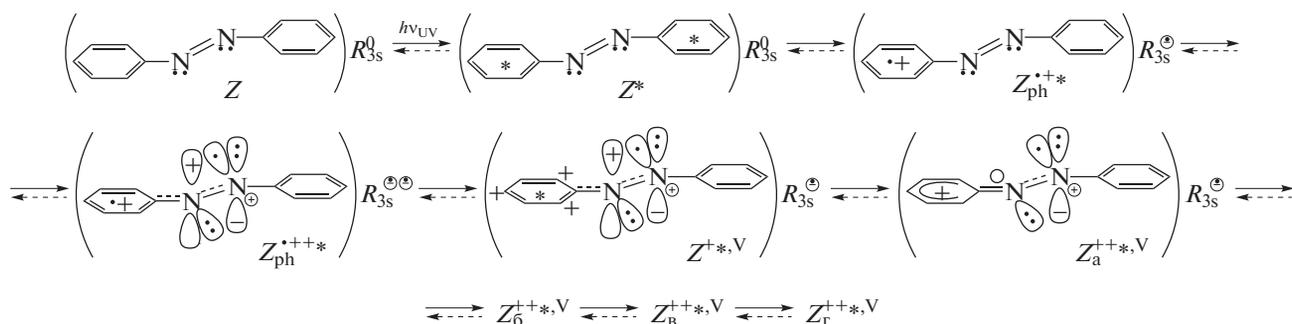


Схема 7

состоянии “ n, π^* ” (“ S_1 ”), возникающего с выходом ≈ 1.0 путем внутренней конверсии из π, π^* (“ S_2 ”). Между тем, возбуждаемая с $\lambda_{\text{ex}} = 410$ нм RRS-полоса $\nu_m = 1428$ cm^{-1} принадлежала интермедиату, который, согласно схеме 4, является бензониумом с двойной связью $\text{C}=\text{N}$ (структуры Z_a^{+++*} и Z_b^{+++*}). И время жизни полосы $\nu_m = 1428$ cm^{-1} ($\tau \approx 1.0$ пс, среда гексана) соответствовало времени жизни Vis-полосы с $\lambda_m = 400$ нм, наблюдавшейся в [39] при UV-возбуждении t -AB в гексана излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 280, 303$ нм. Иначе говоря, полоса $\nu_m = 1428$ cm^{-1} должна принадлежать связи $\text{C}=\text{N}$. Подтверждение данному заключению можно найти в работе [44], в которой изучали RRS-спектры t -AB (раствор в этаноле), возбуждаемые непрерывным лазерным излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 406, 458, 488, 496$ нм. В этих случаях была четко выражена полоса, связанная с валентными колебаниями группы $\text{N}=\text{N}$ (1440), но не наблюдалась полоса с $\nu_m = 1428$ cm^{-1} . Расчетный анализ спектральных профилей возбуждения RRS-полос (в том числе и $\nu_m = 1440$ cm^{-1}), проведенный для $\lambda_{\text{ex}} = 458$, обнаружил принципиальное несоответствие расчетов с экспериментом. Этот факт авторы [44] соотнесли с наличием “деструктивной” интерференции между исследуемым рамановским рассеянием и рассеянием от другого (не установленного) возбужденного e -состояния, находящегося в тесной близости к азосвязи и имеющего не меньшую поляризуемость. На основании этого можно полагать, что RRS-полоса $\nu_m = 1428$ cm^{-1} относится к бензонию с $\text{C}=\text{N}$ -связью (Z_a^{+++*} и Z_b^{+++*}), в соответствии со схемой 4.

Изомеризация при возбуждении таутомера Z

Выше отмечено, что возникающее при UV-возбуждении таутомера Z ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм) состояние Z^* ($\tau_{\text{жизни}} \approx 110$ фс [41]) изоэнергетически конвертируется с квантовым выходом ≈ 1 в V-возбужденное мнимое “ n, π^* ”-состояние [35, 41] вместе с

появлением Vis-полосы с $\lambda_m = 475$ нм, затухающей синхронно с ростом полосы с $\lambda_m = 400$ нм [38]. Сопоставляя данные [35, 41, 38], можно представить схему 7:

Согласно схеме 7, UV-возбуждение Z ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ нм) создает таутомер Z^* с энергией, делокализованной между ph-группами бинарного резонатора (по Симпсону). Таутомер Z^* передает электрон с π^* -уровня одного из возбужденных колец на R_{3s} -орбиталь с образованием интермедиата Z_{ph}^{++*} (с R_{3s}^1), который содержит катион-радикал $\text{ph}^{+\bullet}$. С катион-радикалом $\text{ph}^{+\bullet}$ можно связать обнаруженную в [38] Vis-полосу с $\lambda_m = 475$ нм (сходные Vis-полосы характерны для многих молекул с $\text{ph}^{+\bullet}$ [45]). В Z_{ph}^{++*} происходит быстрая передача электрона с sp^2 -орбитали атома N, соседнего с нейтральным кольцом, на орбиталь R_{3s}^1 . При этом образуется Z_{ph}^{+++*} с R_{3s}^2 , и орбиталь R_{3s}^2 в интермедиате Z_{ph}^{+++*} передает электрон на нейтрализацию заряда $\text{ph}^{+\bullet}$. В результате возникает колебательно (V) возбужденный интермедиат Z^{*+*V} , переходящий в Z_a^{+++*V} с бензониум-катионом, Vis-полосой при $\lambda_m \approx 400$ нм и $\text{C}=\text{N}$ -связью (как в схеме 4). Далее идут акты с Z_b^{+++*V} , Z_{B}^{+++*V} , $Z_{\text{Г}}^{+++*V}$, соответствующие схеме 4, и вслед за ними акты в направлении изомеризации по схеме 6. С ними конкурирует потеря энергии UV-возбуждения за счет того, что сильная торсионная вибрация интермедиата Z_b^{+++*V} вызывает V-возбуждение соседних молекул среды (M) с частичной потерей V-энергии:

$Z_b^{+++*V} + M \rightsquigarrow Z_b^{+++*} + M^V$. Это создает конкурентный для изомеризации по схеме 6 путь: $Z_b^{+++*} \rightarrow Z^{*+*} \leftrightarrow Z_a^{+++*}$ (как в схеме 4) с регенерацией катиона бензониума (с сигналом при $\lambda_m \approx 400$ нм и его спадом с $\tau \approx 2.5$ пс), но уже при более сильной потере V-энергии [39]. Наличие таких конкурент-

ных направлений позволяет объяснить ранее непонятую причину более низкого квантового выхода (Φ) изомеризации при UV-возбуждении t -AB, чем при Vis-возбуждении: $\Phi_{UV} = 0.11$, $\Phi_{vis} = 0.25$ [32] (раствор в гептане) и 0.10 и 0.23, соответственно, в бензоле [33]).

Таким образом, только часть энергии UV-возбуждения ($\lambda_{ex} = 280\text{--}300$ нм) завершается изомеризацией по пути схемы 6. Другая часть ее, связанная с e -осцилляциями в FC-состояниях $Z_{ph}^{++*} \leftrightarrow Z_B^{++*V}$ (схема 7), быстро релаксирует в S_0 за счет быстрого спада доминантного сигнала с $\lambda_m = 400$ нм ($\tau \approx 0.9$ пс) [38, 39, 43] и, возможно, сопровождается небольшим вкладом ротационной $t \rightarrow c$ -изомеризации по схеме 4. Кроме того, часть V-энергии, переданная на возбуждение колебаний химических связей в соседних к t -AB*-молекулах среды (в актах: $Z_B^{++*V} + M \rightsquigarrow Z_B^{++*} + M^V$), частично возвращается с молекул M^V , некоторое время поддерживая относительно слабую вибрацию связей в t -AB* и акты: $Z_B^{++*} \rightarrow Z^{+*} \leftrightarrow Z_a^{++*}$ (как в схеме 4), приводя к появлению серии слабых, длительно затухающих моноэкспоненциально, сигналов при $\lambda_m = 400$ нм с временами жизни $\tau \approx 10\text{--}16$ пс (их отнесли в [38, 39, 43] к спаду возбуждения неуставленного состояния с “бутылочным горлом” (“bottleneck”).

Сигналы транзитного возбужденного катиона PhAT

Транзитный Vis-сигнал возбужденного катиона PhAT ($\lambda_m \approx 445$ нм) не был обнаружен в опытах [38, 39] (t -AB, среда n -гексана) с импульсным UV-возбуждением таутомера Z и с импульсным Vis-возбуждением таутомера Z^+ . Между тем, возбужденные катионы PhAT присутствуют в интермедиатах Z_d^{++*} , Z_c^{++*} , E^{+*V} (схема 6), поэтому соответствующие им Vis-сигналы могут проявиться в определенных условиях. Так, при возбуждении производного t -A (схема 5) в хлороформе UV-импульсами с $\lambda_{ex} = 303$ нм [43] наблюдались сопутствовавшие интенсивному транзитному сигналу катиона бензония ($\lambda_{pr} = 405$ нм, $\tau \approx 2.8$ пс) четкие транзитные сигналы возбужденного монокатиона PhAT (зондовая длина волны $\lambda_{pr} = 442$ нм) и интермедиата с бинарными катионами PhAT ($\lambda_{pr} = 500$ нм). Они приведены на рис. 1 (соответственно кривые 1, 2). Экспериментальные точки спада после максимумов обоих сигналов авторы [43] аппроксимировали единой экспоненциальной функцией с $\tau = 2.8$ пс (непрерывные кривые на рис. 1). Между тем, расположение точек в обоих случаях четко свидетельствует о наличии более слабых пиков, отстающих от первого пика на

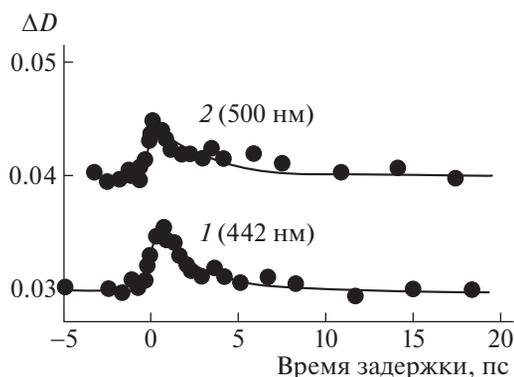


Рис. 1. Зависимости разностной оптической плотности транзитных сигналов возбужденного t -A (раствор в хлороформе) от времени задержки между импульсами (их длительность 200 фс) возбуждения с $\lambda_{ex} = 303$ нм и зондирования с $\lambda_{pr} = 442$ (1) и 500 нм (2).

3–3.5 пс. Это свидетельствует о том, что энергия возбуждения торсионных колебаний в возбужденных интермедиатах структуры t -A (схема 5) расходуется на $t \rightarrow c$ -изомеризацию не за одно колебание. По-видимому, изоэнергетическая конверсия возбужденного состояния Z^* на высокие V-уровни Z^{+*V} (схема 7) вызывает ряд колебательных осцилляций $Z_c^{++*} \leftrightarrow E^{+*V}$ (схема 6) с релаксацией V-энергии на молекулы среды. Поскольку такая ситуация выступает более наглядно с соединением t -A (рис. 1, кривые 1, 2), то не исключено, что она связана с действием “капкана” у t -A в роли упругой пружины, получающей энергию сжатия на стадии образования E^{+*V} и отдающей ее при распрямлении (схема 6). Интересно, что расстояние между пиками на рис. 1 (3–3.5 пс) согласуется с периодом низкоэнергетических торсионных колебаний фенильных колец. Так, например, у ридимеров 4'-нитро-4-диметиламиноазобензола торсионные движения фенильных колец вокруг центральных C–N-связей имеют частоту 14 ± 10 см^{-1} [23, 46]. Предполагая, что частота осцилляций ph-колец в обратимых актах $Z_c^{++*} \leftrightarrow E^{+*V}$ (схема 6) равна 10 см^{-1} (т.е. $f = 3 \times 10^{10}$ (см/с) $\times 10$ $\text{см}^{-1} = 3 \times 10^{11}$ с^{-1}), получаем для периода колебания $1/f = 3.3$ пс. Это соответствует запаздыванию побочных сигналов на рис. 1, кривые 1, 2.

Таким образом, накопленный за много лет важный экспериментальный материал по фотохимической $t \rightarrow c$ -изомеризации азобензола пока еще не получил законченного квантово-теоретического описания. Дело в том, что его расчетный анализ был привязан только к электронейтральному таутомеру азобензола Z . Между тем, качественная модель $t \rightarrow c$ -фотоизомеризации, представленная в настоящей работе на базе накоплен-

ного массива экспериментальных данных, указывает на необходимость учета роли e -поляризованных таутомеров Z^+ и их возбужденных состояний, функционирующих под управлением ридберговской $3s$ -орбитали азогруппы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
2. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. С. 108.
3. Böckmann M., Doltsinis N.L., Dominik M. // J. Phys. Chem. A 2010. V. 114. № 2. P. 745.
4. Pedersoli M., Pittner J., Barbatti M., Lischka H. // Ibid. 2011. V. 115. № 41. P. 11136.
5. Harabuchi Yu., Ishii M., Nakayama A. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. 064305 {№ 6. P. 4305}.
6. Neukirch A.J., Shamberger L.C., Abad E. et al. // J. Chem. Theory and Computation. 2014. V. 10. № 1. P. 14.
7. Robertson J.M. // J. Chem. Soc. 1939. P. 232.
8. Hampson G.C., Robertson J.M. // Ibid. 1941. P. 409.
9. Kasha M. // Disc. Faraday Soc. 1950. № 9. P. 14.
10. Halverson F., Hirt R.C. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 6. P. 711.
11. Brealey G.J., Kasha M. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 17. P. 4462.
12. Birnbaum P.P., Linford J.H., Style D.W.G. // Trans. Far. Soc. 1954. V. 50. P. 735.
13. Birnbaum P.P., Style D.W.G. // Ibid. 1954. V. 50. P. 1192.
14. Sidman J.W. // J. Chem. Revs. 1958. V. 58. № 4. P. 689.
15. Jaffe H.H., Yeh Si-Jung, Gardner R. // J. Mol. Spectroscopy. 1958. V. 2. № 1–6. P. 120.
16. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 11. С. 1773.
17. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 8. С. 1251.
18. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 10. С. 1552.
19. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 2. С. 313.
20. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 7. С. 1111.
21. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 1. С. 143.
22. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1269.
23. Михеев Ю.А., Ершов Ю.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 11. С. 1706.
24. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. С. 57.
25. Mason S.F. // J. Chem. Soc. 1959. P. 1240.
26. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 243.
27. Robin B., Simpson W.T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 3. P. 580.
28. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
29. Beveridge D.L., Jaffe H.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 9. P. 1948.
30. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.
31. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967. 379 с.
32. Bortolus P., Monti S. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 6. P. 648.
33. Rau H., Lüddecke E. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 6. P. 1616.
34. Rau H. // J. Photochem. 1984. V. 26. № 2–3. P. 221.
35. Fujino T., Tahara T. // J. Phys. Chem. A 2000. V. 140. № 18. P. 4203.
36. Monti S., Orlandi G., Palmieri P. // Chem. Phys. 1982. V. 71. P. 87.
37. Cattaneo P., Persiko M. // Phys. Chem. Chem. Phys. // 1999. V. 1. P. 4739.
38. Lednev I.K., Ye T.-Q., Hestler R.E., Moore J.N. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 32. P. 13338.
39. Lednev I.K., Ye N.-Q., Matousek P. et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. № 290. P. 68.
40. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. С. 217.
41. Chang Ch.-W., Lu Y.-Ch., Wang Ts.-Te, Diau W.-G. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 32. P. 10109.
42. Fujino T., Arzhantsev S. Yu., Tahara T. // J. Phys. Chem. A 2001. V. 105. № 35. P. 8123.
43. Lednev I.K., Ye T.-Q., Abbot L.C. et al. // J. Phys. Chem. A 1998. V. 102. № 46. P. 9161.
44. Stuart Ch.M., Frontiera R.R., Mathies R.A. // J. Phys. Chem. A 2007. V. 111. № 48. P. 12072.
45. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. Изд-во Московского ун.-та. 1994. С. 69.
46. Hoffman D.P., Ellis S.R., Mathies R.A. // J. Phys. Chem. A 2013. V. 117. № 45. P. 11472.

НОВОЕ ЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ФУНКЦИЙ ОГРАНИЧЕННОГО РОСТА

© 2021 г. Т. С. Якубов^а, Э. С. Якубов^{б,*}

^а Свинбурнский технологический университет, Хоторн 3122, Австралия

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

*e-mail: edjakub@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2021 г.

После доработки 11.04.2021 г.

Принята к публикации 13.04.2021 г.

Предложено новое эмпирическое уравнение для функций ограниченного роста. Описательная способность уравнения проиллюстрирована на примере кинетических кривых таких процессов, как капиллярное поднятие жидкости в неупорядоченном слое частиц неправильной формы и адсорбция газов и жидкостей в пористых твердых телах. На основании полученных результатов сделан вывод, что это уравнение может стать полезным инструментом для широкого круга применений в прикладных науках.

Ключевые слова: функции ограниченного роста, капиллярное поднятие, гидрофобная пористая среда, кинетика адсорбции

DOI: 10.31857/S0044453721110261

Потребность в гибком эмпирическом уравнении с высокой описательной способностью остается актуальной для прикладных наук и технологии. Особенно в случае отсутствия строгих теоретических уравнений или, если последние основаны на грубых приближениях. Наличие подходящего эмпирического уравнения позволяет обрабатывать экспериментальные данные аналитически, что наряду с удобством обеспечивает более высокую точность расчетов. Существенные характеристики любого эмпирического уравнения (помимо хорошей описательной способности):

- малое число эмпирических подгоночных параметров (обычно не более четырех);
- все параметры должны быть статистически значимыми;
- параметры должны быть однозначно связаны (по крайней мере, частично) с величинами с ясным физическим смыслом.

Кроме этого, функция ограниченного роста должна удовлетворять двум физическим условиям:

- конечный начальный наклон функции;
- наклон в ее конечной точке должен быть равен нулю.

Следует отметить, что многие хорошо известные эмпирические уравнения, используемые до сих пор для этой цели, несовместимы со всеми или с некоторыми из приведенных критериев.

В частности, для функций роста Ричардса [1], фон Бергаланффи [2], Гомпетца [3] и логистической модели Ферхулста [4] наклон в конечной точке не равен нулю, в то время как модель ММФ [5] и уравнение Вошбурна [6] не удовлетворяют обоим физическим условиям. Эти уравнения используются по настоящее время. Таким образом, потребность в уравнениях, не имеющих указанных недостатков, очевидна.

Предлагаемое в настоящей работе уравнение есть результат наших усилий найти соответствующую функцию, описывающую кинетику капиллярного поднятия жидкости в слое гидрофобных частиц, в котором максимальная высота поднятия жидкости h_{\max} достигается за конечное время t_{\max} . Основой уравнения служит псевдоэллипс

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n + \left(\frac{y}{b}\right)^n = 1,$$

где n – вещественное, но не обязательно целое и положительное число. Чтобы удовлетворить приведенным выше условиям проведем следующее преобразование координат (см. рис. 1). Новое начало координат 0_1 поместим в старой системе координат в точке $[-t_{\max}, b - h_{\max}]$. Посредством этого получаем: при любом $s = a - t_{\max} > 0$ началь-

ный наклон $K_H = \frac{dh(t)}{dt}$ конечен (по аналогии на-

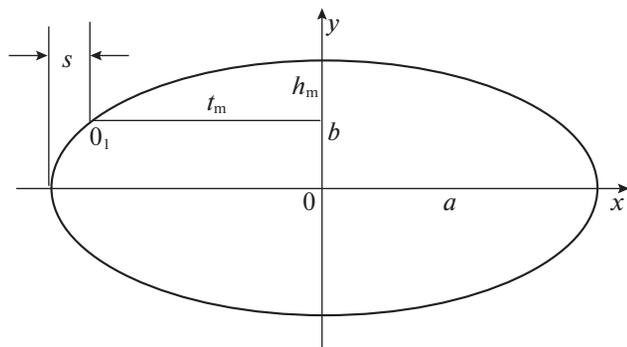


Рис. 1. Иллюстрация к преобразованию координат.

чальный наклон можно назвать коэффициентом Генри), а в конечной точке $t = t_{\max}$ наклон равен $\frac{dh(t)}{dt} = 0$. После преобразования координат и перегруппировки получаем наше уравнение:

$$h(t) = h_{\max} \frac{\left[1 - \left(\frac{t_{\max} - t}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^n - \left[1 - \left(\frac{t_{\max}}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^n}{1 - \left[1 - \left(\frac{t_{\max}}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^n}. \quad (1)$$

Здесь s и n – эмпирические подгоночные параметры. Первая производная функции $h(t)$ имеет вид

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{2nh_{\max}}{(t_{\max} + s)^2 \left\{1 - \left[1 - \left(\frac{t_{\max}}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^n\right\}} \times \frac{t_{\max} - t}{\left[1 - \left(\frac{t_{\max} - t}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^{1-n}}. \quad (2)$$

Коэффициент Генри (первая производная функции $h(t)$ в точке $t = 0$) может быть представлен в виде

$$K_H = \frac{h_{\max}}{t_{\max}} \frac{2n}{(2\eta + \eta^2) \left\{\left[1 + \frac{1}{2\eta + \eta^2}\right]^n - 1\right\}}, \quad (3)$$

где $\eta = s/t_{\max}$. Введя следующие обозначения $\tau = t/t_{\max}$ и $\theta = \frac{h}{h_{\max}}$, уравнение (1) можем представить в приведенной форме:

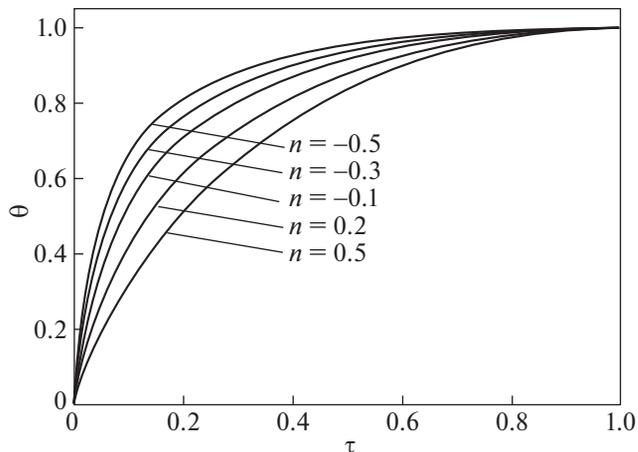


Рис. 2. Семейство кривых, описываемых уравнением (4), для указанных значений параметра n . Во всех случаях параметр $\eta = s/t_m = 0.03$ одинаков; $\theta = h/h_m$ и $\tau = t/t_m$ – относительные высота и время соответственно.

$$\theta = \frac{\left[1 - \left(\frac{1 - \tau}{1 + \eta}\right)^2\right]^n - \left[1 - \left(\frac{1}{1 + \eta}\right)^2\right]^n}{1 - \left[1 - \left(\frac{1}{1 + \eta}\right)^2\right]^n}. \quad (4)$$

Начиная с этого места функцию $h(t)$ будем рассматривать как представляющую любую величину ограниченного роста. Рисунки 2–4 иллюстрируют потенциальные возможности уравнения (1) и влияние регулирующих параметров s и n на форму кинетических кривых. В частности, подгоночные параметры s и n позволяют менять форму кривой без изменения ее начального наклона. Уравнение (1) демонстрирует превосходные результаты при описании процессов различной природы, но имеющих ту же самую логическую структуру. Эти результаты представлены на рис. 5–8.

Таким образом, предложено гибкое эмпирическое уравнение для фиттирования функций ограниченного роста, которое позволяет анализировать экспериментальные данные аналитически в противоположность численным расчетам. Точное фиттирование также позволяет с уверенностью проводить математические преобразования с производными исходной функции. Тот факт, что значения двух параметров уравнения (h_m, t_m) близки к оптимальным и известны из эксперимента, значительно облегчает процедуру фиттирования. Наш опыт применения предложенного уравнения позволяет уверенно рекомендовать нашим коллегам использовать его.

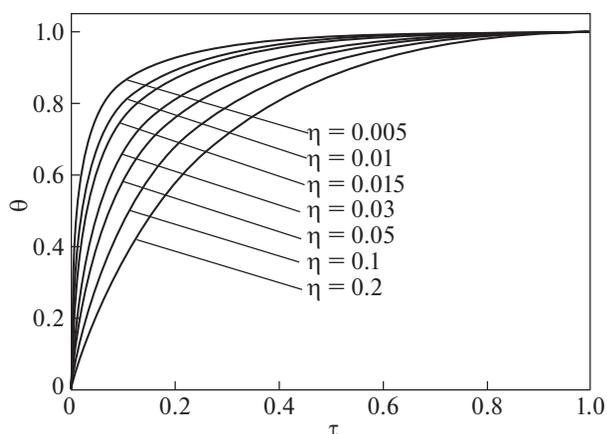


Рис. 3. Семейство кривых, описываемых уравнением (4), для указанных значений параметра η . Во всех случаях параметр $n = -0.5$ одинаков. $\theta = h/h_m$ и $\tau = t/t_m$ являются относительными высотой и временем соответственно.

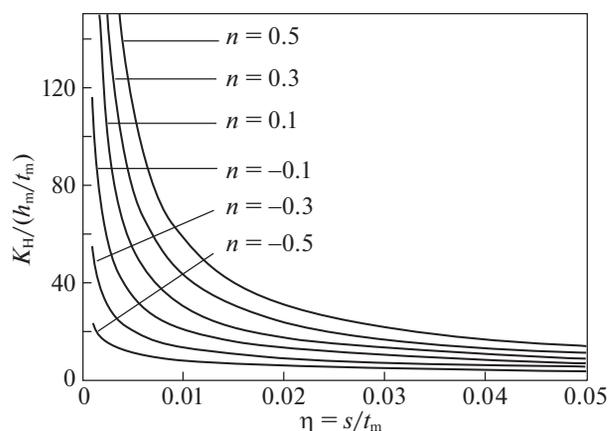


Рис. 4. Семейство кривых, демонстрирующих зависимость $K_H/(h_m/t_m)$ от набора параметров n и $\eta = s/t_m$. По оси ординат нанесено отношение максимального наклона K_H к среднему наклону h_m/t_m .

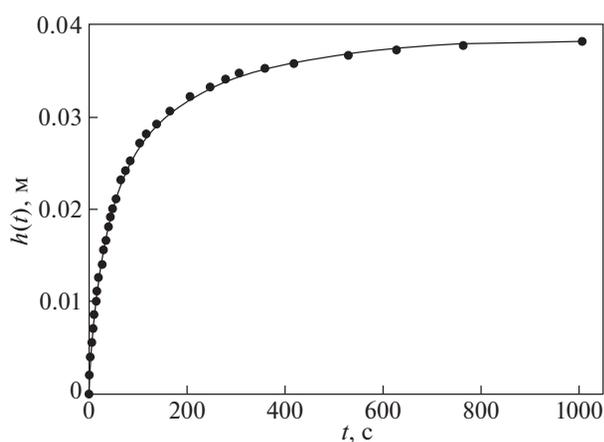


Рис. 5. Кинетическая кривая капиллярного поднятия воды в слое гидрофобных частиц. Черные кружки – эксперимент, сплошная кривая – результат фиттирования с помощью уравнения (1): $h_m = 0.038$ м, $t_m = 1013$ сек, $n = -0.38733$, $s = 13.7371$ с (Измерения проведены доктором П. Муругараджом).

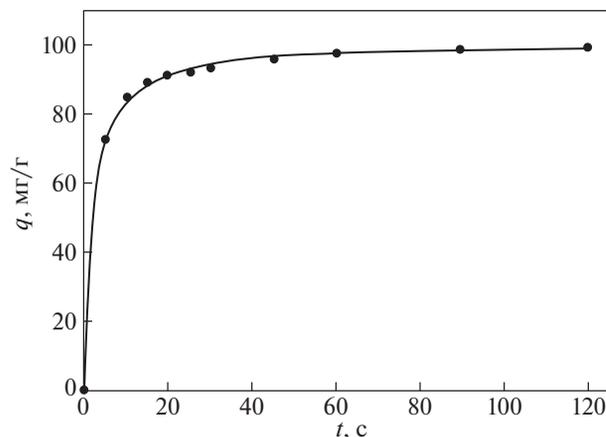


Рис. 6. Кинетическая кривая адсорбции красного конго на бентоните [7]. Черные кружки – эксперимент, сплошная кривая – результат фиттирования с помощью уравнения (1): $q_m = 98.84$ мг/г, $t_m = 120$ с, $n = -0.78574$, $s = 1.3816927$ с.

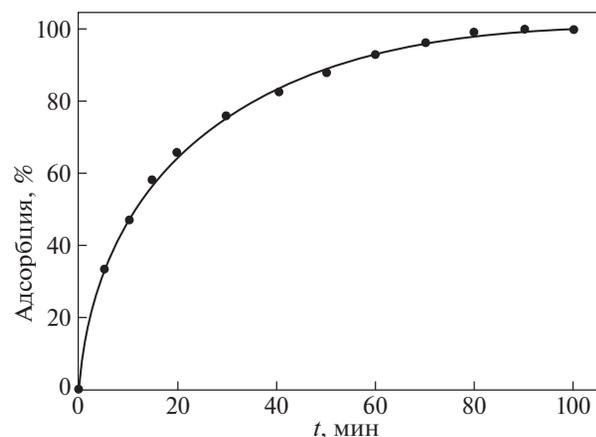


Рис. 7. Кинетическая кривая адсорбции красителя оранжевый 16 активным углем [8]. Черные кружки – эксперимент, сплошная кривая – результат фиттирования с помощью уравнения (1): $\theta_m = 100\%$, $t_m = 100.096$ мин, $n = 0.261357$, $s = 0.948873$ мин.

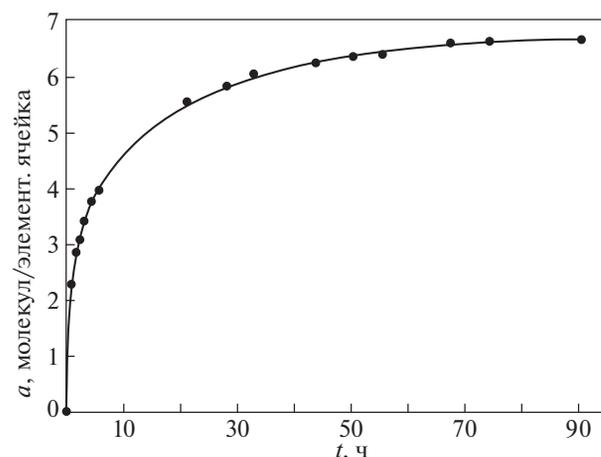


Рис. 8. Кинетическая кривая адсорбции NH_3 цеолитом Y [9] при $T = 473$ К. Черные кружки – эксперимент, сплошная кривая – результат фиттирования с помощью уравнения (1): $a_m = 6.653$ молекул/элементарная ячейка, $t_m = 90.5$ ч, $n = 0.097338$, $s = 0.07781564$ ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Richards F.J.* // J. Exper. Botany. 1959. V. 10. P. 290.
2. *von Bertalanffy L.* // Biol. Zentralbl. 1941. V. 61. P. 510. Ссылка доступна на сайте: https://en.wikipedia.org/wiki/Von_Bertalanffy_function
3. *Gompertz B.* // Phil. Trans. Roy. Soc. 1825. V. 115. P. 513.
4. *Verhulst P.-F.* // Corresp. Math. Phys. 1838. V. 10. P. 113. Ссылка доступна на сайте: https://en.wikipedia.org/wiki/Pierre_Fran%С3%A7ois_Verhulst
5. *Morgan P.H., Mercer L.P., Flodin N.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. P. 4327.
6. *Washburn E.W.* // Phys. Rev. 1921. V. 17. P. 273.
7. *Baluta E., Özacarai M., Şengilb A.* // J. Hazard Mater. 2008. V. 154. P. 613.
8. *Ramachandran P., Vairamuthu R., Ponnusamy S.* // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2011. V. 6. P. 15. ISSN 1819-6608. Ссылка доступна на сайте: <https://www.arpn-journals.com/jeas/>
9. *Хвощёв С.С., Жданов С.П.* // Дискуссия. В кн.: Кинетика и динамика физической адсорбции. Тр. Третьей Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 45–46.