

СОДЕРЖАНИЕ

Том 95, номер 1, 2021

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Сравнительный анализ давления насыщенного пара галогенидов подгруппы скандия
Ю. Л. Супоницкий, С. Е. Ляшенко 3
- Термодинамические свойства воды в интервале температур 0–100°C и давлений 1–9 кбар
В. Г. Приданов, В. И. Хоничев 7
- Экзотермические эффекты в смесях некоторых низкомолекулярных органических соединений с 50 мас. % алюминия после пластического деформирования под высоким давлением
В. А. Жорин, М. Р. Киселев 13

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Исследование кинетики процесса щелочной обработки отходов борного производства при различных условиях
П. С. Гордиенко, С. Б. Ярусова, И. Ю. Буравлев, И. Г. Жевтун 23
- Кинетика и механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия
Т. В. Конькова, А. П. Рысев, Ю. О. Малькова 28
- Особенности взаимодействия пиридоксаль гидрохлорида с L- α -аспарагином по сравнению с L- α - и D- α -аспарагиновыми кислотами
Ф. В. Пищугин, И. Т. Тулебердиев 34
- Дегидрирование пропана в присутствии CO₂ на нанесенных монометаллических MO_y/SiO₂ и биметаллических катализаторах CrO_xMO_y/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni)
М. А. Тедеева, А. Л. Кустов, П. В. Прибытков, А. А. Стрекалова, К. Б. Калмыков, С. Ф. Дунаев, Л. М. Кустов 40
- О влиянии растворителя на реакцию депротонирования 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола
Е. А. Венедиктов, Е. Ю. Туликова 48

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Термодинамические характеристики протолитических равновесий L-аланил-L-изолейцина в водном растворе
С. Н. Гридчин, В. М. Никольский 53
- Определение конформации и размеров макромолекул ПЭГ в системах ВОДА–ПЭГ–NaOH методом вискозиметрии
Э. А. Масимов, Б. Г. Пашаев, М. Р. Раджабов 57
- СВЧ-диэлектрическая проницаемость и релаксация водных растворов 1,3-диоксолана и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола
А. К. Лященко, И. В. Балакаева, Н. А. Смирнова, Е. А. Сафонова 63
- Термодинамика реакций комплексообразования ионов Gd³⁺ и Ho³⁺ с L-глутамином в водном растворе
А. И. Лыткин, О. Н. Крутова, В. В. Черников, Ю. В. Мохова, Е. Д. Крутова 70

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Линейная связь между индексами удерживания ковача I и суммой химических сдвигов магнитного резонанса ядер ¹³C структурных изомеров предельных углеводородов
А. М. Апаркин, В. А. Пашинин 74

Компьютерное моделирование натрия в модели погруженного атома <i>Д. К. Белащенко</i>	80
Структура и полиморфизм производных имидазола <i>И. Н. Карасева, М. О. Карасев, С. В. Курбатова</i>	93

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Влияние температуры предобработки на структурные характеристики при получении высокопористых железосодержащих металл-углеродных нанокомпозитов <i>М. Н. Ефимов, А. А. Васильев, Д. Г. Муратов, Н. А. Жилыева, Э. Л. Дзидзигури, Г. П. Карпачева</i>	102
Химическое модифицирование поверхности и кинетика окисления водных золь наночастиц серебра <i>А. Ю. Оленин, А. С. Коротков, В. В. Ягов, Г. В. Лисичкин</i>	107
Ассоциаты пирена – новый высокочувствительный сенсор для контроля содержания наночастиц серебра в водных средах <i>Г. И. Романовская, М. В. Королева, Б. К. Зуев</i>	113

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция лизоцима кремнеземными и алюмосиликатными адсорбентами <i>Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко, Б. Н. Тарасевич</i>	118
Физико-химические свойства и морфологические особенности модифицированных композиционных пленок хитозан/полианилин <i>Е. Ю. Розова, З. Ф. Зоолшоев, И. С. Курындин, Н. Н. Сапрыкина, Г. К. Ельяшевич</i>	124
Закономерности энантиоселективного удерживания хиральных оксазолопирролохинолонов на неподвижной фазе с привитым антибиотиком ристоцетином А <i>М. В. Степанова, Л. Д. Аснин, А. А. Ботева, О. П. Красных, И. В. Фефилова</i>	131
Адсорбция аминокислот на поверхности диоксида титана <i>Н. Н. Власова, О. В. Маркитан</i>	140

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимическое поведение золота в водном растворе спироциклопентил малонил пероксида <i>М. Д. Веденяпина, А. М. Скундин, В. А. Виль, М. М. Казакова, Я. А. Барсеян</i>	147
--	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кинетика окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, в твердом состоянии <i>З. Р. Обидов, П. Р. Иброхимов, Ф. А. Рахимов, И. Н. Ганиев</i>	152
---	-----

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ГАЛОГЕНИДОВ ПОДГРУППЫ СКАНДИЯ

© 2021 г. Ю. Л. Супоницкий^а, С. Е. Ляшенко^{а,*}

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: SvetlanaLiashenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.12.2019 г.

После доработки 23.05.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Экспериментальные значения по давлению насыщенного пара ($P_{\text{нас}}$) галогенидов подгруппы скандия систематизированы с целью анализа и прогнозирования неизученных $P_{\text{нас}}$. Для анализа были использованы методы сравнительного расчета, позволяющие графически сопоставлять искомые $P_{\text{нас}}$ с базовыми величинами ($P_{\text{нас}}$ для CaF_2). С помощью метода наименьших квадратов получены обобщенные аналитические выражения вида $\lg P - 1/T$ для всех галогенидов элементов подгруппы Sc и зависимости $\lg P_{\text{иском}} - \lg P_{\text{CaF}_2}$ при разных значениях температуры. Линейные корреляции вида $\lg P_{\text{иском}} - \lg P_{\text{CaF}_2}$ пригодны для корректной оценки неизвестных значений $P_{\text{нас}}$ галогенидов подгруппы Sc. Особое положение скандия и фтора в подгруппах периодической системы Менделеева подтверждается значительным отличием свойств фторидов от близких значений для хлоридов, бромидов и иодидов. В работе показано, что свойства галогенидов скандия отличаются от близких между собой свойств соответствующих галогенидов лантана и иттрия, а свойства фторидов резко отличаются от свойств близких по своим значениям свойств хлоридов, бромидов и иодидов. Показана возможность оценки $P_{\text{нас}}$ для соединений актиния и астатидов.

Ключевые слова: давление насыщенного пара, фториды, бромиды, скандий, иттрий, лантан, актиний, корреляции

DOI: 10.31857/S0044453721010283

К настоящему времени накоплены значительные объемы сведений по давлению насыщенного пара галогенидов подгруппы скандия и лантаноидов. Однако первые исследования, начатые еще в середине прошлого века, отличаются меньшей надежностью, так как имевшиеся в те годы методы и приборы не позволяли определять состав газовой фазы, что приводило к искажению результатов эксперимента. Качество синтезированных галогенидов, в частности некоторых иодидов, также не всегда удовлетворяло требованиям. Поэтому рассмотрение искомым свойств галогенидов подгруппы скандия с единой позиции представляется целесообразным. Единому подходу для анализа экспериментальных данных удовлетворяют методы сравнительного расчета физико-химических свойств, основанные на сопоставлении свойств искомым соединений (галогенидов) с надежными и специально отобранными базовыми соединениями. В результате рассмотрения литературных данных по давлению насыщенного пара в качестве базового соединения был выбран CaF_2 . Методы сравнительного расчета позволяют также осуществлять прогноз неизвестных

свойств, например, значения давления пара в неизученном диапазоне температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подгруппа скандия включает четыре d -элемента: Sc, Y, La и стоящий особняком радиоактивный Ac. Давление пара для галогенидов Sc, Y и La экспериментально изучено в большей или меньшей степени в зависимости от вида галогена. Сведений о давлении пара для галогенидов актиния не обнаружено. Большинство экспериментальных исследований для галогенидов РЗЭ выполнено в относительно узком диапазоне температур, в пределах 200–300 град., в частности, из-за тугоплавкости многих соединений.

Известно, что зависимость $\lg P - 1/T$, где P – давление насыщенного пара ($P_{\text{нас}}$), является практически линейной. Экспериментальные данные $P_{\text{нас}}$ для искомым галогенидов Sc, Y и La, взятые из публикаций или рассчитанные из приведенных в публикациях уравнений [1–11], представлены в координатах $\lg P - 1/T$ на рис. 1–3 и в виде уравнений:

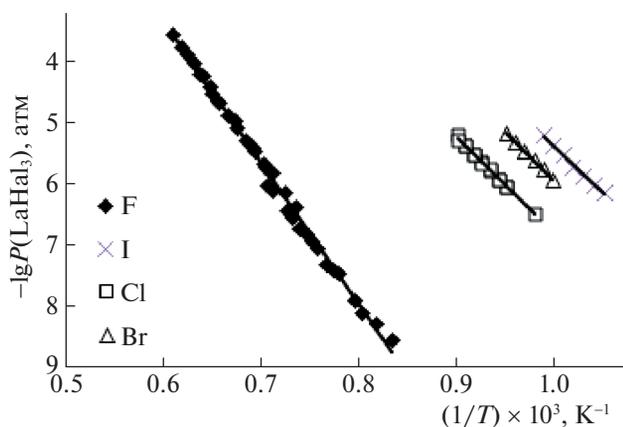


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара LaF_3 , LaCl_3 , LaBr_3 и LaI_3 .

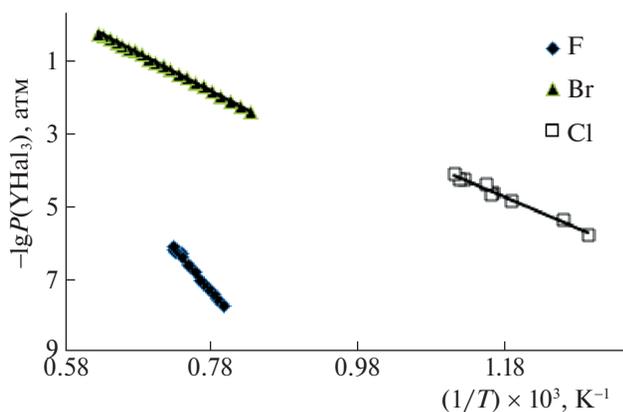


Рис. 2. Температурные зависимости давления насыщенного пара YF_3 , YCl_3 , YBr_3 .

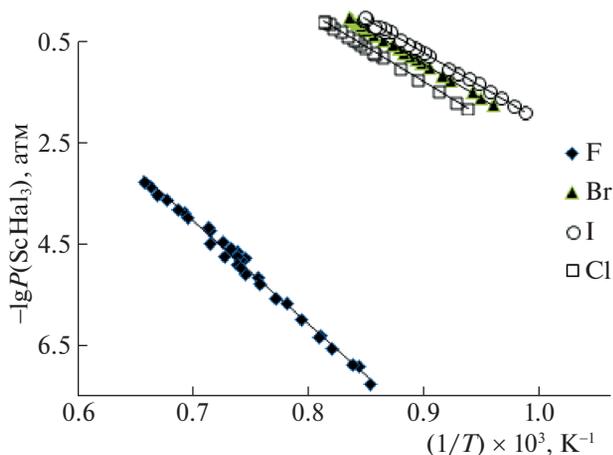


Рис. 3. Температурные зависимости давления насыщенного пара ScF_3 , ScCl_3 , ScBr_3 и ScI_3 .

$$\lg P(\text{LaF}_3) = (-23119 \pm 276.8)(1/T) + (10.51 \pm 0.20), \quad R^2 = 0.995, \\ \Delta T = 1200\text{--}1650 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{LaCl}_3) = (-15791 \pm 267.2)(1/T) + (8.94 \pm 0.25), \quad R^2 = 0.996, \\ \Delta T = 1022\text{--}1110 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{LaBr}_3) = (-15723 \pm 233.8)(1/T) + (9.75 \pm 0.23), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1002\text{--}1052 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{LaI}_3) = (-15509 \pm 504.9)(1/T) + (10.08 \pm 0.51), \quad R^2 = 0.995, \\ \Delta T = 953\text{--}1012 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{YF}_3) = (-23194 \pm 571.3)(1/T) + (10.80 \pm 0.43), \quad R^2 = 0.993, \\ \Delta T = 1256\text{--}1374 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{YCl}_3) = (-86513 \pm 890.1)(1/T) + (5.542 \pm 1.04), \quad R^2 = 0.998, \\ \Delta T = 771\text{--}973 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{YBr}_3) = (-10386 \pm 26.8)(1/T) + (6.33 \pm 0.02), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1200\text{--}1600 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{ScF}_3) = (-20141 \pm 339.5)(1/T) + (10.092 \pm 0.25), \quad R^2 = 0.992, \\ \Delta T = 1172\text{--}1528 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{ScCl}_3) = (-13742 \pm 115.7)(1/T) + (11.08 \pm 0.1), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1065\text{--}1228 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{ScBr}_3) = (-13678 \pm 98.3)(1/T) + (11.38 \pm 0.09), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1042\text{--}1198 \text{ K},$$

$$\lg P(\text{ScI}_3) = (-13161 \pm 96.3)(1/T) + (11.11 \pm 0.09), \quad R^2 = 0.999, \\ \Delta T = 1012\text{--}1178 \text{ K}.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные зависимости (рис. 1–3) образуют системы практически параллельных прямых независимо от РЗЭ, при этом свойства LnF_3 значительно отличаются от свойств LnCl_3 , LnBr_3 и LnI_3 из-за большей электроотрицательности фтора. Очевидно также, что неизвестные значения для

LnAt_3 должны быть весьма близки значениям для LnI_3 . При сопоставлении свойств ScF_3 , YF_3 и LaF_3 также наблюдается параллелизм зависимостей, причем свойства LaF_3 и YF_3 близки, а для фторида скандия значительно отличаются (рис. 4). Такая же особенность характерна и для других галогенидов и других свойств соединений скандия в ряду Sc, Y, La.

Для увеличения температурных диапазонов значений $P_{\text{нас}}$ были использованы методы сравнительного расчета [12]. В соответствии с одним из методов сравнительного расчета для двух сходных веществ будет соблюдаться линейная корреляция одного свойства, а именно, давления насыщенного пара при изменении параметра условий, т.е. температуры. В качестве вещества сравнения (реперное вещество), близкого по свойствам к искомым галогенидам РЗЭ выбран CaF_2 , давление насыщенного пара которого надежно изучено в широком интервале температур 1240–1669 К [13, 14]. На основании совместной статистической обработки экспериментальных значений $P_{\text{нас}}$ для CaF_2 методом наименьших квадратов получено следующее обобщенное уравнение:

$$\lg P = 8.169 - 2.089 \times 10^4 / T (\pm 0.007), (P - \text{атм}).$$

Полученные значения $\lg P$ для CaF_2 сопоставлены со значениями $\lg P$ для искоемых фторидов Sc, Y, La и приведены в виде уравнений и на рис. 5:

$$\lg P(\text{LaF}_3) = 1.4704 + 1.1063 \lg P(\text{CaF}_2),$$

$$\lg P(\text{YF}_3) = 1.7259 + 1.1103 \lg P(\text{CaF}_2),$$

$$\lg P(\text{ScF}_3) = 2.2163 + 0.9641 \lg P(\text{CaF}_2),$$

$$\lg P_{\text{атм}}(\text{LnBr}_3)_{1000\text{K}} = -12.814 r_{\text{иона}} \times 100 + 9.1567, \quad R^2 = 0.997,$$

$$\lg P_{\text{атм}}(\text{LnF}_3)_{1000\text{K}} = -9.2949 r_{\text{иона}} \times 100 - 2.0793, \quad R^2 = 0.842.$$

Аналогичные результаты получаются и при сопоставлении $P_{\text{нас}}$ хлоридов, бромидов и иодидов с $P_{\text{нас}}$ для CaF_2 .

При сопоставлении давления насыщенного пара галогенидов с радиусом иона элементов подгруппы скандия получается приближенная линейная корреляция (рис. 6, 7), позволяющая оценивать давление насыщенного пара галогенидов актиния.

Таким образом, на основе методов сравнительного расчета получены линейные соотношения между значениями давлений насыщенного пара галогенидов подгруппы скандия и значениями давления насыщенного пара фторида кальция, что расширяет температурные диапазоны сведений об искомых $P_{\text{нас}}$. Показана принципи-

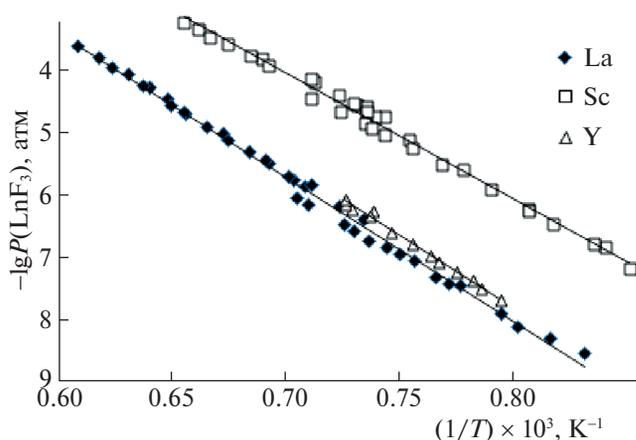


Рис. 4. Температурные зависимости давления насыщенного пара ScF_3 , YF_3 и LaF_3 .

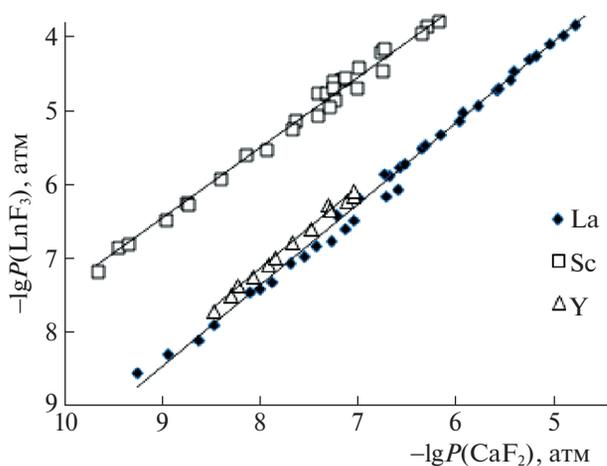


Рис. 5. Взаимосвязь давления насыщенного пара LaF_3 , ScF_3 , YF_3 с $\lg P \text{CaF}_2$.

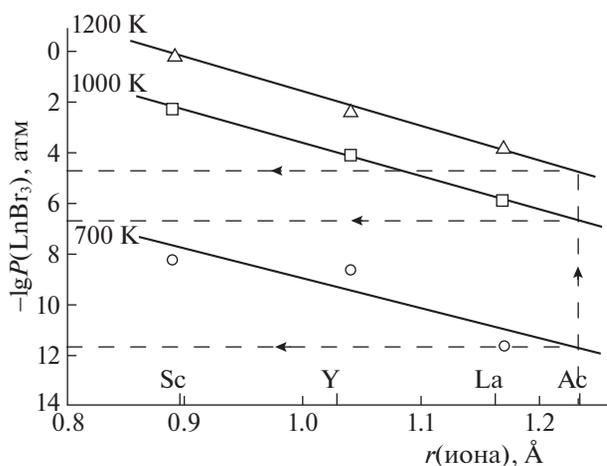


Рис. 6. Зависимости $\lg P(\text{LnBr}_3)$ от r (иона) в ряду Sc, Y, La, Ac при разных температурах.

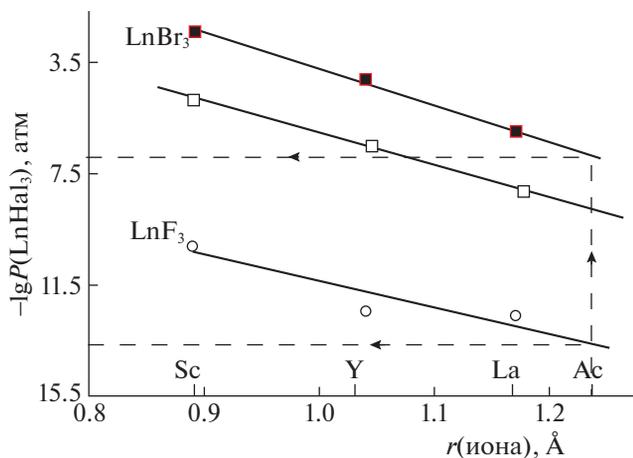


Рис. 7. Зависимости давления насыщенного пара фторидов и бромидов при 1000 К от ионного радиуса элемента подгруппы скандия.

альная возможность оценки неизвестных значений $P_{\text{нас}}$ для галогенидов актиния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mar R.W., Searcy A.W. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 4. P. 888.
2. Kent R.A., Zmbov K.E., Kanan A.S. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. № 6–7. P. 1419.
3. Дудчик Г.П., Махмадмуродов А., Поляченко О.Г. // Химия и хим. технология. Вып. 9. Минск: Высш. школа, 1975. С. 13.
4. Дудчик Г.П., Махмадмуродов А., Поляченко О.Г. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 8. С. 2159.
5. Пашилкин А.С., Дробот Д.В., Шевцова З.Н., Коршунов Б.Г. // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. № 12. С. 2811.
6. Petzel T. // Z. Anorg. Und Allg. Chem. 1973. V. 395. № 1. P. 1.
7. Махмадмуродов А. Термодинамическое исследование трибромидов РЗЭ: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: 1976. 15 с.
8. Махмадмуродов А., Темурова Н., Шарипов А. // Изв. АН Тадж. ССР, Отд-ние физ. мат., хим. и геолог. 1989. № 1. С. 39.
9. Погребной А.М. Молекулярные и ионные ассоциаты в парах над хлоридами РЗЭ. Автореф. ... к.х.н. Иваново: 2004. 16 с.
10. Shimazaki E., Niwa K. // Z. anorg. allg. Chem. 1962. V.314. P. 21.
11. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H. // Z. anorg. allg. Chem. 1939. V. 242. № 2. P. 161.
12. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
13. Gary B.D., Green J.W., Bautista R.G., Margrave J.L. // J. Phys. Chem. 1967. V. 67. № 4. P. 877.
14. Shulz D.A., Searcy A.W. // J. Phys. Chem. 1967. V. 67. № 1. P. 103.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР 0–100°C И ДАВЛЕНИЙ 1–9 КБАР

© 2021 г. В. Г. Приданов^{а,*}, В. И. Хоничев^{а,**}

^а Новосибирский государственный педагогический университет, 630055 Новосибирск, Россия

*e-mail: valerij.pridanoff@yandex.ru

**e-mail: vit.1939@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2020 г.

После доработки 01.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

На основе численного анализа экспериментальных данных по скорости звука и коэффициенту теплового расширения воды представлено подробное термодинамическое описание ее свойств в интервале давлений 1 бар $< p < 9$ кбар и температур $0^\circ\text{C} < t < 100^\circ\text{C}$. Данный интервал давлений и температур, на наш взгляд, наиболее интересен с точки зрения исследования микроструктуры воды.

Ключевые слова: давление, температура, уравнение состояния, численный эксперимент, программа “Агرافер”, изотермы, изобары, изотермическая сжимаемость

DOI: 10.31857/S0044453721010234

Структура и динамические свойства воды ввиду огромной роли ее в природе — тема многочисленных научных публикаций. Достаточно полный их обзор дан в работе [1]. Вода обладает весьма сложной микроструктурой, до сих пор являющейся предметом дискуссий. Традиционно микроструктуру жидкой воды связывают со склонностью ее молекул образовывать четыре водородные связи с тетраэдрической ориентацией [2].

В результате компьютерного моделирования ее структуры было установлено, что сетка водородных связей рыхлая, в ней при всех температурах довольно велика доля больших полостей (“дыр”), остающихся пустыми, и в которых можно поместить как минимум одну молекулу [3].

Сравнительно недавно (2011 г.) были проведены прецизионные рентгеновские эксперименты [4], приведшие авторов этой работы к сомнению в справедливости традиционной картины микроструктуры воды. Авторы [4] полагают, что вода представляет собой смесь двух жидкостей с разным внутренним строением: одна из них флуктуирующая жидкость низкой плотности с тетраэдрически ориентированными водородными связями, другая — жидкость с высокой плотностью и существенно разрушенными водородными связями.

Таким образом, непростая проблема микроструктуры воды еще более усложняется. Решение же этой проблемы играет очень важную роль, поскольку стали бы понятны причины многих аномальных свойств воды.

Хотелось бы в связи с проблемами микроструктуры воды обратить внимание на следующее. Практически все экспериментальные работы и численное моделирование структуры воды проводятся при нормальном давлении. Что происходит со структурой воды при повышении давления? В этой связи представляет интерес работа [5]. В ней экспериментально исследовалась зависимость среднего расстояния R_{00} между молекулами при $t = 20^\circ\text{C}$ в зависимости от давления. Анализ этой зависимости показывает, что при давлении $p \geq 5$ кбар расстояние R_{00} ведет себя так же, как и в нормальной гомогенной жидкости, а именно слабо и монотонно уменьшается при повышении давления.

В интервале же давлений $p_0 < p < 5$ кбар расстояние R_{00} ведет себя довольно необычно. При давлении $p \approx 2$ кбар оно принимает минимальное значение, а при увеличении давления вплоть до $p \approx 5$ кбар не только не уменьшается, а напротив, возрастает. Понятно, что обоснованность тех или иных гипотез, связанных с этим вопросом, требует знания физических свойств воды при достаточно больших давлениях.

Цель данной работы — на основе экспериментальных данных по скорости $C(p, t)$ звука в воде [6] и коэффициента изобарного теплового расширения $\alpha(p, t) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ [7, 8] (эти данные после обработки приведены в Приложении, табл. 1, 2) представить подробное описание термодинами-

Таблица 1. Значения коэффициентов $A(\Delta p)$, $B(\Delta p)$

Δp , кбар	0	1	2	3	4
$A(\Delta p)$	0.0885	0.0448	0.0238	0.0151	0.0104
$B(\Delta p)$	-7.125×10^{-4}	-0.890×10^{-4}	0.95×10^{-4}	6.563×10^{-5}	9.375×10^{-6}
Δp , кбар	5	6	7	8	9
$A(\Delta p)$	0.0108	0.0154	0.0263	0.0333	0.0375
$B(\Delta p)$	1.203×10^{-4}	-3.659×10^{-4}	-7.5×10^{-4}	-1.041×10^{-3}	-1.25×10^{-3}

Таблица 2. Зависимость γ от Δp

Δp , кбар	0	1	2	3	4
$\gamma(\Delta p, 40^\circ\text{C})$	1.028114	1.036737	1.045315	1.054	1.062765
Δp , кбар	5	6	7	8	9
$\gamma(\Delta p, 40^\circ\text{C})$	1.071597	1.080204	1.090011	1.100489	1.11334

ческих свойств воды в интервале давлений 1 бар $< p < 9$ кбар – верхней границы экспериментальных данных работы [6]. Интервал температур, рассматриваемый в работе: $0^\circ\text{C} < t < 100^\circ\text{C}$.

Воспользуемся данными по скорости звука (Приложение, табл. 1) и соотношением для определения объема $V(p, t)$ воды:

$$C^2 = -\frac{C_p/C_v}{M} \frac{V^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (1)$$

Здесь C_p , C_v – теплоемкости при постоянных давлении и объеме; V – объем одного моля жидкости; M – молярная масса. Примем в качестве первого приближения предположение о независимости $\gamma(p, t) = C_p/C_v$ от давления $\gamma(p, t) \approx \gamma(p_0, t)$. Тогда из (1) получаем

$$V(p, t) = \frac{V(p_0, t)}{1 + \frac{V(p_0, t)\gamma(p_0, t)}{M} \int_{p_0}^p \frac{dp}{C^2(p, t)}}. \quad (2)$$

Интегрирование (2) проводилось численно системой “Agrafer”. Последующая на основе полученных результатов оценка коэффициента изобарного теплового расширения приводит к большим погрешностям. Дело в том, что коэффициент $\alpha(p, t)$ очень мал ($\approx 10^{-4}$) и использованному

методу получения $V(p, t)$ на основе (2) в предположении $\gamma(p, t) \approx \gamma(p_0, t)$ не хватает точности.

В дальнейшем в качестве основы используют экспериментальные данные непосредственно по самому коэффициенту изобарного теплового расширения воды [7, 8]. Экспериментальные данные в указанных работах выполнены в мелко-масштабном графическом виде. В табл. 2 Приложения они представлены после соответствующей обработки. Данные этой таблицы удовлетворительно описываются следующей эмпирической формулой:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 10^{-4} \{4 + A(\Delta p)(t - 40) + B(\Delta p)(t - 40)^2\}, \quad \Delta p = p - p_0. \quad (3)$$

Значения Δp везде даны в килобарах, t – температура, $^\circ\text{C}$; $\Delta p = p - p_0$, $p_0 = 1$ бар. Коэффициенты $A(\Delta p)$, $B(\Delta p)$ приведены в табл. 1.

Интегрирование (3) дает для объема $V(\Delta p, t)$ следующее соотношение:

$$V(\Delta p, t) = V(\Delta p, 40^\circ\text{C}) \times \exp\{-0.016 + 10^{-4} f(\Delta p, t)\}, \quad (4)$$

$$f(\Delta p, t) = 4t + \frac{1}{2} A(\Delta p, t)(t - 40)^2 + \frac{1}{3} B(\Delta p, t)(t - 40)^3.$$

Далее везде рассматривался 1 моль воды. В выражении (4) удобно было выбрать в качестве амплитуды объем при $t = 40^\circ\text{C}$. Для сравнения на рис. 1 представлены распределения объемов V при $t = 0$ и 96.5°C , полученные по формуле (2) (пунктир) и по формуле (4). Видно, что полученные данные по зависимости объема от давления качественно совпадают. Отсюда можно сделать вывод, что, во-первых, проделанная обработка графического материала имеет небольшую погрешность, и, во-вторых, формула (4) позволяет в отличие от (2) вычислять производную по температуре с удовлетворительной точностью. Следует обратить внимание также на то, что в (4) в качестве амплитуды взято $V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$ первого приближения и, таким образом, это значение должно быть в дальнейшем уточнено.

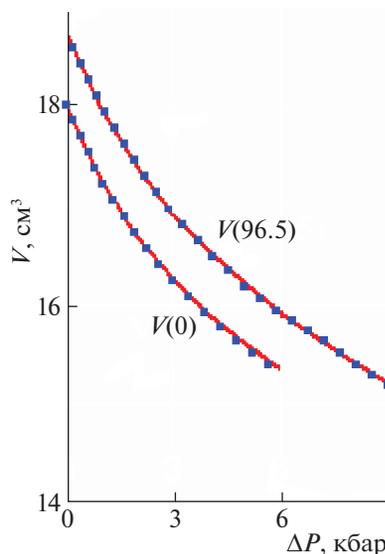


Рис. 1. Распределения объемов.

Далее, подставляя полученные значения $V(p, t)$ в (2), находим в том же первом приближении $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T(p, t)$. Зная эти величины, можно получить значения внутренней энергии $U(p, t)$ в первом приближении. Для этого используем соотношение из работы [9]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -TV\alpha - (\Delta p + p_0)\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (5)$$

а из (5) следует искомое соотношение

$$U(\Delta p, t) = U(0, t) + \int_0^{\Delta p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp, \quad (6)$$

которое численно интегрируется системой “Agrafer”.

Чтобы не перегружать работу, здесь не приводятся численные значения величин, рассчитанных в первом приближении. Полученные значения для $V, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, U$ дают возможность получить в первом же приближении распределения C_p и C_v ,

а, следовательно, и γ с помощью соотношений из той же работы [9]:

$$C_p = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_p + (\Delta p + p_0)V\alpha, \quad (7)$$

$$C_v = C_p + T \frac{(V\alpha)^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}. \quad (8)$$

Сейчас можем получить значения термодинамических величин воды в окончательном варианте (второе приближение). Приведем зависимость γ от Δp при температуре $t = 40^\circ\text{C}$ первого приближения в табл. 2.

Видно, что при больших давлениях величина γ отличается от единицы на $\sim 10\%$.

Подставляя эти данные в (2) и учитывая, что сейчас γ нельзя выносить из-под знака интеграла, получаем при численном интегрировании во втором приближении амплитуду $V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$ (табл. 3).

Фактически соотношение (4) с амплитудой $V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$ из табл. 3 представляет собой *термическое уравнение состояния* жидкой воды, справедливое до давления ~ 9 кбар.

Таблица 3. Величины амплитуды $V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$ при различных Δp

Δp , кбар	0	1	2	3	4
$V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$	18.15628	17.45764	16.91526	16.47667	16.11069
Δp , кбар	5	6	7	8	9
$V(\Delta p, 40^\circ\text{C})$	15.79766	15.52434	15.28126	15.06177	14.86108

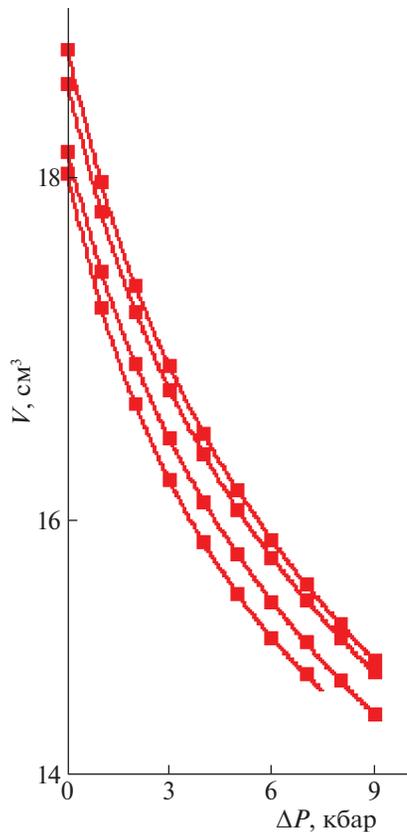
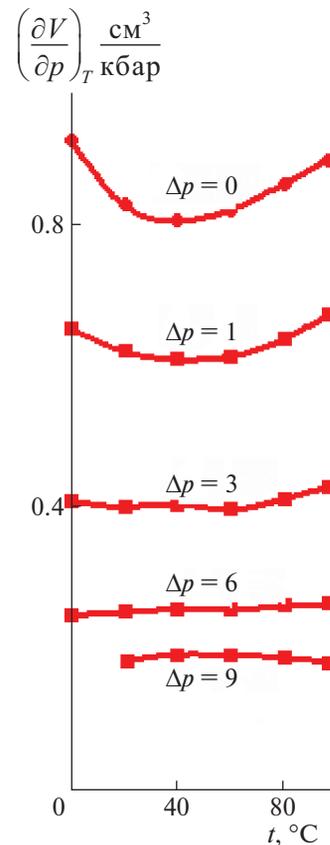


Рис. 2. Зависимости объема от давления.

Рис. 3. Изобары производных $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

Подставляя эти значения в (4), находим распределение объема $V(\Delta p, t)$ (Приложение, табл. 3). Для иллюстрации на рис. 2 представлены зависимости объема V от давления для температур $t = 0, 40, 80, 96.5^\circ\text{C}$. Подставляя $V(\Delta p, t)$ и $\gamma(\Delta p, t)$ в (1), находим во втором приближении $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Значения $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ меньше 0. В Приложении (табл. 4) приводятся значения модуля этой величины. На рис. 3 и 4 представлены изобары и изотермы этой величины. Дано сравнение со значениями первого приближения. Так как изотермы от 0°C до 96.5°C охватывают очень узкую область, то первое приближение дано только для 0°C .

Из (5) следует выражение для внутренней энергии

$$U(\Delta p, t) = U(0, t) + \int_0^{\Delta p} V(1 - \alpha t) dp - \Delta p V + p_0 \{V(0, t) - V(\Delta p, t)\}. \quad (9)$$

В (9) используется не $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, как в (6), а непосредственно экспериментально определенная величина $\alpha(\Delta p, t)$.

Значения $U(0, t)$ взяты из работы [10]. На рис. 5 и 6 представлены изотермы и изобары этой величины. Численные значения представлены в табл. 5 Приложения.

Далее, используя в формулах (7) и (8) второе приближение для величин $U, V, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, получаем в окончательном виде теплоемкости C_p и C_v и γ (табл. № 6–8 Приложения).

Для определения энтропии $S(\Delta p, t)$ воспользуемся значениями $C_p(\Delta p, t)$ и соотношением

$$S(\Delta p, t) = S(\Delta p, 0) + \int_0^t \frac{C_p(\Delta p, t)}{T} dt. \quad (10)$$

Начальные данные для энтропии $S(\Delta p, t)$ определяем из следующих выражений:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, t)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, t)} \frac{\partial(p, V)}{\partial(p, V)} = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

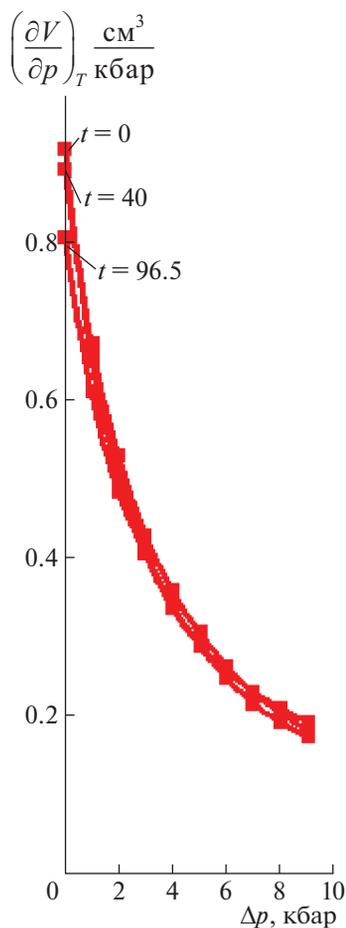


Рис. 4. Изотермы производных $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

Отсюда следует

$$S(\Delta p, 0) = S(0, 0) - \int_0^{\Delta p} \alpha(\Delta p, 0) V(\Delta p, 0) dp, \quad (11)$$

$$S(0, 0) = -1.8015 \times 10^{-3} \text{ Дж/К [10].}$$

Воспользовавшись далее табл. 2 и 3 Приложения после численного интегрирования, получаем $S(\Delta p, 0)$ (рис. 7 и 8; Приложение, табл. 9).

В Приложении (табл. 10) представлены численные значения изотермической сжимаемости $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. Численные значения внутреннего давления даны в Приложении (табл. 11)

$$P_{in} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{T\alpha V}{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]} - (\Delta p + p). \quad (12)$$

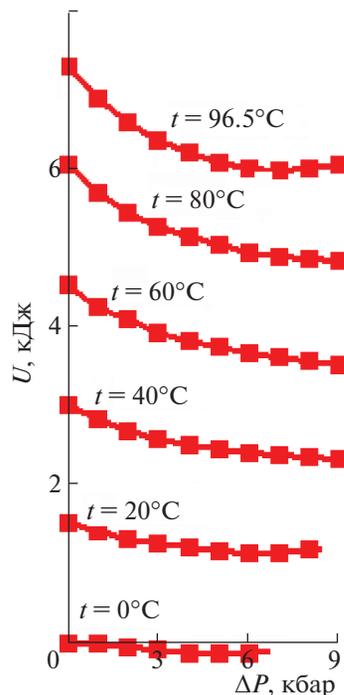


Рис. 5. Изотермы внутренней энергии.

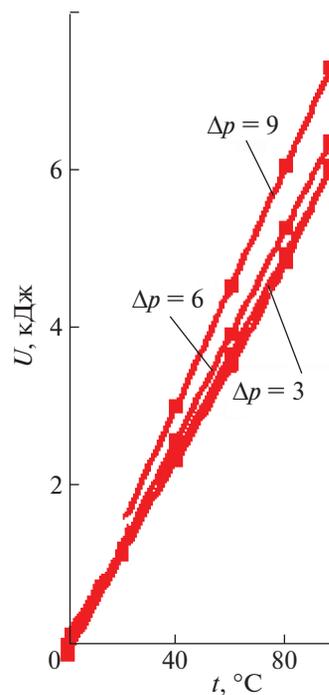


Рис. 6. Изобары внутренней энергии.

Следует заметить, что в отношении знака в определении P_{in} есть и другая точка зрения [11].

Таким образом, на основе экспериментальных данных по скорости звука и коэффициенту изо-

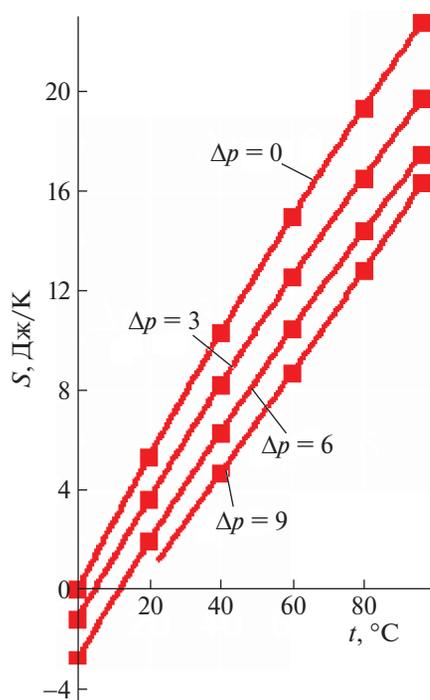


Рис. 7. Изобары энтропии.

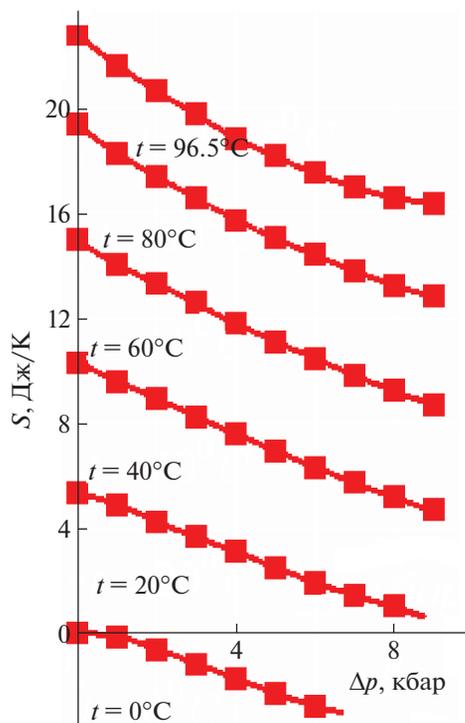


Рис. 8. Изотермы энтропии.

барического теплового расширения получено полное термодинамическое описание свойств воды в интервале температур $0^{\circ}\text{C} < t < 100^{\circ}\text{C}$ и в интервале давлений $1 \text{ бар} < p < 9 \text{ кбар}$. Поведение ряда термодинамических величин при умеренно больших давлениях оказывается весьма любопытным и требует своего физического истолкования на основе гипотез о микроструктуре воды.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны в электронной версии журнала по адресу DOI: 10.31857/S0044453721010234.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. С. 5.
2. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. и др. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 31.
3. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. и др. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 3. С. 451–458.
4. Nilsson A., Petersson L.D.M. // Chem. Phys. 2011. V. 389. P. 1–34.
5. Orhulkov A.V., Demianets Yu.Nu., Gorbaty Yu.E. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2.
6. Smith A.H., Lawson A.W. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 3. P. 351.
7. Эйзенберг Д., Кауцман. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 181 с.
8. Bridgmen P.W. The Physics of High Pressure of Water. Bell., London: Bell., 1931.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1954.
10. Галдин В.Д. Генераторы теплоты. Омск: СибАДИ, 2013.
11. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Панкин К.Е., Батов Д.В. // Наука и технология. 2012. № 2. С. 65.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:539.3

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ НЕКОТОРЫХ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С 50 мас. %
АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД
ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Жорин^{a,*}, М. Р. Киселев^{b,**}

^a Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, 119991 Москва, Россия

^b Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
119991 Москва, Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

**e-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 16.04.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

Методами ДСК и термогравиметрии показано, что термическое разложение антрацена, адамантана, меламина, пентаэритрита, циануровой, аспарагиновой и янтарной кислот сопровождается эндотермическими эффектами. Установлено, что энтальпии эндопроцессов варьировались от 500 Дж г⁻¹ в адамантане до 1900 Дж г⁻¹ в пентаэритрите и зависели от элементного состава органических соединений. Пластическое деформирование смесей органических веществ с 50 мас. % алюминия осуществлено под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. На термограммах смесей с антраценом, меламином и циануровой кислотой в Т-диапазоне разложения органики выявлены эндотермические пики, а на термограммах смесей с адамантаном, янтарной кислотой, пентаэритритом и аспарагиновой кислотой – экзотермические. На термограммах всех смесей в Т-диапазоне 400–800 °С зарегистрированы экзопроцессы, связанные с окислением и азотированием алюминия. Определены суммарные энтальпии экзопроцессов в деформированных образцах, которые варьировались от 1.9 кДж г⁻¹ в смеси в меламином до 36.0 кДж г⁻¹ в смеси с пентаэритритом. Установлена зависимость результатов ДСК- и термогравиметрических исследований от газовой среды, в которой проводили измерения – воздух, азот или аргон.

Ключевые слова: высокое давление, пластические деформации, окисление алюминия, экзотермические процессы, эндотермические процессы

DOI: 10.31857/S0044453721010337

Окисление металлов в воздушной среде сопровождается выделением большого количества энергии. Для получения максимальной энергии в единицу времени используют порошки металлов разной дисперсности, имея в виду, что, чем выше дисперсность порошка, тем больше его удельная поверхность. Активность порошкообразного металла будет также зависеть от структуры поверхности и от веществ, контактирующих с этой поверхностью. Интерес к процессу окисления металлических порошков связан с тем, что порошкообразные металлы оказывают сильное влияние на процессы, протекающие в твердых топливах и взрывчатых веществах. Один из наиболее эффективных металлов, используемых в качестве компонентов твердых топлив, – алюминий [1, 2]. В настоящее время проводятся широкие исследования процесса горения как индиви-

дуальных порошков алюминия разной дисперсности [3], так и смесей алюминия с разными компонентами с целью интенсификации процесса горения [4]. В работе [5] исследовали влияние нитроцеллюлозы, олеиновой и стеариновой кислоты на процесс окисления нанодисперсных порошков алюминия. Авторы [6] установили, что скорость окисления наночастиц алюминия с покрытием из олеиновой кислоты выше, чем с оксидным или фторполимерным покрытием, нанесенным на поверхность. В [7] было установлено, что скорость горения алюминия в нанокompозитах алюминий–октоген тем выше, чем больше размер кристаллов октогена на частицах металла.

Известно, что свежееобразованная поверхность алюминия обладает высокой химической активностью, но на воздухе быстро пассивируется

прочной оксидной пленкой. Один из способов достижения высокой активности поверхности алюминия — получение из него ультрадисперсных порошков [8, 9]. Получаемые порошки, однако, настолько активны, что сгорают при контакте с воздухом. Это затрудняет исследование химических взаимодействий со свежесформированной поверхностью алюминия. Высокую реакционную способность проявляют материалы, подвергнутые механической обработке — измельчению в шаровой мельнице [10]. В работах [11–14] установлено, что алюминий проявляет высокую химическую активность не только непосредственно при измельчении, но и при нагревании измельченных композиций.

Эффективным методом создания свежескрытой поверхности в твердых телах различной химической природы является пластическое деформирование под высоким давлением на аппаратуре высокого давления типа наковален. Пластическое деформирование под высоким давлением гетерогенных смесей приводит к уменьшению размеров индивидуальных частиц, образованию свежескрытых поверхностей и формированию протяженной межфазной границы.

На разнородных соприкасающихся поверхностях за счет переноса заряда из одного материала в другой формируются двойные электрические слои. Структурные дефекты служат ловушками для инжектированных зарядов. При пластическом деформировании увеличивается количество структурных дефектов, а высокое давление усиливает инжекцию электронов из металла наковален в диэлектрические образцы. Таким образом, не только атомы и молекулы, лежащие на поверхностях раздела, но атомно-молекулярные слои, прилегающие к поверхности, оказываются в поле действия сильных градиентов электрических полей. Это приводит к поляризации электронной структуры молекул органического компонента, что проявляется в изменении его реакционной способности. Возможно, именно с этим эффектом связано то, что химические процессы при пластическом деформировании в различных веществах протекают без инициаторов и катализаторов. По завершению деформирования и снятия давления часть структурных дефектов с захваченными электронами выйдет из вещества, а часть останется; сохранится и межфазная граница. Таким образом, часть молекул останется в поляризованном состоянии, что может проявиться в термоинициируемых процессах в деформированных смесях. При пластическом деформировании под высоким давлением смесей металл–органический компонент формируется плотный межфазный контакт, и органическое соединение будет препятствовать доступу кислорода к поверхности алюминия. Низкомолекулярные органические вещества — кислоты, спирты, амиды — сильно

различаются по своей химической активности. Некоторые из них при пластическом деформировании под высоким давлением химически инертны, а некоторые претерпевают химические превращения. Это означает, что они могут взаимодействовать с высокоактивным алюминием уже при пластическом деформировании, образуя на поверхности алюминиевых частиц слой новых продуктов, которые могут по-разному влиять на химические процессы при последующем нагревании деформированных смесей. В этой связи представляет интерес исследование термостимулируемых процессов в металлоорганических комплексах, полученных методом пластического деформирования под высоким давлением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны следующие органические соединения марки “х.ч.”: антрацен, адамантан, янтарная и аспарагиновая кислоты, меламин, циануровая кислота, пентаэритрит, а также алюминиевый порошок марки АСД 8. На термограмме исходного алюминия присутствует эндотермический пик плавления с максимумом при 665°C и энтальпией 300 Дж г⁻¹; табличное значение энтальпии плавления составляет 390 Дж г⁻¹. Различие в энтальпиях может быть связано с оксидной пленкой на поверхности алюминиевых частиц; в этом случае содержание оксида в исходном алюминии может достигать 23 мас. %.

Органический компонент исходной смеси — 50 мас. % Al готовили в ступке. Обработку смесей под давлением 1 ГПа и комнатной температуре проводили на наковальнях из стали ХВГ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм. Для исследований выбирали кольцевую зону 10–20 мм. Образованные под давлением смеси анализировали на микрокалориметре Q600 TA INSTRUMENTS в воздушной среде, азоте и аргоне при скорости нагрева 20 К/мин; одновременно регистрировали тепловые эффекты и изменения массы образцов в температурном диапазоне 20–800°C. В работе использовали азот марки “нулевой” и аргон марки “ос.ч.”. Массу образцов варьировали в пределах 5–10 мг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Органические соединения, выбранные для исследования, при нагревании полностью разлагаются. Термическое разложение органических компонентов регистрировали термогравиметрическим методом по снижению массы образцов при нагревании. Эти процессы протекают в разных температурных диапазонах: 60–174°C для адамантана, 250–300°C для меламина, 180–250°C для янтарной кислоты, 170–280°C для антрацена,

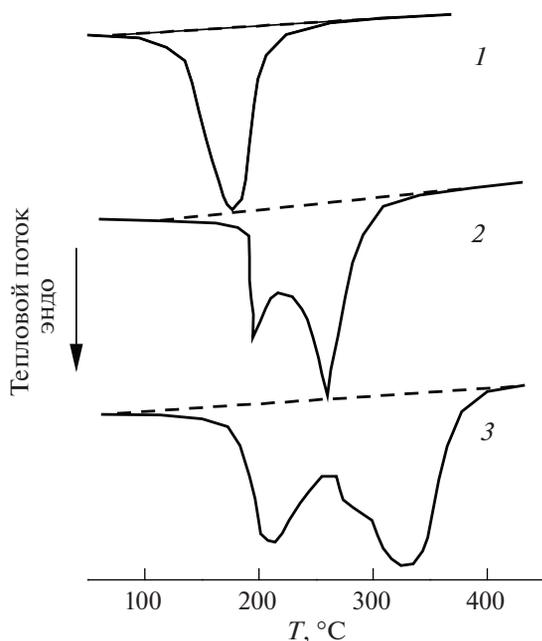


Рис. 1. Термограммы исходных органических соединений: алмазант (1), янтарная кислота (2), пентаэритрит (3).

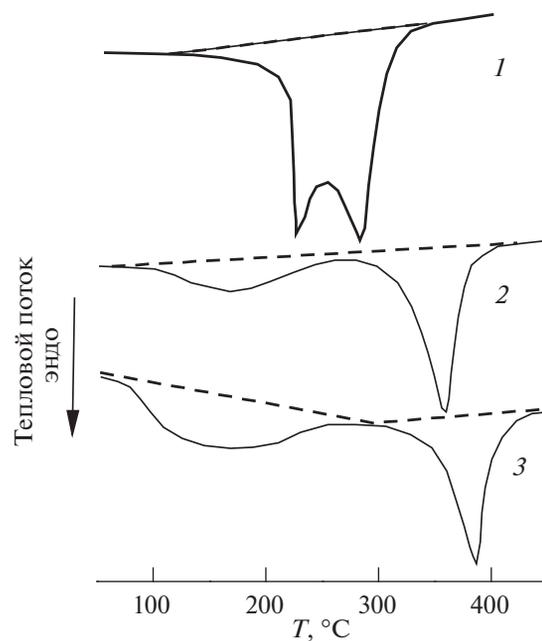


Рис. 2. Термограммы исходных органических соединений: антрацен (1), меламина (2), циануровая кислота (3).

200–350°C для пентаэритрита, 250–380°C для циануровой кислоты, 230–700°C для аспарагиновой. Как видно из приведенных данных, температурные диапазоны разложения органики для большинства исследуемых соединений различаются мало, а ширина температурного диапазона варьируется в пределах 110–150°C. Исключение составили алмазант, разложение которого проходило в диапазоне 50–174°C, и аспарагиновая кислота, разложение которой проходило в диапазоне 230–700°C. Потери массы в органических соединениях происходили в одну стадию; исключение составила аспарагиновая кислота, разложение которой проходило в три стадии.

Разложение органических соединений сопровождалось эндотермическими эффектами – на термограммах в температурных диапазонах разложения регистрировали соответствующие эндотермические пики. На термограмме алмазанта присутствовал одиночный эндопик, а на термограммах янтарной кислоты, пентаэритрита и антрацена – двойные эндопики (рис. 1, 2). На термограммах меламина и циануровой кислоты наряду с эндопиками в диапазоне разложения вещества регистрировали также эндопики при температурах ниже температуры начала разложения вещества; в этом диапазоне регистрировали малые изменения массы образцов (менее 0.5%), которые, скорее всего, связаны с вылетом адсорбированной воды (рис. 2).

Особое место в ряду исследуемых веществ занимает аспарагиновая кислота. Это соединение

разлагается в трех температурных диапазонах: 230–340, 340–450 и 450–700°C. В двух первых диапазонах разложение вещества сопровождается эндотермическими процессами, а в высокотемпературном диапазоне – экзотермическим (рис. 3).

Энтальпии эндотермических процессов разложения органических соединений приведены в табл. 1. Для меламина и циануровой кислоты данные таблицы относятся только к эндотермическим процессам при разложении вещества; энтальпии эндотермических процессов в низкотемпературной области составили 150 Дж г⁻¹ для меламина и 1500 Дж г⁻¹ для циануровой кислоты. В случае аспарагиновой кислоты в табл. 1 приведена суммарная энтальпия эндотермического процесса (энтальпия экзотермического процесса в диапазоне 450–800°C достигала 2600 Дж г⁻¹ при потерях массы 36%). Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что энтальпии разложения исследуемых органических соединений могут различаться в ~4 раза.

Выбранные органические соединения кроме углерода и водорода содержат кислород и азот. Представляет интерес сопоставить энтальпии эндотермических процессов разложения органических веществ с их элементарным составом. В табл. 1 приведены данные о содержании углерода, кислорода и азота в исследуемых соединениях. Алмазант и антрацен содержат самое большое количество углерода из всех выбранных органических компонентов и при этом демонстрируют самые маленькие энтальпии эндотермических процессов. Увеличе-

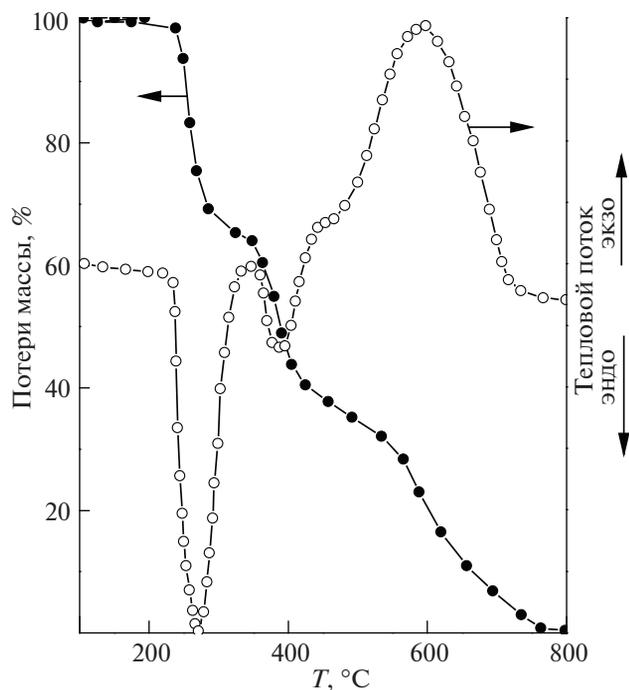


Рис. 3. Потери массы (1) и термограмма (2) для аспарагиновой кислоты.

ние содержания углерода при переходе от адамантана к антрацену приводит к увеличению энтальпии эндоэффекта.

Наибольшие значения энтальпий были зарегистрированы в веществах, которые в своем строении содержат кислород и азот. Так, молекула четырехатомного спирта пентаэритрита содержит 50% углерода и 47% кислорода, а энтальпия эндопроцесса достигала 1900 Дж г^{-1} . В молекуле янтарной кислоты содержание углерода снизилось до 40% (в 1.32 раза), а содержание кислорода возросло до 54% (в 1.15 раза); при этом энтальпия эндопроцесса снизилась до 1400 Дж г^{-1} (в 1.18 раза по сравнению с пентаэритритом). В аспарагиновой кислоте содержание углерода составляет 36%

Таблица 1. Элементный состав органических соединений и энтальпии эндотермических процессов (ΔH , Дж/г) при термическом разложении

Вещество	C, %	O, %	N, %	ΔH
Адамантан	88	—	—	500
Антрацен	94	—	—	580
Меламин	28	—	67	850
Циануровая к-та	28	37	32	860
Аспарагиновая к-та	36	48	10	1400
Янтарная к-та	40	54	—	1600
Пентаэритрит	50	47	—	1900

(снизилось в 1.39 раза по сравнению с пентаэритритом), содержание кислорода не изменилось и появилось 10% азота, а энтальпия эндопроцесса снизилась в 1.36 раза, т.е. так же, как и содержание углерода. В циануровой кислоте содержится 28% углерода, т.е. в 1.38 раза меньше, чем в пентаэритрите, а содержание кислорода меньше в 1.27 раза; при этом в состав молекулы циануровой кислоты входит 32% азота. Энтальпия эндопроцесса в циануровой кислоте составила 860 Дж г^{-1} , т.е. снизилась в 2.2 раза по сравнению с пентаэритритом. В меламине и циануровой кислоте одинаковое содержание углерода, но в меламине нет кислорода, а азота содержится в 2 раза больше, чем в циануровой кислоте. При этом энтальпии эндопроцессов в обоих веществах одинаковые, т.е. не зависят от содержания кислорода и азота в молекулах.

На рис. 4 приведены зависимости энтальпии эндопроцессов от содержания в органических молекулах углерода, кислорода и азота. Как видно из приведенных данных, энтальпия эндопроцесса монотонно возрастает с увеличением содержания в молекулах углерода. Энтальпии эндопроцессов также возрастают при увеличении содержания в молекулах кислорода, а зависимость имеет экстремальный вид, достигая максимума в случае пентаэритрита. В случае азота максимальное значение энтальпии регистрировали при 10%-ном содержании азота в молекуле, а в диапазоне 30–60% величина энтальпии не зависела от содержания азота в органической молекуле.

На рис. 5 приведена зависимость энтальпии эндопроцессов в разных соединениях от суммарного содержания в них углерода и кислорода, которая свидетельствует о линейном росте энтальпии эндопроцессов по мере увеличения суммарного количества углерода и кислорода в органических молекулах.

В пентаэритрите, содержащем четыре карбоксильные группы, величина теплового эффекта разложения органической молекулы, отнесенного к одной карбоксильной группе, составляет 475 Дж г^{-1} . В янтарной кислоте содержится две карбонильных группы, а среднее значение энтальпии эндопроцесса в расчете на одну функциональную группу составляет 800 Дж г^{-1} . Аспарагиновая кислота содержит две карбонильных и одну аминную группу; в этом случае среднее значение энтальпии эндопроцесса на одну функциональную группу составляет 466 Дж г^{-1} . Таким образом, энтальпия разложения органических молекул зависит не только от их атомного состава, но и от функциональных групп, входящих в состав молекул.

На термограммах деформированных смесей можно выделить диапазон разложения органических компонентов (20–400°C) и диапазон 400–

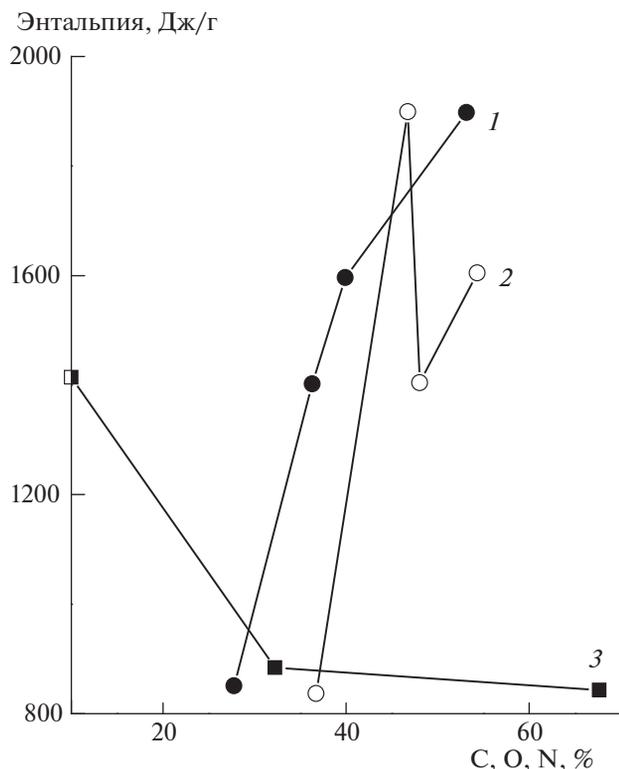


Рис. 4. Энтальпии эндоэффектов в исходных органических веществах в зависимости от содержания в молекулах углерода (1), кислорода (2) и азота (3).

800°C, в котором протекают экзопроцессы, связанные с окислением и азотированием алюминия. Характеристики тепловых процессов в этих T-диапазонах существенно различаются.

При нагревании деформированных смесей (органический компонент – 50 мас. % Al) в воздушной среде в T-диапазоне разложения органики регистрировали снижение массы образцов; этот процесс начинался уже при комнатной температуре, и при 200°C потери массы достигали 2–5%; в смеси с адамантаном потерю масс (2%) регистрировали уже при 100°C. Снижение массы в деформированных смесях было всегда меньше 50%. Это может быть связано с образованием термостойких продуктов как при обработке под давлением, так и при нагревании образцов за счет взаимодействия продуктов разложения органики с атомами алюминия на свежескрытой поверхности металлических частиц. В этом случае наиболее вероятно образование карбидов и нитридов алюминия.

В табл. 2 приведены данные о потерях массы в деформированных смесях, полученные в разных газовых средах. Как видно, самое большое значение получено для смеси с антраценом, а самое маленькое – для смеси с циануровой кислотой. В табл. 3 приведены данные о количестве термо-

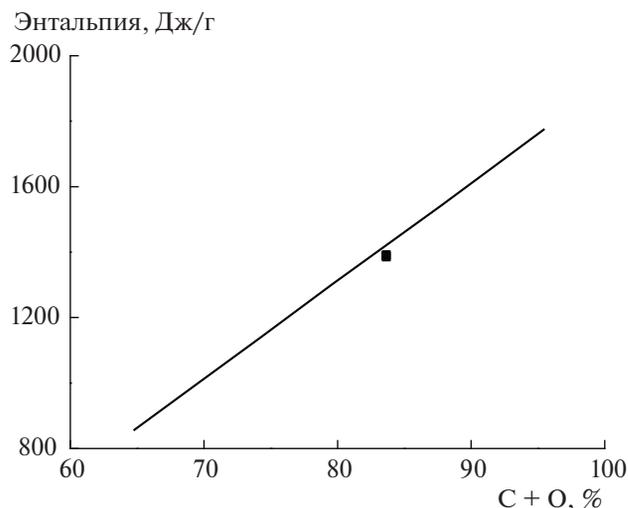


Рис. 5. Энтальпии тепловых эффектов разложения органических веществ в зависимости от суммарного содержания в молекулах углерода и кислорода.

стойких продуктов в различных смесях, рассчитанные на основе результатов табл. 2.

Количество образующихся термостойких продуктов напрямую связано с химической активностью вещества – чем больше химическая активность, тем больше образуется термостойких продуктов. Из данных табл. 3 видно, что наибольшую химическую активность проявила смесь с циануровой кислотой, а наименьшую – смесь с малоактивным в обычных условиях антраценом. Выбранные для исследования кислоты в обычных условиях различаются по своей химической активности. Так, для самой сильной аспарагиновой кислоты константы диссоциации составляют $K_1 = 750 \times 10^{-5}$, $K_2 = 17.7 \times 10^{-5}$, для янтарной кислоты – $K_1 = 6.4 \times 10^{-5}$, $K_2 = 0.27 \times 10^{-5}$, а для циануровой кислоты – $K_1 = 6.3 \times 10^{-7}$, $K_2 = 7.8 \times 10^{-11}$. По данным табл. 3, самую высокую химическую активность (наибольшее количество термостой-

Таблица 2. Снижение массы ($-\Delta m$, %) в деформированных смесях при измерениях в разных газовых средах и приращение массы ($+\Delta m$, %) в воздушной среде

Вещество	$-\Delta m$, %			$+\Delta m$, %
	воздух	азот	аргон	
Антрацен	48.5	50.0	50.0	6.4
Меламин	40.2	45.6	38.5	11.8
Адамантан	39.2	45.0	32.5	2.7
Пентаэритрит	30.3	29.4	29.6	14.0
Аспарагиновая к-та	29.2	22.5	23.5	10.3
Янтарная к-та	20.3	28.6	24.6	6.7
Циануровая к-та	6.8	34.7	11.9	–

Таблица 3. Количество образовавшихся термостойких продуктов (%) при разложении органических компонентов при измерениях в разных газовых средах

Вещество	Воздух	Азот	Аргон
Антрацен	1.5	0	0
Меламин	9.8	4.4	11.5
Адамантан	10.8	5.0	17.5
Пентаэритрит	19.7	20.6	20.4
Аспарагиновая к-та	20.8	27.5	26.5
Янтарная к-та	29.7	21.4	25.4
Циануровая к-та	43.2	15.3	38.1

ких продуктов) регистрировали в смеси с циануровой кислотой – 43.2%, а в смеси с аспарагиновой – только 20.8%. Обращает также на себя внимание тот факт, что при оценке химической активности смесей по количеству образующихся термостойких продуктов активность пентаэритрита в воздушной среде мало отличается от активности аспарагиновой кислоты.

При измерениях деформированных смесей в азоте исключается участие кислорода в образовании термостабильных продуктов; в этой связи можно было ожидать увеличения потери массы. В табл. 2 приведены данные о потерях массы, а в табл. 3 – расчетные значения образующихся термостойких продуктов в деформированных смесях, полученных при измерениях в азоте. В большинстве смесей регистрировали снижение количества термостойких продуктов; особенно сильное в смеси с циануровой кислотой – в 2.8 раза. В смеси с пентаэритритом различие результатов, полученных в воздушной среде и в азоте, практически отсутствует. Возможно, это связано с тем, что в состав пентаэритрита входит 47% кислорода, который и участвует в образовании термостойких продуктов в смеси. Только в смеси с аспарагиновой кислотой, содержащей 10% азота, регистрировали увеличение количества термостойких продуктов при измерении в азоте. В ряду аспарагиновая кислота – янтарная кислота – циануровая кислота снижение количества термостойких продуктов происходило в соответствии со снижением силы кислот.

Нагревание смесей в инертном аргоне полностью исключает участие химически активных компонентов воздушной смеси – кислорода и азота – в образовании термостойких продуктов. Исходя из этого, можно было ожидать, что снижения массы в смесях при измерениях в аргоне будут больше, чем при измерениях в азоте или в воздушной среде.

В табл. 2 приведены результаты измерений потерь массы при нагревании деформированных смесей в аргоне, а в табл. 3 – рассчитанные коли-

чества образовавшихся термостабильных продуктов. Как видно из данных табл. 3, количество термостойких продуктов, образующихся при измерениях в аргоне, в случае смесей с антраценом, пентаэритритом и аспарагиновой кислотой мало отличается от результатов, полученных при измерениях в азоте. В случае смесей с меламином, адамантаном и циануровой кислотой количество термостойких продуктов больше, чем при измерениях в азоте в 2.6, 3.5 и 2.5 раза соответственно. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что количество термостойких продуктов в смесях с меламином, адамантаном пентаэритритом и аспарагиновой кислотой при измерениях в аргоне больше, чем при измерениях в воздушной среде. В смесях с янтарной кислотой и циануровой кислотой количество термостойких продуктов, полученных при измерениях в аргоне, меньше, чем при измерениях в воздушной среде в 1.17 и 1.13 раза соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в некоторых деформированных смесях химические процессы в аргоне, приводящие к образованию термостойких продуктов, протекают более интенсивно, чем на воздухе.

Во всех деформированных смесях при нагревании в воздушной среде в температурном диапазоне 400–800°C регистрировали возрастание массы образцов; такое приращение массы связано с окислением и азотированием алюминия. Увеличение массы в диапазоне 400–800°C составляло 6.4–14.0%; исключение составила смесь с адамантаном, в которой оно достигало 27.7% (табл. 2). В то же время в смеси с циануровой кислотой в высокотемпературном диапазоне вообще не удалось зарегистрировать приращения массы.

Все выбранные для исследования органические соединения полностью разлагаются при нагревании и, следовательно, сами не могут образовывать термостабильные продукты. Образование термостабильных продуктов происходит только в деформированных смесях в результате взаимодействия активных атомов алюминия на свежескрытых поверхностях металлических частиц с углеродом, кислородом и азотом. Это может происходить как при деформировании, так и при нагревании смесей.

Термическое разложение всех исходных низкомолекулярных соединений сопровождается эндоэффектами, которые регистрировали в Т-диапазоне разложения органики (рис. 1–3, табл. 1), а на термограммах нагревания деформированных смесей тепловые эффекты регистрировали в диапазоне 20–800°C. Тепловые эффекты при температурах выше 450–500°C связаны с энерговыделением при окислении алюминия.

В деформированных смесях с антраценом, меламином и циануровой кислотой снижение мас-

сы образцов сопровождалось эндопиками на термограммах, по форме повторявших эндопики на термограммах исходных органических компонентов. В смесях с пентаэритритом, янтарной кислотой, аспарагиновой кислотой и адамантаном разложение органики проходило в двух Т-диапазонах, и в каждом диапазоне на термограммах присутствовали экзопики (рис. 6).

В деформированных смесях различались не только энтальпии эндотермических процессов, но и потери массы. Поэтому для корректного сравнения энергетики эндопроцессов в этих смесях были рассчитаны “приведенные” энтальпии – отношение измеренной энтальпии эндопроцесса к потере массы ($\Delta H_{\text{прив}} = \Delta H / \Delta m$). В табл. 4 приведены значения “приведенных” энтальпий для исходных органических компонентов (съемка в воздушной среде) и для деформированных смесей, полученные при измерениях в разных газовых смесях. Данные таблицы для исходных соединений свидетельствуют о том, что энергия, необходимая для термического разложения антрацена, самая маленькая в ряду веществ, у которых разложение протекает с поглощением энергии. Представленные данные свидетельствуют о том, что эффект возрастания “приведенной” энтальпии в ряду исходной органики сохраняется в деформированных смесях и не зависит от газовой среды, в которой проводили измерения. “Приведенные” энтальпии, полученные при измерениях в воздушной среде и в аргоне, либо различались мало, либо совпадали. Значения “приведенной” энтальпии, рассчитанные для азота, были значительно меньше, чем для воздушной среды и аргона.

Данные о “приведенных” энтальпиях в деформированных смесях, в которых разложение органических компонентов сопровождалось экзоэффектами, приведены в табл. 5. В смеси с адамантаном процесс разложения органического компонента соответствовал одиночный экзопик независимо от газовой среды, в которой проводились измерения. В других же смесях разложению органики в азоте и аргоне соответствовали два пика. В этом случае “приведенные” энтальпии для экзопиков при более высоких температурах были больше, чем для низкотемпературных (исключение составили смеси с аспарагиновой кислотой, измеренные в азоте и аргоне).

При измерениях в воздушной среде значения “приведенной” энтальпии достигали 453–487–503 Дж (г %)⁻¹; в азоте максимальное значение составило 34–36 Дж (г %)⁻¹, а в аргоне – 210–255 Дж (г %)⁻¹. Как и в случае смесей с эндотермическим эффектом при разложении органических компонентов наименьшие значения “приведенной” энтальпии были получены при измерениях в азоте.

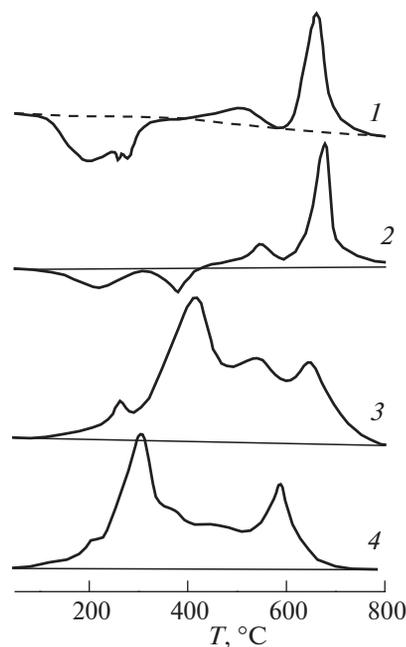


Рис. 6. Термограммы деформированных смесей с антраценом (1), меламином (2), аспарагиновой кислотой (3), пентаэритритом (4), полученные в воздушной среде.

Термограммы смесей, у которых экзопроцессы протекали во всем температурном диапазоне, различались по виду (рис. 6). На некоторых термограммах доминировали экзопики в Т-диапазоне разложения органики, на других же – экзопики в Т-диапазоне окисления алюминия. В большинстве исследованных смесей максимумы экзопиков, описывающих процесс окисления, находились в диапазоне 585–618°C, т.е. ниже плавления алюминия ($T_{\text{пл}} = 665^\circ\text{C}$), и только в смеси с циануровой кислотой максимум экзопика находился при 663°C.

В табл. 6 приведены суммарные энтальпии экзопроцессов в Т-диапазоне 20–800°C для деформированных смесей, измерения которых проводили в воздушной среде. Минимальные значения (1.87–2.8 кДж г⁻¹) были получены для смесей, у которых в Т-диапазоне разложения органического компонента регистрировали эндоэффекты, а

Таблица 4. “Приведенные” энтальпии эндопроцессов в Т-диапазоне разложения органики для исходных органических соединений и деформированных смесей при нагревании в воздушной среде, азоте и аргоне

Вещество	Исх.	Воздух	Азот	Аргон
Антрацен	5.8	18.1	3.1	17.3
Меламин	10.0	13.7	5.2	16.3
Циануровая к-та	33.0	76.4	10.2	76.0

Таблица 5. Суммарные энтальпии экзопроцессов (ΔH , кДж/г) в деформированных смесях, полученные при измерениях в воздушной среде, и приведенные энтальпии окисления алюминия ($\Delta H_{\text{прив}}$, Дж (г %)⁻¹) в этих смесях

Вещество	ΔH	$\Delta H_{\text{прив}}$
Меламин	1.87	258
Циануровая к-та	2.10	—
Антрацен	2.80	312
Адамантан	18.80	678
Аспарагиновая к-та	26.13	412
Янтарная к-та	28.40	522
Пентаэритрит	36.00	607

максимальные — в смесях, в которых разложение органики сопровождалось экзоэффектами. В этих смесях энтальпии варьировались от 18.8 кДж г⁻¹ в смеси с адамантаном до 36.0 кДж г⁻¹ в смеси с пентаэритритом. Следует отметить, что энтальпия образования Al₂O₃ составляет 14.9 кДж г⁻¹, Al(OH)₃ — 16.3 кДж г⁻¹, а AlN — 7.95 кДж г⁻¹.

Методом графического разделения пиков можно выделить энтальпии экзопиков, описывающих процессы разложения органических компонентов, и экзопиков в температурном диапазоне выше 400–450°C, в котором протекают процессы окисления и азотирования алюминия. Так же, как и в случае ранее описанных эндопроцессов для корректного сравнения энергетических характеристик тепловых процессов в смесях измеренные энтальпии экзопроцессов относили к соответствующему изменению массы образцов — “приведенная” энтальпия.

В табл. 6 приведены расчетные значения $\Delta H_{\text{прив}}$ для экзотермических процессов в смешанных образцах в T-диапазоне 400–800°C. Энтальпия окисления алюминия составляет 14 900 Дж г⁻¹, а, следовательно, “приведенная” энтальпия составит 149 Дж (г %)⁻¹. Видно, что “приведенные”

энтальпии во всех смесях в несколько раз превышают аналогичную характеристику для процесса образования оксида алюминия в обычных условиях.

Тепловой эффект химического процесса не зависит от пути протекания реакции, а только от различия энергий между исходными и конечными продуктами. Для увеличения теплового эффекта реакции необходимо перевести исходные компоненты в возбужденное (или предвозбужденное) состояние.

При сравнении данных табл. 5 и 6 можно заключить, что максимальное значение “приведенной” энтальпии процесса окисления алюминия лишь в 1.35 раза больше максимального значения “приведенной” энтальпии разложения органики.

На термограммах деформированных смесей, нагревание которых проводили в азоте и аргоне, присутствовали эндопики с максимумом при 659–663°C, относящиеся к плавлению алюминия (рис. 7). Измеренные энтальпии таких пиков приведены в табл. 7 — расчет энтальпий проведен на полную массу образцов. В исходных смесях содержалось 50 мас. % алюминия и энтальпия плавления такого количества алюминия должна составить 150 Дж г⁻¹.

При измерениях смесей антрацена в азоте и аргоне потери массы составили 50%, т.е. к началу плавления алюминия масса образцов составляла 50% от начальной, а тепловой эффект плавления рассчитывали на начальную массу образца. Для получения истинного значения энтальпии плавления необходимо удвоить полученное экспериментальное значение. В этом случае энтальпия плавления алюминия в смеси при измерениях в азоте составит 172 Дж г⁻¹, а при измерении в аргоне — 272 Дж г⁻¹, в обоих случаях энтальпия плавления в смесях меньше, чем в исходном алюминии.

На основе данных о потерях массы в деформированных смесях и об измеренных энтальпиях эндотермического процесса с максимумом при 659–663°C были рассчитаны энтальпии плавления

Таблица 6. “Приведенные” энтальпии экзопроцессов разложения органики в деформированных смесях, при измерениях в различных газовых средах

Вещество	Исх.	Воздух	Азот	Аргон
Адамантан	5.0 эндо	18	2.0	18
Янтарная к-та	16.1 эндо	453	185°–12 433°–35	181°–28 459°–210
Пентаэритрит	19.2 эндо	503	199°–8 368°–34	196°–16 360°–58
Аспарагиновая к-та	271°–38.0 эндо 392°–7.0 эндо 600°–59.3 экзо	212°–91 379°–487	224°–36 457°–22	227°–255 468°–120

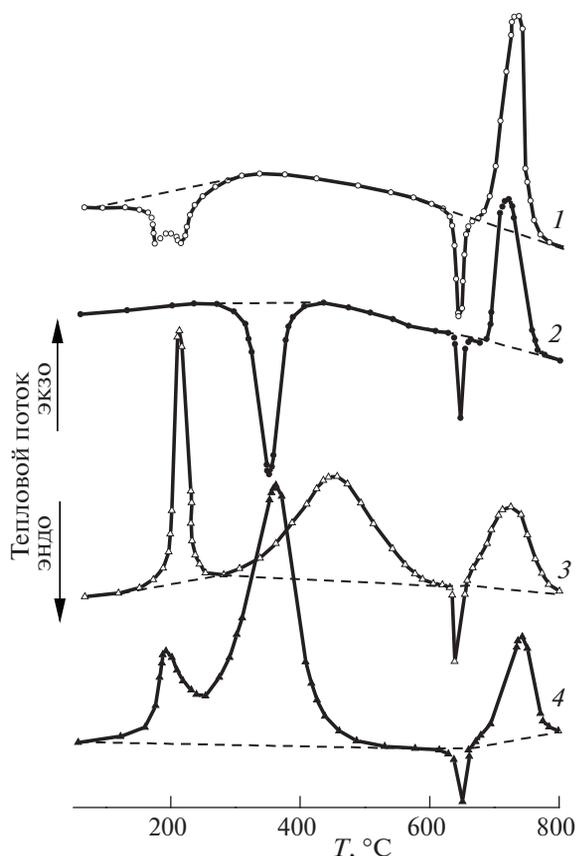


Рис. 7. Термограммы деформированных смесей с антраценом (1), циануровой кислотой (2), аспарагиновой кислотой (3) и пентаэритритом (4), полученные в азоте.

ния алюминия по следующей схеме. Например, в смеси с меланином при измерении в аргоне измеренная энтальпия, отнесенная к полной массе ис-

Таблица 7. Экспериментальные ($\Delta H_{\text{эксп}}$) и рассчитанные ($\Delta H_{\text{расч}}$) энтальпии плавления (Дж/г) алюминия в деформированных смесях при измерениях в азоте и аргоне; энтальпии экзопроцесса в деформированных смесях ($\Delta H_{\text{экзо}}$, Дж/г азота) при 750°C, измеренные в азоте

Вещество	Азот	Аргон	$\Delta H_{\text{экзо}}$
	$\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{расч}}$	$\Delta H_{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{расч}}$	
Антрацен	86–172	136–272	430
Адамантан		106–157	800
Аспарагиновая к-та	32–41	51–67	80
Меламин	41–76	46–75	
Янтарная к-та	20–28	28–37	150
Циануровая к-та	23–35	17–19	360
Пентаэритрит	23–32	15–21	160

ходной смеси, составила 46 Дж г⁻¹; при этом масса образца снизилась на 38.5%. Таким образом, к началу процесса плавления алюминия масса образца составляла 50% (алюминий) + 11.5% (термостойкие продукты) = 61.5%. С учетом снижения массы образца скорректированная энтальпия плавления алюминия составит 75 Дж г⁻¹. Обработанные таким образом экспериментальные значения энтальпий эндотермического плавления алюминия (табл. 7) свидетельствуют о том, что в смесях с антраценом, аспарагиновой кислотой и янтарной кислотой энтальпия плавления при измерениях в аргоне возрастает в 1.3–1.6 раза по сравнению с результатами, полученными при измерениях в азоте; для смеси с меланином энтальпия плавления не зависит от газовой фазы, а для смеси с циануровой кислотой и пентаэритритом энтальпия плавления в азоте выше, чем в аргоне.

При нагревании деформированных смесей в азоте на термограммах присутствовали экзопики с максимумами в T-диапазоне 740–755°C, энтальпии которых варьировались от 80 Дж г⁻¹ в смеси с аспарагиновой кислотой до 800 Дж г⁻¹ в смеси с адамантаном (табл. 7). Скорее всего, эти пики свидетельствуют о взаимодействии азота с атомами алюминия, находящегося в расплавленном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическое разложение выбранных органических соединений сопровождается эндотермическими эффектами, энтальпии которых варьируются от 500 Дж г⁻¹ в адамантане до 1900 Дж г⁻¹ в пентаэритрите. Величина теплового эффекта при разложении органики зависит от элементного состава органических молекул, возрастая с увеличением содержания углерода и кислорода; при увеличении содержания в молекулах азота происходит снижение энтальпии эндотермического эффекта.

Во всех деформированных смесях потери массы, связанные с разложением органического компонента, были меньше 50%. Это может быть связано с образованием термостойких продуктов – Al₂O₃, Al₄C₃, AlN – как при деформировании под давлением, так и при взаимодействии продуктов разложения органики с атомами алюминия на свежевыскранных поверхностях алюминиевых частиц. Термостойкие продукты могут также образовываться при прямом взаимодействии кислорода и азота воздуха с алюминием в деформированных смесях.

“Приведенные” энтальпии разложения органических компонентов в деформированных смесях, протекающего с эндотермическим эффектом, и измеренные в воздушной среде и в аргоне, совпадали и были в 2–3 раза больше, чем в исход-

ной органике. “Приведенные” энтальпии экзотермических процессов разложения органических компонентов в некоторых деформированных смесях при измерениях в воздушной среде были в 20–25 раз больше, чем в исходной органике. “Приведенные” энтальпии экзотермического процесса разложения органических компонентов в некоторых деформированных смесях при измерениях в воздушной среде были в 20–25 раз больше, чем в исходных органических соединениях. Результаты измерений в аргоне были выше полученных в азоте, но в обоих случаях ниже, чем при измерениях в воздушной среде.

Разложение органических компонентов в смесях и связанные с этим тепловые процессы заканчиваются при 350–400°C. При более высоких температурах протекают экзотермические процессы, связанные со взаимодействием алюминия с кислородом и азотом воздуха при нахождении деформированных образцов в комнатных условиях, а также при измерениях в воздушной среде. Суммарные энтальпии (кДж г⁻¹) экзотермических процессов в деформированных смесях в Т-диапазоне 20–800°C варьировались от 1.87 в смеси с меламином до 36 в смеси с пентаэритритом.

Тепловым эффектам в Т-диапазоне 400–800°C соответствовали разные приращения массы, связанные с присоединением кислорода при образовании оксида алюминия. Для корректного сравнения интенсивности тепловых процессов в разных смесях энтальпии экзотермических процессов относили к соответствующему приращению массы (“приведенная” энтальпия). “Приведенная” энтальпия (Дж (г %)⁻¹) в исходном алюминии составляет 149, а в деформированных смесях варьируется от 260 в смеси с меланином до 678 в смеси с адамантаном. Увеличение “приведенной” энтальпии окисления алюминия в деформированных смесях в 1.7–4.5 раза свидетельствует о возрастании энтальпии экзотермического процесса окисления алюминия.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания; тема 0082-2019-0003 “Разработка методологии синтеза новых высокополимеров, олигомеров и макромономеров и изучение влияния структуры полимеров на их свойства”; АААА-А17-117032750201-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов В.Г., Гаврилюк О.В.* // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 6. С. 53.
2. *Ильин А.П., Громов А.А., Яблуновский Г.В.* // Там же. 2001. Т. 37. № 4. С. 58.
3. *Сандарам Д., Янг В., Зарко В.Е.* // Там же. 2015. Т. 51. № 2. С. 37.
4. *Громов А.А., Попенко Е.М., Ильин А.П.* // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 4. С. 69.
5. *Громов А.А., Ильин А.П., Бозе-Бат У., Тайпель У.* // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 2. С. 61.
6. *Lewis W.K., Rumchik C.G., Smith M.J. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 044907.
7. *Жигач А.Н., Лейпунский И.О., Пивкина А.Н. и др.* // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 117.
8. *Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А.* // Там же. 1996. Т. 32. № 2. С. 108.
9. *Громов А.А., Ильин А.П., Фозе-Бат У., Тайпель У.* // Там же. 2006. Т. 42. № 2. С. 61.
10. *Колбанев А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 8. С. 96.
11. *Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Борунова А.Б. и др.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 811.
12. *Стрелецкий А.Н., Мудрецова С.Н., Повстугар И.В., Бутягин П.Ю.* // Там же. 2006. Т. 68. № 5. С. 681.
13. *Теселкин В.А., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.А., Долгобородов А.Ю.* // Горение и взрыв. Вып 2 / Под ред. С.М. Фролова. М.: Торус пресс, 2009. С. 141.
14. *Долгобородов А.Ю., Ермолаев Б.С., Шевченко А.А. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 22.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.461+544.431.12/13

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ
ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. П. С. Гордиенко^а, С. Б. Ярусова^{а,б,*}, И. Ю. Буравлев^а, И. Г. Жевтун^а

^а Российская академия наук, Институт химии Дальневосточного отделения, Владивосток, Россия

^б Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2020 г.

После доработки 23.06.2020 г.

Принята к публикации 26.06.2020 г.

Изучена кинетика топохимических реакций формирования гидросиликата кальция в многокомпонентной водной системе, состоящей из отходов производства борной кислоты, имеющих в своем составе диоксид кремния и сульфат кальция в равных мольных долях, гидроксида щелочного металла, взятого в стехиометрическом соотношении к мольному содержанию сульфата кальция и оксида кремния для получения гидросиликата кальция, и объема воды, взятого из расчета получения раствора сульфата щелочного металла с концентрацией ниже его насыщенного раствора. Получены данные по кинетике формирования гидросиликатов кальция при различных режимах обработки (нормальные условия с постоянным перемешиванием; ультразвуковое воздействие при температуре 20°C; микроволновое воздействие с постоянным перемешиванием при температуре 95°C; автоклавная обработка при температуре 220°C). Установлено, что наибольшая скорость прохождения реакции характерна для микроволновой обработки, а наибольшая доля прореагировавшего гидроксида щелочного металла получена при автоклавной обработке.

Ключевые слова: кинетика, топохимическая реакция, отходы производства борной кислоты, щелочная обработка, гидроксид калия, ультразвуковое воздействие, микроволновое воздействие, автоклавная обработка

DOI: 10.31857/S004445372101009X

При исследовании кинетики химических реакций в гетерогенных системах одним из основных параметров, характеризующих процесс, являются характерные кинетические постоянные, определяемые из эмпирических уравнений, которыми описывают экспериментальные данные. Временные параметры различных химических процессов важны для отработки оптимальных параметров промышленных технологий.

Для анализа временных зависимостей изменений концентраций исходных компонентов, входящих в исследуемую систему, или продуктов реакции, исследователи используют различные уравнения формальной кинетики. В уравнениях формальной кинетики зачастую используют временную зависимость α , соответствующую, например, доле прореагировавшего вещества (в уравнениях Б.В. Ерофеева и Колмогорова-Ерофеева). А в уравнении кинетики Н.С. Акулова α соответствует относительной величине, названной автором степенью превращения вещества. Аналитическая зависимость доли прореагировавшего компонента в системе от времени или доли

полученного конечного вещества по отношению к их максимальным значениям при времени прохождения реакции $t \rightarrow \infty$. Названные авторы получали уравнение кинетики, рассматривая вероятностный механизм взаимодействия молекул, участвующих в реакции, и не рассматривали конкретный механизм исследуемых процессов.

В работе [1] показано, что сорбцию ионов сорбентом следует рассматривать как топохимическую реакцию между водным раствором сорбата, с концентрацией C_c и твердым сорбентом с относительным содержанием активных центров в сорбенте, готовых вступить в реакцию обмена, равным $C_{тв} = (1 - A_i/A_m)$, где A_i и A_m – соответственно текущее и максимально возможное значение сорбционной емкости сорбента, которые непосредственно связаны с концентрацией активных центров, участвующих в реакциях обмена. При изменении к подобным химическим процессам закон действующих масс (это рассматривается в учебниках физической химии) и приравнивая в равновесных условиях скорость сорбции и десорбции, были получены аналитические выражения

для изотерм сорбции (подобные уравнения были получены И. Ленгмюром в 1918 г.), но если учесть временной фактор, что было и предпринято в работе [1], и с учетом зависимости относительной величины A_t/A_m от концентрации сорбата в растворе, было получено равенство

$$C_c t \left(1 - \frac{A_t}{A_m}\right) k_1 = \frac{A_t}{A_m} C_c k_2 \quad (1)$$

(при сорбции α_t и α_m соответствуют значениям A_t и A_m), из которого следует, что зависимость относительной величины α_t от времени равна:

$$\alpha_t = \alpha_m K t \left[\frac{1}{(1 + K t)} \right], \quad (2)$$

где K – константа (время⁻¹), α_t – степень прохождения реакции в момент времени t , α_m – максимальная величина степени прохождения реакции, t – время реакции.

Из уравнения (2) следует, что константа K может быть определена как из экспериментальных зависимостей значений α_t от t расчетным путем, согласно уравнению

$$K = \Sigma \left[\frac{\alpha_t}{t} \left(\frac{1}{\alpha_m - \alpha_t} \right) / N \right], \quad (3)$$

где N – число значений α_t при соответствующих временах реакции, так и графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде линейной зависимости $1/\alpha_t$ от $1/t$:

$$\frac{1}{\alpha_t} = \frac{1}{\alpha_m} + \frac{1}{K t \alpha_m}, \quad (4)$$

где $1/\alpha_m$ – значение ординаты при $t \rightarrow \infty$; K – определяется из угла наклона прямой или из уравнения, получаемого при обработке экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов:

$$y = a + b x, \quad (5)$$

где $a = 1/\alpha_m$, $b = (1/\alpha_m)(1/K)$ и $K = a/b$.

Предложенное уравнение кинетики топохимических реакций с минимальными отклонениями описывает процессы сорбции ионов металлов сорбентами, механизм сорбции для которых связан с ионным обменом; кинетику реакции получения гидросиликатов кальция; кинетику сорбции ионов тяжелых металлов на ионнообменных смолах [1–4]. В данной работе предложенное уравнение было применено для анализа кинетики топохимической реакции формирования гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты (борогипса) в щелочной среде при различных режимах: механическое перемешивание при нормальных условиях; ультразвуковая, микроволновая, автоклавная обработка. Известно, что силикаты кальция широко применя-

ются при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод [5–9]. Для получения данных соединений многотоннажные отходы производства борной кислоты представляют определенный практический интерес, поскольку содержат в своем составе как кальциевую, так и кремниевую составляющие в оптимальном соотношении, при этом не требуется сырье из дополнительных источников для дошихтовки исходной смеси [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика отходов производства борной кислоты (борогипса)

Борогипс представляет собой твердый отход, образующийся вследствие разложения даптолитового концентрата серной кислотой, основными компонентами которого являются дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезем. Характеризуется следующим содержанием основных компонентов, мас. %: SiO_2 – 26–28, CaO – 26–28, SO_4^{2-} – 38–40, Fe_2O_3 – 1.8–2, Al_2O_3 – 0.6–0.8, B_2O_3 – 0.7–1.2, MnO – 0.2, MgO – 0.1–0.2.

Щелочная обработка борогипса с получением гидросиликатов кальция

Исходные компоненты (борогипс и гидроксид калия (или гидроксид натрия) смешивали в течение различных временных интервалов в стехиометрическом соотношении в предположении 100% взаимодействия сульфата кальция с раствором гидроксида калия с получением гидратированного силиката кальция и сульфата калия [3, 10, 11]. Объем воды добавляли из расчета получения ненасыщенного раствора сульфата калия при 100% прохождении реакции взаимодействия борогипса с гидроксидом калия, (согласно стехиометрическим коэффициентам в уравнении (1)).

Температура обработки отходов, °С: перемешивание и ультразвуковая обработка – 20 и 95 соответственно; микроволновая обработка – 95, автоклавная – 220. В зависимости от режима обработки синтез проводили при перемешивании реагирующей смеси на лабораторном встряхивателе, в ультразвуковой установке, в аппарате для микроволновой обработки либо в автоклаве. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из реакционной емкости. Осадок отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр “синяя лента”, промывали дистиллированной водой, нагретой до 60–70°C, и сушили при 85°C в течение 3–5 ч. Степень прохождения реакции контролировали по остаточной концентрации гидроксида калия в раство-

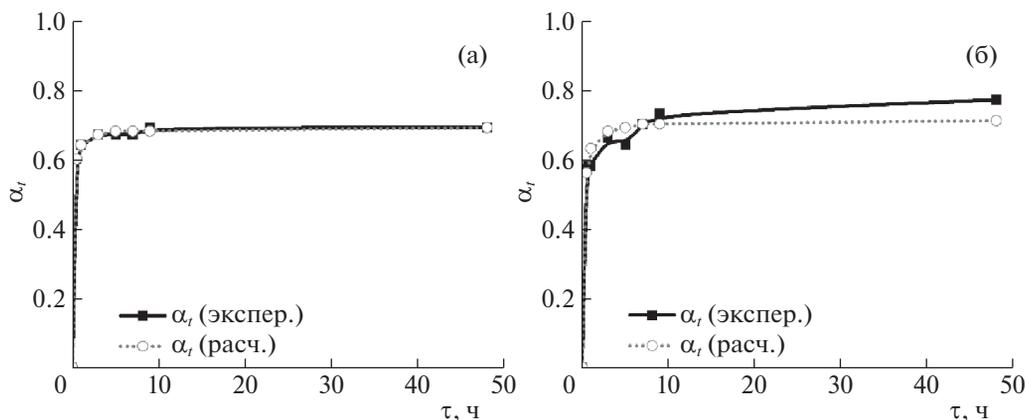


Рис. 1. Зависимости степени прохождения реакции от времени при 20°C: а – нормальные условия, б – ультразвуковая обработка реагирующей смеси.

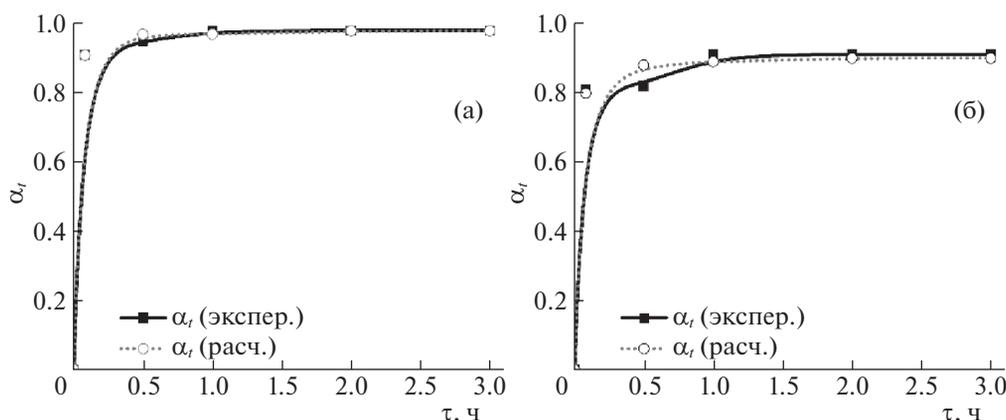
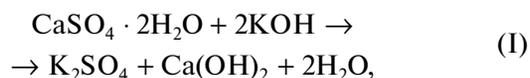


Рис. 2. Зависимости степени прохождения реакции от времени при 95°C: а – микроволновая обработка, б – обычное перемешивание реагирующей смеси.

ре. Концентрацию гидроксида калия определяли методом кислотно-основного титрования, используя в качестве титранта 0.1 н. раствор HCl, приготовленный из фиксанала.

В исследуемой многокомпонентной системе “борогипс–щелочь–вода” (CaSO₄–SiO₂–KOH–H₂O) возможны следующие реакции:



или

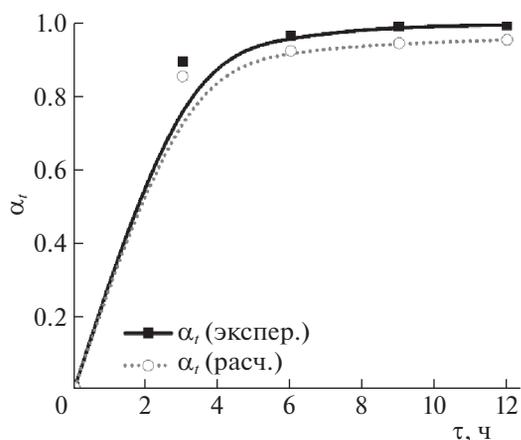


Рис. 3. Зависимости степени прохождения реакции от времени при автоклавной обработке (температура 220°C).

Согласно расчетам, значения свободной энергии Гиббса $\Delta G_{x,p}^\circ$ равны –118, –35.4, –123, –38.4 кДж соответственно, для реакций I–IV. Суммарное значение свободной энергии (по абсолютной величине) для реакций I и II ниже, чем для реакций III и IV, т.е. более термодинамически вероятными реакциями являются реакции III и IV.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения степени прохождения реакции α_t формирования гидросиликатов кальция из борогипса в щелочной среде (гидроксид калия) при обычных условиях (20°C), разница Δ в % экспериментальных и расчетных значений α_t (t – время)

t , ч	α_t , exper.	α_t , расч.	Δ , %
0.5	0.6	0.60	0.0
1	0.64	0.64	0.0
3	0.67	0.67	0.0
5	0.67	0.68	1.5
7	0.67	0.68	1.5
9	0.69	0.68	1.5
48	0.69	0.69	0.0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По полученным значениям α_m и константе k строили теоретические, или расчетные, кривые временных зависимостей исследуемого топохимического процесса по (2), рассчитывали разницу Δ в % между расчетными значениями α_t и экспериментально полученными при заданном времени.

На рис. 1–3 приведены рассчитанные по предложенному уравнению кинетики (2) и экспериментально полученные зависимости степени прохождения реакции формирования гидросиликатов кальция из борогипса в щелочной среде (гидроксид калия) от времени.

Как видно из представленных расчетных и экспериментальных зависимостей, максимальная разница в величинах степени прохождения реакции составляет не более нескольких процентов (табл. 1), причем это относится только к некоторым точкам, что следует отнести к некоррект-

ному измерению при проведении эксперимента. Большинство сравниваемых величин отличаются на десятые доли процента, что является подтверждением пригодности уравнения (2) для описания кинетики подобных процессов.

В табл. 2 приведены параметры, полученные графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде зависимости обратной величины степени прохождения реакции образования гидросиликата кальция от обратной величины времени процесса (уравнение 4, рис. 4).

Как видно из представленных в табл. 2 данных, предложенное уравнение подходит для описания кинетики исследуемых процессов, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Таким образом, проведен анализ кинетики топохимической реакции формирования гидросиликатов кальция из отходов производства борной кислоты (борогипса) в водной щелочной среде при различных режимах обработки. Определены временные константы формирования гидросиликата кальция K ч⁻¹, обратные величины которых соответствуют времени достижения 1/2 значения максимальной величины доли формирования гидросиликата кальция, определяемой по остаточной величине гидроксида калия в системе. Установлено что в исследуемой системе “борогипс–щелочь–вода” (CaSO₄–SiO₂–KOH–H₂O) в режиме обработки с постоянным перемешиванием компонентов при нормальных условиях $1/K = 0.073$ ч, с ультразвуковым воздействием $1/K = 0.135$ ч, с микроволновым воздействием $1/K = 0.007$ ч, при постоянном перемешивании при температуре 95°C $1/K = 0.01$ ч, для автоклавной обработки при 220°C $1/K = 0.476$ ч. Наибольшая скорость формирования гидросиликата кальция

Таблица 2. Параметры уравнения кинетики реакции образования гидросиликата кальция из отходов борного производства при различных режимах синтеза

№ п/п	Режим обработки	Параметры уравнения		
		α_{\max}	K , ч ⁻¹	R^2
1	Перемешивание при нормальных условиях, 20°C, KOH (NaOH)	0.69 (0.64)	13.7 (62.0)	0.9695 (0.8356)
2	Ультразвуковая обработка, 20°C, KOH (NaOH)	0.71 (0.69)	7.4 (19.4)	0.6911 (0.6441)
3	Микроволновая обработка, 95°C	0.97	153.8	0.9315
4	Перемешивание при нормальных условиях, 95°C	0.89	98.2	0.7535
5	Автоклавная обработка, 220°C	0.99	2,1	0.9939

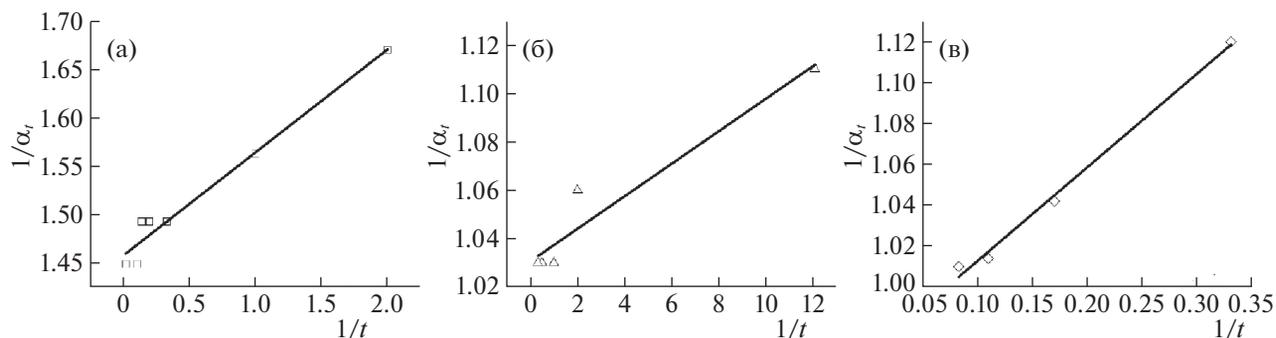


Рис. 4. Зависимости обратной величины степени прохождения реакции α_t от $1/t$: а – перемешивание при нормальных условиях, 20°C (KOH); б – микроволновая обработка, 95°C; в – автоклавная обработка, 220°C.

характерна для микроволнового режима обработки, а наиболее полный процесс формирования, с использованием 99% гидроксида калия характерен для автоклавной обработки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1724. <https://doi.org/10.1134/S0044453719110128>
2. Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Гордиенко П.С. и др. // Там же. 2018. Т. 92. № 3. С. 451. <https://doi.org/10.7868/S0044453718030354>
3. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Супонина А.П. и др. // Хим. технол. 2014. Т. 15. № 10. С. 577.
4. Алошманов Р.М. // Сорбц. хром. проц. 2010. Т. 10. Вып. 3. С. 427.
5. Bouatrous M., Bouzerara F., Bhakta A.K. et al. // Ceramics International. 2020. V. 46. Part B. P. 12618. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.026>
6. Ma J., Qin G., Zhang Y. et al. // J. Clean. Prod. 2018. V. 182. P. 776–782. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.115>
7. Chan J.X., Wong J.F., Hassan A. et al. // Polym. Compos. 2020. V. 41. P. 395–429. <https://doi.org/10.1002/pc.25403>
8. Kalla P., Rana A., Chad Y.B. et al. // J. Clean. Prod. 2015. V. 87. P. 726–734. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.038>
9. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция. М.: ИРИСБУК, 2011. 232 с.
10. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Козин А.В. и др. Способ комплексной переработки борогипса: Пат. 2601608 РФ // Б.И. 2016. № 31.
11. Гордиенко П.С., Баграмян В.В., Ярусова С.Б. и др. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. Вып. 10. С. 1582.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 553.611.6, 544.723.213

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ АНИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ
МЕТАСИЛИКАТОМ НАТРИЯ

© 2021 г. Т. В. Конькова^{а,*}, А. П. Рысев^а, Ю. О. Малькова^а

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: kontat@list.ru

Поступила в редакцию 26.01.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 17.05.2020 г.

Исследован механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия. Кинетика адсорбции красителей аппроксимируется моделью псевдвторого порядка, а изотерма адсорбции — моделями Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича. Значение величины средней свободной энергии адсорбции $E > 8$ кДж/моль для всех исследованных красителей, что свидетельствует о протекании поверхностной химической реакции между молекулами красителя и протонированными силанольными и алюмоильными группами на поверхности ребер алюмосиликатных слоев минерала. Величина адсорбции красителей прямо пропорциональна увеличению температуры, массы и заряда органического аниона и обратно пропорциональна увеличению ионной силы раствора.

Ключевые слова: монтмориллонит, анионные красители, жидкофазная адсорбция, очистка сточных вод, слоистые алюмосиликаты

DOI: 10.31857/S004445372101012X

Сточные воды, содержащие примеси синтетических красителей, используемых в текстильной, кожевенной и пищевой промышленности, являются причиной значимых экологических проблем. Красители, как правило, имеют сложную химическую структуру и плохо поддаются биологической деструкции. Они могут оказывать канцерогенное и тератогенное действие на живые организмы. Но даже нетоксичные соединения окрашивают сточные воды, препятствуя фотосинтезу и нарушая биологическое равновесие в природных водоемах [1, 2].

Оптимальным методом водоочистки, удовлетворяющим требованиям высокой эффективности и низкой стоимости, является адсорбция, а среди наиболее перспективных адсорбентов следует назвать природный слоистый алюмосиликат монтмориллонит, который является одним из самых распространенных в природе амфотерных ионообменников [3].

Катионные красители могут адсорбироваться даже на необработанном монтмориллоните благодаря отрицательному заряду поверхности граней его алюмосиликатных слоев, вызванному изоморфными гетеровалентными замещениями в О-сетке их каркаса [4, 5]. Однако адсорбция анионных красителей затруднена вследствие их электростатического отталкивания от поверхности

частиц минерала [6, 7]. Анионная емкость природного монтмориллонита является пренебрежимо малой величиной.

Предварительные исследования показали, что предотвращение расслаивания частиц монтмориллонита в воде и блокирование доступа адсорбтива в его межслоевое пространство позволяют во много раз увеличить адсорбционную емкость минерала к анионам [8], обусловленную протонированными алюмоильными и силанольными группами на поверхности ребер алюмосиликатных слоев, которые могут нести положительный заряд и выступать в качестве центров адсорбции анионов.

Применение в качестве блокирующих агентов молекул катионных поверхностно-активных веществ позволяет синтезировать органо-минеральные композитные адсорбенты с достаточно высокими значениями анионной емкости [9–11]. Однако эти адсорбенты нестабильны, вследствие постепенного вымывания модификатора и разрушения структуры материала. Значительно более устойчив в жидкой среде монтмориллонит, модифицированный метасиликатом натрия. После кислотной обработки и термической дегидратации монтмориллонита, обработанного концен-

Таблица 1. Анионные красители, адсорбция которых исследовалась в работе

Название	λ_{max} , нм	Молекулярная масса	Заряд аниона
Азорубин	514	502.4	2-
Congo red	570	696.7	2-
Synsol blue	601	839.5	3-
Black PN	596	867.7	4-

трированным раствором Na_2SiO_3 , в межслоевом пространстве минерала формируются кремнекислородные кластеры, родственные по химической природе Т-сеткам алюмосиликатных слоев и выполняющие двоякую функцию: блокирование внутренней отрицательно заряженной поверхности минерала и предотвращение расслаивания его частиц в воде. Таким образом, доступной для адсорбтива остается лишь поверхность ребер алюмосиликатных слоев с группами $\text{Si}-\text{OH}_2^+$ и $\text{Al}-\text{OH}_2^+$. Монтмориллонит, модифицированный указанным способом, приобрел способность адсорбировать хромат-оксоанионы отсутствовавшую у природного минерала [12].

Исследование возможности использования недорогого природного минерала в качестве адсорбента как катионных, так и анионных примесей в зависимости от типа поверхности алюмосиликатных слоев, доступных адсорбтиву является актуальной задачей. Целью данной работы является исследование кинетики адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия, установление возможного механизма и зависимости адсорбции от внешних параметров (температура, ионная сила раствора), а также природы и свойств адсорбтива (молекулярная масса, заряд аниона).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источника монтмориллонита в исследовании использовалась глина Таганского месторождения с содержанием целевого минерала не менее 90%. Катионообменная емкость была измерена по значению адсорбции комплексов меди с этилендиамином [13].

Навеска исходной глины с размером частиц <500 мкм помещалась в раствор метасиликата натрия с концентрацией (Na_2SiO_3) 20 мас. %, в котором перемешивалась при комнатной температуре в течение 2 ч. После отделения от раствора, осадок промывался водой до нейтрального значения pH и обрабатывался 10 мас. % раствором серной кислоты. Полученный осадок подвергался старению в течение 24 ч, после чего прокаливался при

200°C в течение 3 ч, условия синтеза адсорбента были предварительно оптимизированы [12].

Элементный анализ адсорбента проводился в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева на приборе Oxford Instruments INCA Energy analyzer.

Инфракрасная спектроскопия адсорбента была выполнена на приборе Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) в диапазоне 4000–400 см^{-1} . Разрешающая способность прибора 4 см^{-1} , скорость зеркала 0.6329 $\text{см}/\text{с}$, количество сканирований – 32.

Текстурные параметры адсорбента вычисляли на основе изотерм адсорбции азота, полученных при 77 Л на аппарате Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) образцов рассчитывали методом БЭТ; объем микропор V_{mi} – по уравнению Дубинина–Радушкевича; суммарный объем мезо- и микропор V_s определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.995.

Электрокинетический потенциал поверхности частиц адсорбента измеряли при помощи электрофореза на приборе ZetasizerNano (MALVERN Instruments, Великобритания).

В качестве адсорбтивов были использованы синтетические анионные азокрасители, сходные по химическому строению, но с различными значениями молекулярной массы и заряда аниона (табл. 1).

Содержание красителей в растворе определялось спектрофотометрически на приборе СФ-2000.

Кинетические данные были получены при 298 К и аппроксимированы моделью псевдопервого порядка и моделью псевдвторого порядка [14–16]. Начальная концентрация адсорбтива в растворе составляла во всех случаях 20 мг/л.

Линейная форма уравнения модели псевдопервого порядка:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e + \frac{k_1 t}{2.303}. \quad (1)$$

Линейная форма уравнения модели псевдвторого порядка:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (2)$$

q_t – величина адсорбции в момент времени t , мг/г; q_e – равновесная величина адсорбции, мг/г; t – время, мин; k_1 – константа скорости псевдопервого порядка, мин^{-1} ; k_2 – константа скорости псевдвторого порядка, г/(мг мин).

Адсорбционные эксперименты проводились в статических условиях при температуре 298 и 333 К, а также в присутствии фонового индифферентного электролита (NaCl) при значении ионной силы раствора $I = 1$ моль/л. Адсорбция рассчитывалась по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (3)$$

в которой q – адсорбция, моль/г; C_0 – начальная концентрация адсорбтива, моль/л; C_e – равновесная концентрация адсорбтива, моль/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

Изотерма адсорбции аппроксимировалась моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, а также более общей Дубинина–Радушкевича, в рамках которой имеется возможность вычисления свободной энергии адсорбции E и установления на основании ее значения, вероятного механизма адсорбции [17–19].

Линейная форма уравнения модели Ленгмюра:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e}. \quad (4)$$

Энергия Гиббса адсорбции:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L. \quad (5)$$

Безразмерный фактор разделения для оценки степени сродства между поверхностью адсорбента и адсорбатом:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}. \quad (6)$$

Линейная форма уравнения Фрейндлиха:

$$\ln q_e = \ln \beta + \frac{1}{n} \ln c_e. \quad (7)$$

Линейная форма уравнения Дубинина–Радушкевича:

$$\ln q = \ln q_e - k(RT \ln(1 + 1/C_e))^2. \quad (8)$$

Средняя свободная энергия адсорбции:

$$E = (-2k)^{-0.5}, \quad (9)$$

где q_e – равновесная адсорбция, моль/г; q_{\max} – предельная адсорбция, моль/г; C_e – равновесная концентрация адсорбтива, моль/л; K_L – константа уравнения Ленгмюра, л/моль; β – константа уравнения Фрейндлиха, моль/г; n – безразмерный коэффициент в уравнении Фрейндлиха; k – константа, связанная с энергией адсорбции, моль²/кДж².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате модифицирования текстурные характеристики монтмориллонита (табл. 2) значительно уменьшились по сравнению с исходным образцом, что свидетельствует о блокировании межслоевого пространства алюмосиликата.

Образование из метасиликата натрия кремнекислородных структур, которые блокируют поры монтмориллонита, вызывает изменения в ИК-спектре адсорбента (рис. 1), а также его элементном составе (табл. 3).

Таблица 2. Текстуальные характеристики исходного и модифицированного монтмориллонита

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	V_{mi} , см ³ /г
Исходный монтмориллонит	73.6	0.075	0.035
Модифицированный монтмориллонит	2.8	0.013	0.001

На ИК-спектрограмме модифицированного образца наблюдается увеличение интенсивности полосы при 1040 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям связи Si–O, а также полосы при 520 см⁻¹, связанной с деформационными колебаниями связей Si–O–Si. Уменьшение интенсивностей полос при 3630 и 1642 см⁻¹, обусловленных валентными и деформационными колебаниями связей O–H вызваны кислотной и термической обработкой минерала [20, 21].

Данные элементного анализа показывают, что в результате модифицирования увеличивается соотношение Si/Al, что свидетельствует об увеличении доли кремния в образце. Катионообменная емкость исходного монтмориллонита, равная по результатам измерений 82 смоль (Кат⁺)/кг, в результате модифицирования уменьшилась в 12 раз, однако суммарное содержание обменных катионов Na + Ca в образце осталось практически без изменений, что также свидетельствует о блокировании межслоевого пространства монтмориллонита образующимися кремне-кислородными кластерами. Присутствие углерода в образце обусловлено содержащимися в природном алюмосиликате гуминовыми соединениями и карбонатами. Увеличение содержания серы в образце обусловлено использованием серной кислоты на стадии гидролиза аморфного кремнезема. Можно предположить, что сульфаты являются обменными противоионами на кислотных

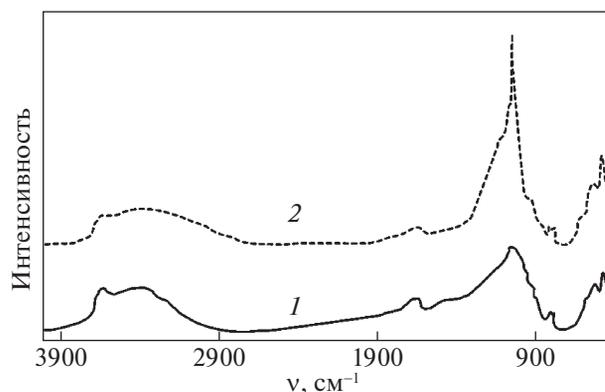


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и модифицированного (2) монтмориллонита.

Таблица 3. Элементный анализ исходного (ИМ) и модифицированного монтмориллонита (ММ)

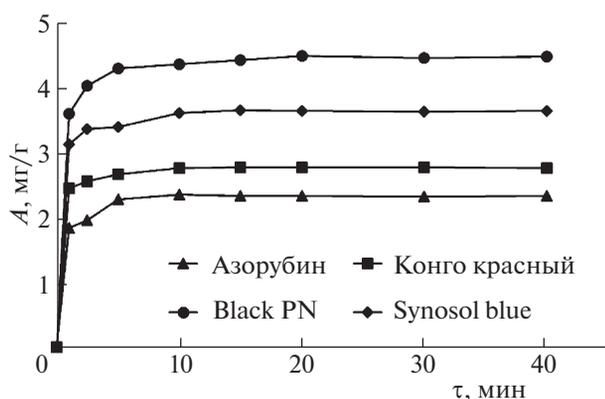
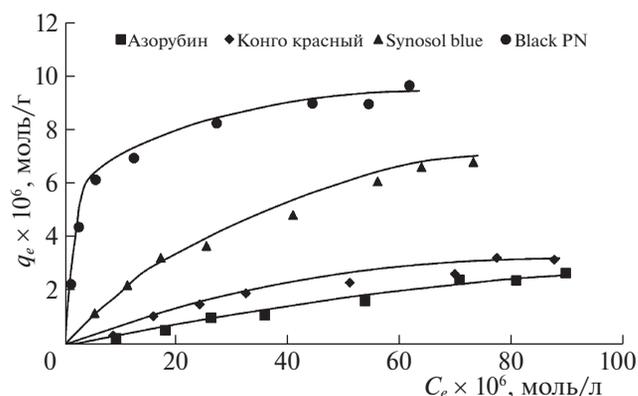
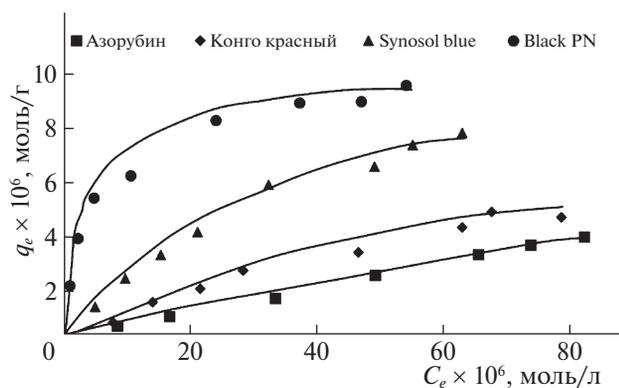
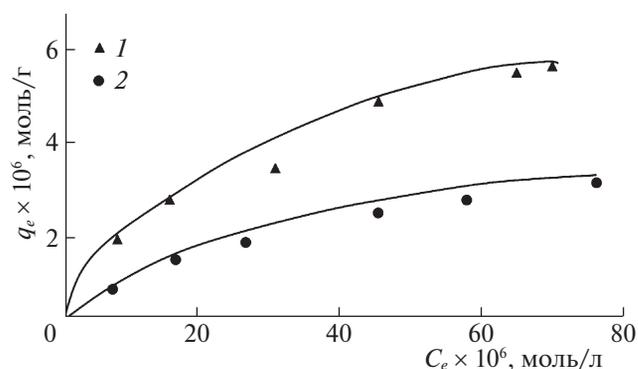
Элемент, мас. %	C	Ca	Na	O	Mg	Al	Si	Ti	Fe	S
ИМ	4.88	0.89	0.3	56.73	1.53	7.86	24.21	0.22	3.39	—
ММ	4.12	0.87	1.09	57.98	1.2	6.05	20.74	0.24	2.42	5.29

центрах модифицированного монтмориллонита: $(\text{Si}-\text{OH}_2^+)_1/2\text{SO}_4^{2-}$, $(\text{Al}-\text{OH}_2^+)_1/2\text{SO}_4^{2-}$.

Электрокинетический потенциал исходного монтмориллонита ($\xi = -23.8$ мВ) изменился в результате модифицирования и стал равен $+10.8$ мВ. Перезарядка частиц минерала свидетельствует об изменении типа его поверхности: у исходного монтмориллонита, вследствие расслаивания его структуры в воде, более 90% наружной поверхности частиц составляет поверхность граней алюмосиликатных слоев несущей перманентный отрицательный заряд [22]. Сдвиг электрокинетического потенциала в область положительных значений говорит о том, что у модифицированного монтмориллонита наруж-

ная поверхность частиц представлена поверхностью ребер алюмосиликатных слоев, которые “сшиты” вместе образующимися кремне-кислородными кластерами. Именно на поверхности ребер расположены терминальные аминоольные и силанольные группы, которые являются единственными центрами в структуре монтмориллонита, способными нести положительный заряд.

Модифицированный монтмориллонит, в отличие от исходного, приобрел способность адсорбировать из раствора анионные красители. Во всех случаях скорость адсорбции была достаточно высока и равновесие в системе наступало в течение первых 10–20 мин (рис. 2). Кинетические данные были аппроксимированы под различные

**Рис. 2.** Кинетические кривые адсорбции, 20°C.**Рис. 3.** Изотермы адсорбции анионных красителей при температуре 20°C.**Рис. 4.** Изотермы адсорбции анионных красителей при температуре 60°C.**Рис. 5.** Изотерма адсорбции красителя Black PN при различных значениях ионной силы раствора: 0.05 (1) и 1 моль/л (2).

модели (табл. 4). Как следует из значений коэффициента детерминации R^2 , более адекватной моделью для описания кинетики адсорбции анионных красителей на модифицированном монтмориллоните является модель псевдовторого порядка, которая предполагает, что процесс протекает по механизму хемосорбции, когда адсорбат и поверхностная группа адсорбента взаимодействуют друг с другом по реакции второго порядка.

Изотермы адсорбции анионных красителей на модифицированном монтмориллоните показывают, что величина адсорбции несколько увеличивается вместе с повышением температуры (рис. 3, 4). Вместе с тем, адсорбция уменьшается при увеличении значения ионной силы раствора, что может свидетельствовать о конкуренции за адсорбционные участки на поверхности адсорбента между анионами красителя и фонового электролита (рис. 5).

Из представленных графиков следует, что чем выше молекулярная масса красителя и заряд его аниона, тем лучше он поглощается адсорбентом. Эффект увеличения величины адсорбции более выражен в случае увеличения по абсолютной величине отрицательного заряда аниона при близкой по значению молекулярной массе (сравнение адсорбции Synosol blue и Black PN) и менее выражен, в случае увеличения молекулярной массы при одинаковом заряде аниона (сравнение адсорбции Азорибуина и Конго красного).

Адсорбционные данные аппроксимированные под различные модели адсорбции представлены в табл. 5.

В соответствии со значениями коэффициента детерминации, модели Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича практически в равной мере подходят для описания изотермы адсорбции. Значения стандартной свободной энергии ΔG° , вычисленные на основании значений константы уравнения Ленгмюра показывают, что процесс поглощения

Таблица 4. Кинетические параметры адсорбции при температуре 20°C

Краситель	k_i	$q_{\max}(\text{теор.}) \times 10^6, \text{ моль/г}$	$q_{\max}(\text{эксп.}) \times 10^6, \text{ моль/г}$	R^2
Модель псевдпервого порядка				
Азориубин	0.06	0.09	2.34	0.176
Congored	0.13	0.10	2.76	0.607
Synosol blue	0.09	1.12	3.64	0.557
Black PN	0.12	0.40	4.47	0.662
Модель псевдвторого порядка				
Азориубин	1.88	2.34	2.34	0.999
Congo red	2.48	2.77	2.76	0.999
Synosol blue	1.33	3.65	3.64	0.999
Black PN	0.82	4.50	4.47	0.999

анионного красителя модифицированным монтмориллонитом является самопроизвольным процессом. Значения величины свободной энергии адсорбции E , вычисленные на основании модели Дубинина–Радушкевича, расположены в диапазоне 8–16 кДж/моль, что свидетельствует о хемосорбционном механизме процесса.

Значения фактора разделения $R_L > 1$ свидетельствуют о низком термодинамическом сродстве молекул адсорбата к поверхности адсорбента. Значения R_L (табл. 6) расположенные в интервале от 0 до 1 свидетельствуют о высокой степени сродства адсорбата к поверхности адсорбента [18, 23]. Чем ближе к нулю находятся значения фактора разделения, тем более необратимый характер имеет адсорбция.

Таким образом, монтмориллонит, модифицированный метасиликатом натрия, обладает способностью адсорбировать анионные красители. Величина адсорбции увеличивается вместе с молекулярной массой красителя и зарядом его аниона, и уменьшается при увеличении ионной силы

Таблица 5. Параметры адсорбционных уравнений

Краситель	$T, \text{ К}$	$q_{\max} \times 10^6, \text{ моль/г}$	$K_L \times 10^{-6}, \text{ л/моль}$	$-\Delta G^\circ, \text{ кДж/моль}$	r^2	N	$\beta \times 10^3, \text{ моль/г}$	r^2	$q_{\max} \times 10^6, \text{ моль/г}$	$ k \times 10^9$	$E, \text{ кДж/моль}$	r^2
Модель Ленгмюра						Модель Фрейндлиха		Модель Дубинина–Радушкевича				
Азориубин	293	5	7.44	38.5	0.985	0.95	51	0.983	226	7.67	8.07	0.988
	333	15	1.35	39.1	0.999	0.95	95	0.995	388	6.56	8.73	0.996
Congo red	293	9	2.68	36.0	0.927	1.15	12	0.917	140	7.08	8.40	0.932
	333	25	0.50	36.3	0.956	1.11	29	0.951	268	5.57	9.47	0.961
Synosol blue	293	11	0.02	24.5	0.997	1.52	4	0.985	114	5.17	9.84	0.991
	333	22	0.01	26.2	0.998	1.33	15	0.984	253	4.53	10.51	0.991
Black PN	293	9	0.31	30.8	0.996	3.27	0.2	0.907	35	2.24	14.93	0.931
	333	11	0.30	34.9	0.995	2.84	0.4	0.942	51	1.97	15.94	0.959

Таблица 6. Значения фактора разделения R_L для различных красителей

Краситель	T, К	C_0 , моль/л $\times 10^5$							
		1	2	3	4	6	8	9	10
Азурбин	293	0.013	0.007	0.004	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001
	333	0.069	0.036	0.024	0.018	0.012	0.009	0.008	0.007
Congo red	293	0.036	0.018	0.012	0.009	0.006	0.005	0.004	0.004
	333	0.166	0.090	0.062	0.047	0.032	0.024	0.022	0.019
Synosol Blue	293	0.813	0.685	0.592	0.521	0.420	0.352	0.326	0.303
	333	0.885	0.794	0.719	0.658	0.562	0.490	0.461	0.435
Black PN	283	0.243	0.139	0.097	0.074	0.051	0.039	0.034	0.031
	333	0.253	0.145	0.101	0.078	0.053	0.041	0.036	0.033

раствора. Высокая скорость адсорбции и корреляция кинетических данных с уравнением псевдотортого порядка позволяют предположить хемосорбционный механизм процесса. Значения средней свободной энергии E , вычисленной по уравнению Дубинина–Радушкевича, также свидетельствуют о хемосорбции. С учетом изменений в структуре материала в результате модифицирования можно предположить, что центрами хемосорбции являются протонированные терминальные алюинольные и силанольные группы на поверхности ребер алюмосиликатных слоев, так как это единственные химически активные структурные группы монтмориллонита, способные нести положительный заряд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elahi M.F.* // J. Innov. Dev. Strategy. 2011. V. 5. P. 9.
2. *B. de Campos Ventura-Camargo, Marin-Morales M.A.* // TLIST. 2013. V. 2. P. 85.
3. *Bergaya F., Lagaly G., Vayer M.* Cation and anion exchange. In: *Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.* (Eds.) Handbook of clay science. V. 1. Elsevier Ltd., 2006. P. 979–1001.
4. *Ali Fil B., Özmetin C., Korkmaz M.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. P. 3184.
5. *Sharma P., Borah D.J., Das P. et al.* // J. Desalination and water treat. 2015. V. 57. P. 8372.
6. *Bendaho D., Ainad T., Djillali D.* // J. Environ. Anal. Chem. 2015. V. 2. <https://doi.org/10.4172/2380-2391.1000130>
7. *Silva M.M.F., Oliveira M.M., Mirella C. Avelino, et al.* // Chem. Engineering J. 2012. V. 203. P. 259.
8. *Конькова Т.В., Рысев А.П., Мищенко Е.В.* // Перспективные материалы. 2020. № 1. С. 13.
9. *Akl M.A., Youssef A.M., Al-Awadhi M.M.* // J. Anal. Bioanal. Tech. 2013. V. 4. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000174>
10. *Ozcan A.S., Erdem B., Ozcan A.* // J. Colloid. Interface Sci. 2004. V. 280. P. 44.
11. *Muir B., Andrunik D., Hyla J. et al.* // Appl. Clay Sci. 2017. V. 136. P. 8.
12. *Конькова Т.В., Рысев А.П.* // Коллоидн. журнал. 2020. Т. 82. № 2. С. 1.
13. *Attmann L., Bergaya F., Lagaly G.* // Clay Miner. 2005. V. 40. P. 441.
14. *Ho Y.S., McKay G.* // Process Biochem. 1999. V. 34. P. 451.
15. *Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И. и др.* // Сорбционные и хроматограф. проц. 2014. Т. 14. № 5. С. 784.
16. *Лебедева О.В., Сипкина Е.И., Пожидаев Ю.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 75.
17. *Шумилова М.А., Петров В.Г.* // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 4. С. 32.
18. *Sarkara B., Xia Y., Megharaja M. et al.* // J. of Hazar. Mater. 2010. V. 183. P. 87.
19. *Зимон А.Д.* Коллоидная химия: общий курс. Изд. 6-е. М.: КРАСАНД, 2015. С. 342.
20. *Theophanides T.* (Ed.) Infrared spectroscopy – materials science, engineering and technology. Rijeka, Croatia: InTech., 2012. P. 524.
21. *Temujin J., Jadamba Ts., Burma G. et al.* // Ceramics Int. 2004. V. 30. P. 251.
22. *Mukherjee S.* (ed.) The science of clays applications in industry, engineering and environment. Kolkata: Springer, 2013. P. 351.
23. *Erdemoglu M., Erdemoglu S., Sayilkan F. et al.* // Appl. Clay Sci. 2004. V. 27. P. 41.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 577.16.+541.128

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРИДОКСАЛЬ
ГИДРОХЛОРИДА С L- α -АСПАРАГИНОМ ПО СРАВНЕНИЮ
С L- α - И D- α -АСПАРАГИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2021 г. Ф. В. Пищугин^{a,*}, И. Т. Тулебердиев^a

^a Национальная академия наук Киргизии, Институт химии и фитотехнологии, 720071, Бишкек, Киргизия

*e-mail: pishugin@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.02.2020 г.

После доработки 26.02.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Методами УФ-спектроскопии и поляриметрии изучены кинетика и механизм конденсации пиридоксаль гидрохлорида с L- α -аспарагином, L- α - и D- α -аспарагиновыми кислотами. Установлено, что L- α -аспарагин, имея α -NH₂ и γ -NH₂-группы взаимодействует с пиридоксалем по γ -NH₂-группе с образованием устойчивых к химическим превращениям оснований Шиффа, которые в результате перестройки образуют циклическую структуру аминокислотного фрагмента. L- α - и D- α -аспарагиновые кислоты при взаимодействии с пиридоксалем по α -NH₂-группам образуют основания Шиффа, которые после отщепления α -водорода или CO₂ образуют хиноидные структуры, последующий гидролиз которых приводит к образованию пиридоксамина, α -кетокислоты и альдегидокислоты соответственно. Предложены схемы механизмов конденсации L- α -аспарагина, L- α - и D- α -аспарагиновых кислот с пиридоксаль гидрохлоридом.

Ключевые слова: кинетика, катализ, пиридоксаль гидрохлорид, L- α -аспарагин, L- α - и D- α -аспарагиновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044453721010222

Стереохимия аминокислот играет ключевую роль в структуре белков, пептидов, ферментов человека и животных. Компонентами этих биологических объектов являются L-аминокислоты. С этим связана стереоспецифика действия ферментов с теми субстратами, которые имеют определенную конфигурацию. Аминокислоты D-ряда встречаются во многих пептидах, процедурируемых микроорганизмами, входя в состав биополимеров их клеточных тканей. Включение в структуры белков и ферментов D- α -аминокислот у человека приводит к фатальному исходу. Аспарагиновая кислота играет центральную роль в удалении азота из органических соединений. Реакция переаминирования служит начальным этапом катаболизма избыточных аминокислот. В организме аспарагиновая кислота является одним из компонентов образования и удаления азота в форме мочевины [1, 2]. В белках боковые звенья аспарагиновой аминокислоты и аспарагина, по видимому, выполняют роль не только для того, чтобы придавать им гидрофильные или гидрофобные свойства и формировать структуру белков, но и в зависимости от их физико-химических свойств принимать участие во многих биохимических процессах.

В литературе имеется ряд работ по изучению кинетики и механизма взаимодействия пиридоксаль-5'-фосфата с аргинином, лизином, аланином, аспарагиновой и глутаминовой кислотами в различных условиях эксперимента.

Предложены схемы их взаимодействия, рассчитаны константы скорости реакций, приведены термодинамические характеристики этих реакций, показано, что реакции контролируются энтропийным фактором [3–5].

В настоящее время ученые смогли полностью остановить рост самых агрессивных форм рака груди, обнаружив, что его клетки не могут проникать в другие части тела без аспарагина, одной из двадцати самых распространенных аминокислот. Когда биологи заблокировали работу гена *Asns*, отвечающего за сборку молекул аспарагина, распространение метастаз по телу мышей полностью прекратилось, что говорит о высокой перспективности такой методики борьбы с раком. Представляло большой интерес изучение кинетики и механизма взаимодействия пиридоксаль гидрохлорида с L- α - и D- α -аспарагиновыми кислотами, имеющими по одной α -NH₂-группе и L-аспарагина, имеющего две α -NH₂- и γ -NH₂-группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались пиридоксаль гидрохлорид марки “х.ч.” (Ferak Berlin), аминокислоты и их амиды (Reanal, Англия). Буферные растворы готовили по общепринятой методике. Кинетику реакции измеряли на спектрофотометре СФ-26 и сахариметре DigiPol DS Automatic Sacharimeter. Термостатирование реакционных смесей проводили при помощи термостата УН-8 с точностью до $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Навески пиридоксала гидрохлорида, аминокислот и их амидов в эквимольных количествах растворяли в водно-спиртовых буферных растворах и выдерживали 30 мин при заданной температуре. За начало реакции принимали момент смешивания термостатированных растворов пиридоксала, аминокислот и их амидов. Кинетические измерения проводили в термостатированных кюветах толщиной 1.008 мм и поляриметрических трубках длиной 1.9 дм. Поскольку УФ-спектры растворов пиридоксала изменяются в зависимости от рН среды и растворителя, в кюветах сравнения помещали эквимольные растворы пиридоксала в том же растворителе, с таким же значением рН среды. рН растворов измеряли на универсальном ионометре ЭВ-74 с точностью до ± 0.1 единицы рН. Константы скорости конденсации пиридоксала с L- α -, D- α -аспарагиновыми кислотами и L- α -аспарагином рассчитывали по компьютерным программам для обратимых и необратимых реакций [6]. Исходные и конечные продукты идентифицировались методами элементного анализа, УФ- и ИК-спектроскопией, ТСХ и ЖХ. ИК-спектры снимались на ИК-спектрофотометре Nicolet Impact 420. Анализ продуктов взаимодействия проводился на жидкостном хроматографе PLC-20 фирмы Cole Parmer с сорбентом С-185 микрон, элюент $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CN} = 80 : 20\%$. Структура и величины зарядов на атомах с условием оптимизации геометрических и термодинамических факторов определялись по программе Nuser Chem (методом MNDO). Синтез и идентификацию продуктов конденсации пиридоксала с L- α - и D- α -аспарагиновыми кислотами проводили по методикам, приведенным в работах [7–13].

Методика синтеза продукта взаимодействия пиридоксаль гидрохлорида с L-аспарагином по γ - NH_2 -группе:

Синтез 2-(3-гидрокси-5-гидроксиметил-2-метил-4-ил)-пиримидин-4-оксо-5-карбоната натрия

0.132 г пиридоксала гидрохлорида растворяли в 5 мл 96% этилового спирта и 0.085 г L- α -аспарагина растворяли в (11 мл спирта + 3 мл 90%-ацетатного водно-этанольного буферного раствора) при нагревании до полного их растворения. После охлаждения оба бесцветных раствора смешивали

при этом смесь окрашивалась в интенсивный желтый цвет с появлением новых максимумов поглощения в УФ-спектрах в области 350 и 430 нм. Смесь выливали в чашку Петри и выпаривали при комнатной температуре до выпадения осадка. Ход реакции контролировали УФ спектрофотометрически (максимальные значения оптической плотности в области 350, 430 нм), ТСХ и ЖХ (исчезновение пятен и пиков исходных продуктов и появление пятен и пиков конечных продуктов). Выход 0.157 г (~79%), $T_{\text{пл}} > 340^\circ$ (с обугливанием).

ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3150–3350 cm^{-1} (NH); 1625 cm^{-1} (C=N – отсутствует) и 1570 cm^{-1} и 1620 cm^{-1} (полосы “амид-1” и “амид-2”), УФ-спектр, λ_{max} 350 нм. Поляриметрия, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -0.21^\circ$ (70%-й этиловый спирт)

Вычислено, %: С 47.2; Н 5.25 N 13.77

Найдено, %: С 47.4; Н 5.2 N 12.9: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_5 \cdot \text{Na}$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение кинетики и механизма взаимодействия различных по структуре аминокислот (L- α -аланин, β -аланин, глицин, аргинин, триптофан и др.) с пиридоксалем методами УФ-спектроскопии показало, что при смешивании без цветных растворов исходных компонентов появляется интенсивное желтое окрашивание с λ_{max} 350 и 430 нм (за счет образования C=N связей) с высокими выходами образуются основания Шиффа, за исключением продуктов конденсации его с амидами аминокислот – глутаминовой и аспарагиновой (рис. 1).

Сделано предположение, что продукты конденсации пиридоксала с глутаминовой и аспарагиновой аминокислотами (основания Шиффа) быстрее подвергаются химическим превращениям с образованием конечных продуктов, по-видимому, за счет концевых акцепторных COOH -групп, которые благоприятствуют отщеплению атома α -водорода в L- α - или CO_2 в D- α -аспарагиновых аминокислотах.

Особый интерес представляло изучение кинетики и механизма взаимодействия пиридоксала с L- α -аспарагином, имеющего два атома азота.

Изучение структуры и величин зарядов на атомах азота α - NH_2 (–0.280) и γ - NH_2 (–0.338) группах в молекуле L- α -аспарагина по программе Nuser Chem методом MNDO показало, что вероятность взаимодействия их с пиридоксалем по γ - NH_2 -группе и пространственным факторам более предпочтительно по сравнению с α - NH_2 -группой для образования устойчивых к химическим превращениям оснований Шиффа.

Результаты, приведенных на рис. 1 и 2, показали существенные различия в скоростях и меха-

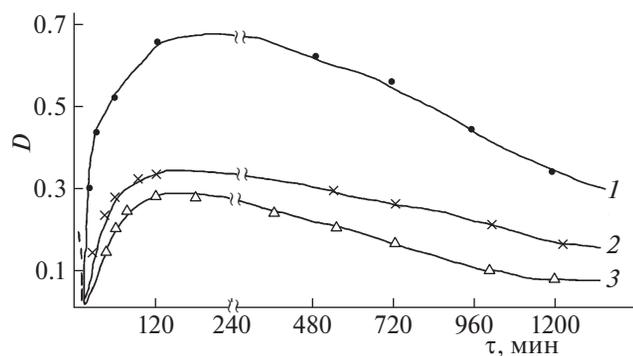


Рис. 1. Изменение оптической плотности смесей 0.01 М растворов пиридоксаль гидрохлорида с L-α-аспарагином (1), D-α- (2) и L-α- (3) аспарагиновыми кислотами во времени на стадиях образования, дегидратации аминспиртов и их химических превращений (70%-ный спиртово-водный буферный раствор, pH 6.45, T = 20°C).

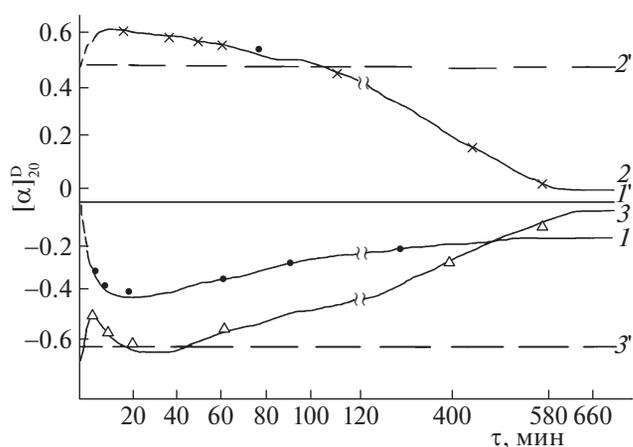


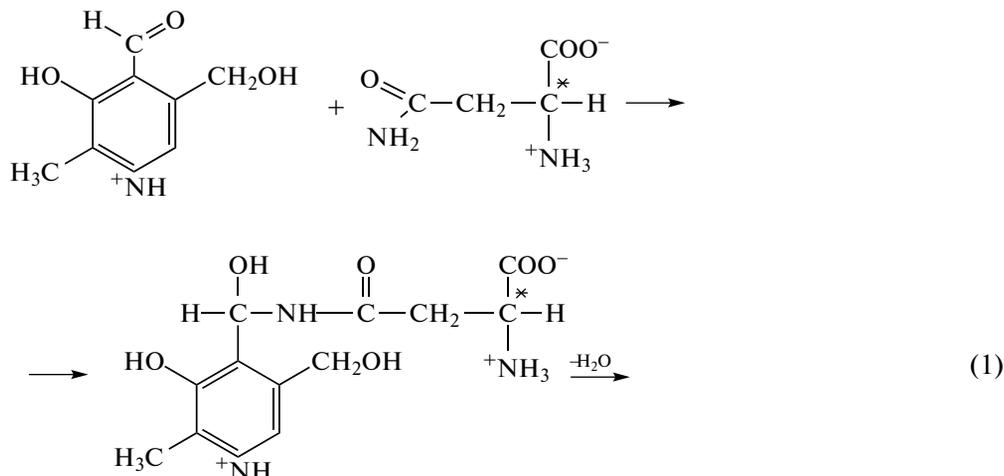
Рис. 2. Изменение удельных углов вращения смесей 0.04 М растворов пиридоксаль гидрохлорида с L-α-аспарагином (1), D-α-аспарагиновой кислотой (2), L-α-аспарагиновой кислотой (3) на стадиях образования, дегидратации аминспиртов и их химических превращений; удельные углы вращения исходных аминокислот: L-α-аспарагина (1'), D-α-аспарагиновой кислоты (2'), L-α-аспарагиновой кислоты (3'), (70%-ный спиртово-водный буферный раствор, pH 6.45, T = 20°C).

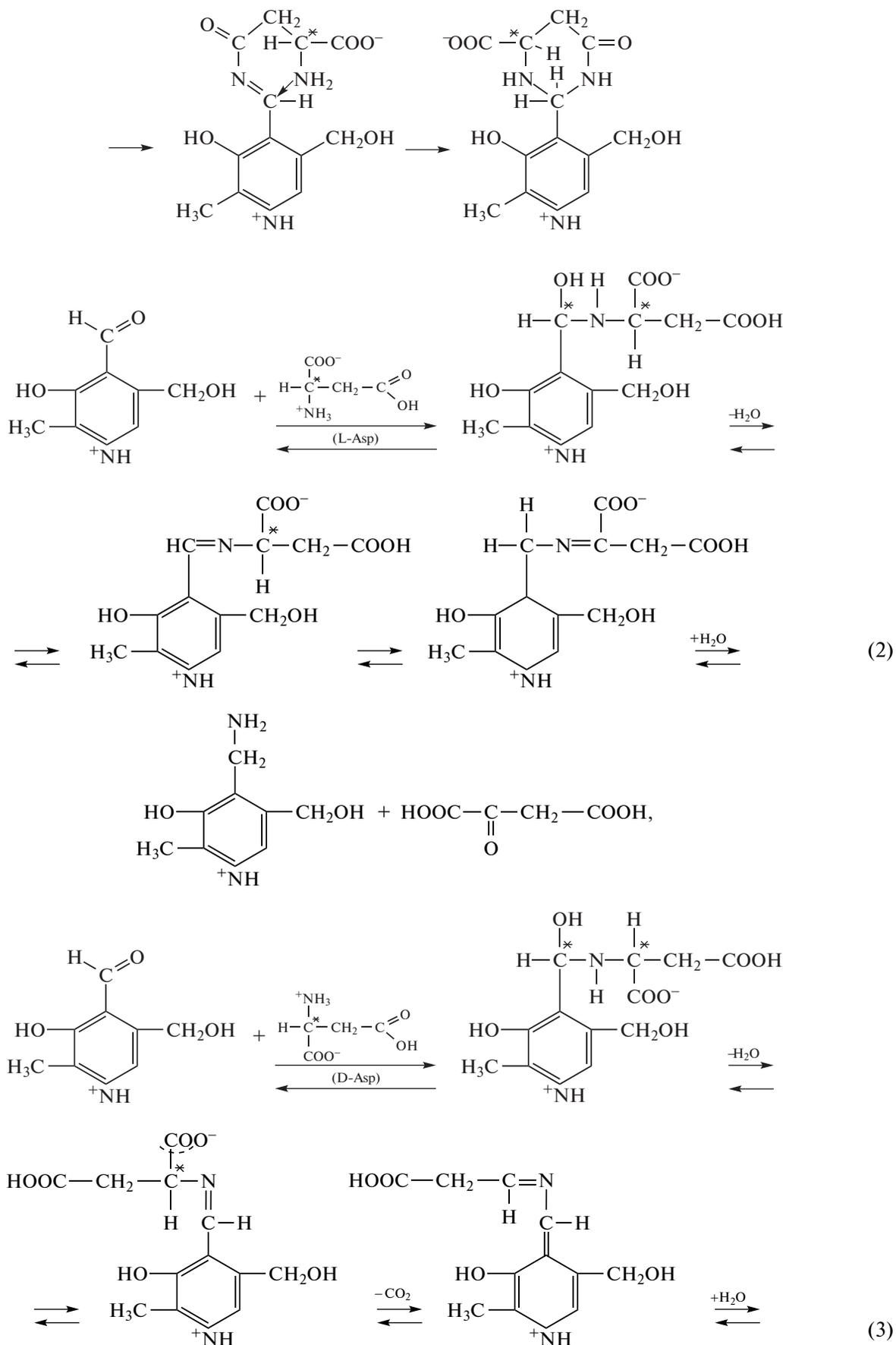
низме образования аминспиртов и оснований Шиффа при взаимодействии пиридоксаль с L-α-аспарагином по сравнению с взаимодействием его с L-α-аспарагиновой кислотой. При взаимодействии пиридоксаль с L-α-аспарагином на стадии образования аминспиртов и последующей стадии их дегидратации с большим их выходом образуются устойчивые к химическим превращениям основания Шиффа. При этом оптическая активность аминокислотного фрагмента сохраняется.

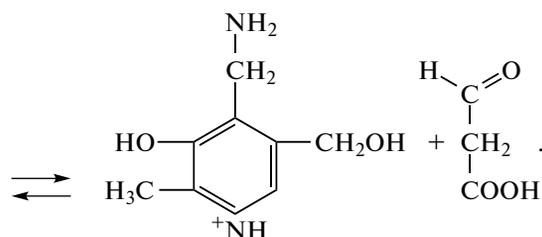
При продолжительном выдерживании растворов смеси пиридоксаль гидрохлорида с L-α-аспарагином, интенсивность УФ-спектров поглощений в области 430 нм очень медленно со временем уменьшается практически до нуля по сравнению с интенсивностью поглощения образующихся в начальный период времени основаниями Шиффа (рис. 2). Выделение и идентификация конечных продуктов методами элементного анализа, поляриметрией, ИК-спектроскопией и ЖХ позволили предположить возможность образования

циклических форм аминокислотного фрагмента при нуклеофильной атаке свободной электронной пары атома азота α-NH₂ группы на C=N-связь основания Шиффа. Очень малая скорость стадии циклизации основания Шиффа, по-видимому, объясняется большими стерическими факторами аминокислотного фрагмента.

Изучение структуры исходных, промежуточных и конечных продуктов конденсации L-α-аспарагина по γ-NH₂-группе с пиридоксалем по программе Nureg Chem. методом MNDO показало, что OH-группа в аминспиртах и азометиновый фрагмент в основаниях Шиффа и его циклический фрагмент расположен перпендикулярно плоскости пиридинового кольца пиридоксаль и развернут относительно его ~90°.







Можно предположить, что такие структуры имеющие пиримидиновый цикл и напоминающие модифицированную структуру урацила, входящего в состав РНК, может стать одной из причин препятствия распространения метастаз в другие органы при раке.

Взаимодействие пиридоксаль гидрохлорида с L- α - и D- α -аспарагиновыми кислотами и расчеты констант скоростей показали, что при конденсации пиридоксаль с L- α -аспарагиновой кислотой на стадии дегидратации аминоспиртов ($k = 0.089 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$) согласно конвенции Данатана [1] в основаниях Шиффа α -водород аминокислотного фрагмента находится в положении благоприятствующему его отщеплению и переходу основания Шиффа в хиноидную структуру, последующий гидролиз которой приводит к образованию пиридоксамина и кето-бутан-дионовой кислоты. При взаимодействии пиридоксаль с D- α -аспарагиновой кислотой ($k = 0.781 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$) образуется основание Шиффа, в котором аминокислотный фрагмент развернут относительно плоскости пиридинового кольца на 180° , в результате чего образуется основание Шиффа с предпочтительным отщеплением CO_2 , образованием хиноидной структуры, гидролиз которой приводит к получению пиридоксамина и пропальоновой кислоты-1,3. Доказательством предложенного постулата служат данные кинетики конденсации пиридоксаль с L- α - и D- α -аспарагиновыми кислотами поляриметрическим методом (рис. 2).

Результаты проведенных измерений методом поляриметрии показывают, что на первой стадии конденсации происходит быстрое уменьшение абсолютных значений удельных углов вращения смеси растворов пиридоксаль+L- α -аспарагиновая кислота (3) и увеличение их для смеси пиридоксаль+D- α -аспарагиновая кислота (2), а затем абсолютные значения удельных углов этих смесей постепенно со временем уменьшаются. На стадии образования аминоспиртов в обоих случаях возникают новые хиральные центры с различными по величине знаками удельных углов вращения. Если исходить из устаревших представлений, что нуклеофильные реагенты атакуют плоскость карбонильной группы с равной вероятностью с обеих сторон ее плоскости, то изменение величин и знаков удельных углов вращения

не должно быть, поскольку в этом случае образуются рацематы. Объяснить эти противоречия можно только предположив, что нуклеофильная атака на карбонильную группу происходит вдоль ее плоскости с образованием промежуточного продукта – аминоспирта с быстрым изменением оптической плотности смеси растворов (рис. 1) или их удельных углов вращения (рис. 2) во времени. Далее происходит медленная стадия – поворотная изомерия образующихся аминоспиртовых фрагментов путем оптимизации их энергетических и геометрических параметров, способствующих отщеплению α -водорода или CO_2 группы с образованием хиноидных структур, гидролиз которых приводит к получению конечных продуктов. Подтверждением этого предположения служат данные по структурам аминоспиртов и оснований Шиффа выполненные по программе Nuser Chem (методом MNDO) с учетом оптимизации их геометрических и энергетических параметров. Результаты этих исследований показали, что продукты конденсации пиридоксаль (аминоспирты и основания Шиффа) с L- α - и D- α -аспарагиновыми кислотами различаются друг от друга различным расположением аминокислотных фрагментов относительно плоскости пиридинового кольца пиридоксаль. Пиридиновый фрагмент оснований Шиффа и промежуточных продуктов – аминоспиртов имеют плоскую структуру. OH-группа в пиридиновом фрагменте приблизительно находится в одной плоскости с плоскостью пиридинового кольца. CH_2OH -группа ввиду ее нелинейности выступает за пределы пиридинового кольца т.е. она может быть “меткой” при рассмотрении стереохимии карбонильной группы пиридоксаль, OH-группы аминоспиртов и азометиновых фрагментов в основаниях Шиффа. Результаты исследований структур, выполненных по программе Nuser Chem (MNDO) с учетом оптимизации геометрических и энергетических параметров показали, что в пиридоксале, аминоспиртах и основаниях Шиффа – продукты конденсации пиридоксаль с L- α - и D- α -аспарагиновыми кислотами по α - NH_2 -группе, карбонильная группа и азометиновые фрагменты развернуты на $\sim 90^\circ$ и находятся по одну сторону относительно “метки”, а в аминоспиртах OH-группа и аминокислотный фрагмент по разные стороны от “метки”.

Продукты взаимодействия L- α - и D- α -аспарагиновых кислот с пиридоксалем в результате отщепления α -водорода в L-аспарагиновом фрагменте или CO₂ в D-аспарагиновом фрагменте полностью теряют оптическую активность. Скорости каждой из стадий зависят от структуры начальных, промежуточных и конечных продуктов, pH среды, растворителя, температуры, стерических и термодинамических факторов. Анализ литературных и наших экспериментальных данных показал, что с увеличением основности NH₂-групп скорости на стадии присоединения и образования аминоспиртов возрастают, а скорости дегидратации аминоспиртов уменьшаются. В целом скорость образования оснований Шиффа зависит от соотношения констант скоростей этих двух стадий.

На основании проведенных кинетических и экспериментальных данных можно сделать вывод, что пиридоксаль гидрохлорид взаимодействует с L- α -аспарагином по γ -NH₂-группе с образованием продукта конденсации циклической структурой аминокислотного фрагмента, а L- α -D- α -аспарагиновые кислоты взаимодействуют с ним по α -NH₂-группам с образованием в качестве конечных продуктов – пиридоксамина, кетокислот и альдегидокислот соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мецлер Д.* Биохимия. М.: Мир, 1980. Т. 2. С. 527.
2. *Ivanov V.I., Karpeisky M.Ya.* // Adv. Enzymol. 1969. Т. 32. С. 21.
3. *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966. С. 31.
4. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 1538.
5. *Баделин В.Г., Венедиктов Е.А., Баранников В.П.* // Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 34.
6. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 997.
7. *Венедиктов Е.А., Баранников В.П., Баделин В.Г.* // Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 36.
8. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 1. С. 120.
9. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // Там же. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 1518.
10. *Баранников В.П., Баделин В.Г., Венедиктов Е.А., и др.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 1. С. 20.
11. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 1168.
12. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // Там же. 2014. Т. 84. Вып. 7. С. 1167.
13. *Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91 № 10. С. 1648.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 577.16

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO₂ НА НАНЕСЕННЫХ
МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ MO_y/SiO₂ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРАХ CrO_xMO_y/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni)

© 2021 г. М. А. Тедеева^{a,*}, А. Л. Кустов^{a,b,c,**}, П. В. Прибытков^{a,b}, А. А. Стрекалова^c,
К. Б. Калмыков^a, С. Ф. Дунаев^a, Л. М. Кустов^{a,b,c}

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991 Москва, Россия

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

^c Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, 119049 Москва, Россия

*e-mail: maritedeeva@mail.ru

**e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 23.03.2020 г.

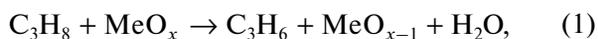
Принята к публикации 14.04.2020 г.

Проведен анализ физико-химических свойств оксидных монометаллических M/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni) и биметаллических катализаторов CrM/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni) на основе аморфного кремнезема. Катализаторы охарактеризованы методами ТГА, РФА, УФ-ВИД спектроскопии диффузного отражения, СЭМ. Добавление в хромоксидный катализатор 3%CrO_x/SiO₂ второго переходного металла (Fe, Ni, Co) в количестве 1 мас. % в случае с никелем приводит к значительному повышению конверсии пропана до 64% со снижением селективности по пропилену и образованием метана в качестве основного побочного продукта, а в случае введения железа и кобальта приводит к повышению селективности по пропилену до 72% со снижением при этом конверсии пропана.

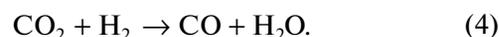
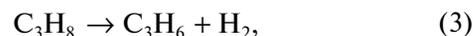
Ключевые слова: биметаллические катализаторы, оксиды металлов, силикагель, окислительное дегидрирование пропана, получение пропилена, диоксид углерода, утилизация диоксида углерода, УФ-спектроскопия диффузного отражения, сканирующая электронная микроскопия, РФА

DOI: 10.31857/S0044453721010295

Дегидрирование пропана является высокоэндо-термическим и энергоемким процессом из-за высоких температур реакции, при этом катализаторы дегидрирования быстро дезактивируются по причине отложения углерода на их поверхности [1]. Катализаторами реакции дегидрирования пропана являются благородные металлы, такие как Pt, Rh, Ru, которые более устойчивы к отложению углерода, но их ограниченная доступность и высокая стоимость затрудняют их применение в процессах дегидрирования пропана. Окислительное дегидрирование пропана в присутствии CO₂ является альтернативой традиционному процессу получения пропилена. Добавление CO₂ улучшает выход пропилена двумя независимыми путями, во-первых, CO₂ может участвовать в качестве окислителя в следующем окислительно-восстановительном цикле:

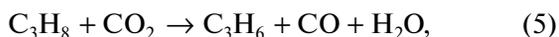


Такой окислительно-восстановительный цикл был предложен для катализаторов на основе оксидов хрома [2–4], марганца [5, 6], ванадия [7, 8] и железа [9]. Во-вторых, присутствие CO₂ может способствовать удалению водорода, полученного при дегидрировании пропана, что способствует увеличению выхода пропилена:



Снижение парциального давления водорода сдвигает равновесие в сторону образования пропилена [10–13]. Такой стимулирующий эффект диоксида углерода был постулирован не только при дегидрировании пропана, но и в случае дегидрирования других углеводородов, таких как этан [14, 15], бутан [16, 17] и этилбензол [18]. Диоксид углерода может участвовать в окислительном дегидрировании пропана, что является дополнительным способом образования пропилена, а также в реакции углекислотной

газификации кокса, что увеличивает срок службы катализатора:



CO_2 в реакции дегидрирования пропана превращается в CO (2), (4), (5), (6), который является более ценным в качестве реагента для химической промышленности [19–21].

Основным недостатком применения CO_2 в качестве окислителя в реакции дегидрирования пропана является инертность молекулы диоксида углерода. Данный недостаток можно устранить при использовании металлоксидных катализаторов. В настоящее время, одними из наиболее эффективных катализаторов реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 являются нанесенные оксиднохромовые катализаторы [22–24].

В работе [25] показано, что природа носителя оказывает значительное влияние на активность катализатора в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 . Так, присутствие CO_2 оказывало неблагоприятный эффект на активность катализаторов на основе Al_2O_3 и ZrO_2 , но в то же время оказывало стимулирующее действие на катализаторы, нанесенные на SiO_2 . В частности, наиболее высокой активностью и селективностью в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 обладают катализаторы $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$. В исследовании [26] было показано, что эффективность нанесенных оксиднохромовых каталитических систем сильно зависит от физических свойств носителя и содержания хрома в системе. Выявлена зависимость каталитической активности хромовых катализаторов от носителя одной химической природы, но с различными физическими характеристиками. Было показано, что наиболее высокой каталитической активностью обладает катализатор 3 мас. % $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ (Acros). Представляло интерес приготовление биметаллических катализаторов на основе данного оксиднохромового катализатора с добавлением оксидов железа, кобальта или никеля и сравнительное исследование их физико-химических и каталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Монометаллические катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости из водных растворов нитрата хрома, железа, кобальта или никеля. Биметаллические катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости из водных растворов смеси нитратов хрома и железа, кобальта или никеля. В качестве носителя для приготовления образцов катализаторов исполь-

зован гранулированный силикагель SiO_2 марки Acros. Предварительно измельченный силикагель (фракция 0.25–0.5 мм) сушился на воздухе при 120°C в течение 6 ч. Активный компонент наносили путем пропитки силикагеля водным раствором нитрата соответствующего металла или водным раствором смеси нитрата хрома и нитрата соответствующего металла по влагоемкости. Были использованы $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical). Далее образец сушили при температуре 100°C до полного высыхания, а затем прокаливали на воздухе при 500°C в течение 4 ч. Полученные монометаллические катализаторы содержали 0.5, 1 и 3 мас. % металла (хрома, железа, кобальта или никеля), а биметаллические катализаторы содержали 3 мас. % хрома и 0.5, 1 или 3 мас. % второго металла (железа, кобальта или никеля).

Методы исследования

Текстурные характеристики носителя определяли исходя из изотерм адсорбции азота, измеренных при 77 К с помощью установки ASAP 2020 Plus фирмы “Micromeritics”. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ; распределение пор по размерам определяли из десорбционной ветви изотермы по методу Баррета, Джойнера и Халленда (BJH). Присутствие микропор в образцах контролировали с использованием T-Plot метода.

Термический анализ проводили совмещенным методом термогравиметрии-дифференциальной термогравиметрии и дифференциально-термического анализа (ТГ-ДТГ-ДТА) с использованием прибора Derivatograph-C фирмы “MOM”. Образец помещали в тигель из алунда и линейно нагревали на воздухе от 20 до 600°C со скоростью 10 К/мин. Эталон – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, величина навески составляла 100 мг.

Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре Дрон-2 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Образцы сканировали в области $2\theta = 20^\circ\text{--}70^\circ$ со скоростью 1 К/мин.

УФ-ВИД спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus, оснащенный интегрирующей сферой ISR-603. Спектры регистрировали в области длин волн 200–800 нм при комнатной температуре, используя в качестве стандарта и разбавителя исследуемых образцов BaSO_4 . Навеска катализаторов составляла 0.1 г, навеска BaSO_4 – 0.5 мг. Обработку полученных спектров проводили с помощью программы UVProbe.

Морфологию, размер частиц и элементный состав на поверхности катализаторов исследовали методом сканирующей электронной микро-

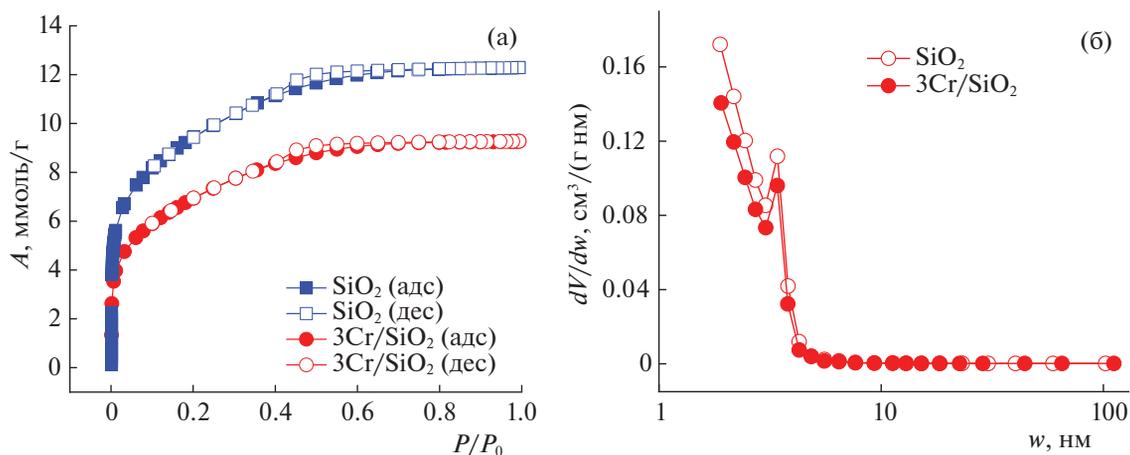


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота носителя и катализатора (а) и распределение пор по размерам (б).

скопии (СЭМ) на электронном микроскопе LEO EVO 50 XVP (Carl Zeiss, Германия), оснащённом энерго-дисперсионным спектрометром INCA – Energy 350 (Oxford Instruments, Англия).

Каталитические испытания

Дегидрирование пропана в пропилен в присутствии CO_2 проводили при атмосферном давлении в проточной каталитической установке со стальным реактором с внутренним диаметром 4 мм. Газовая смесь $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$ подавалась в реактор в объемном соотношении 1 : 2, общий поток газовой смеси был равен 30 мл/мин. Загрузка катализатора составляла 1 г. Объемная скорость газового потока составляла 2000 ч^{-1} . On-line анализ продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с детектором по теплопроводности и колонкой М ss316 $3 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$, Hayesep Q 80/100 меш.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства носителей и катализаторов

Были определены текстурные характеристики носителя SiO_2 и нанесенного катализатора $3\text{Cr}/\text{SiO}_2$. Изотермы адсорбции-десорбции азота для носителя и катализатора представлены на рис. 1а.

Диоксид кремния демонстрирует I тип изотермы, согласно классификации IUPAC, что подтверждает его микропористую структуру. На рис. 1б показано распределение размера пор, рассчитанное из адсорбционной ветви изотерм с использованием метода ВДН. SiO_2 демонстрирует распределение пор в диапазоне 0.9–5 нм, что подтверждает его микропористую структуру. Удельная площадь поверхности силикагеля равна

$747 \text{ м}^2/\text{г}$, при нанесении активного компонента – 3 мас. % Cr – удельная площадь поверхности снижается до $570 \text{ м}^2/\text{г}$. Следует предположить, что частицы оксида хрома осаждаются на поверхности носителя, а формирующиеся кластеры и кристаллиты Cr_2O_3 частично блокируют доступ к микропорам [27].

Методом ДТА-ТГ был исследован процесс нагревания образца силикагеля, пропитанного раствором $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и высушенного на воздухе при температуре 100°C в течение 2 ч (рис. 2).

Для всех образцов первый максимум на кривой ДТГ в интервале от 50 до 200°C соответствует десорбции и испарению воды, что приводит к уменьшению массы образца. Данный процесс также сопровождается эндо-эффектом на кривой ДТА. Дальнейшее снижение массы происходит за счет разложения нитратов с образованием оксидов металла на поверхности носителя. Общая потеря массы в диапазоне температур от 50 до 400°C составила 8–15.6%. Следует отметить, что при температуре выше 400°C потеря массы не наблюдается, что говорит о том, что данной температуры достаточно для полного разложения нитратов.

Кристаллическая структура приготовленных образцов катализаторов была исследована методом РФА и УФ-ВИД спектроскопии диффузного отражения. Методом РФА были исследованы образцы $3\text{Fe}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$, $3\text{Co}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$ и $3\text{Ni}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$. На дифрактограммах отсутствуют пики, принадлежащие оксидам хрома, железа, кобальта и никеля. Аналогичные данные по хрому были получены в [26], где для образца $5\%\text{Cr}/\text{SiO}_2$ (Degussa) присутствовали пики, принадлежащие Cr_2O_3 , для образца $5\%\text{Cr}/\text{SiO}_2$ (КСКГ) пики, принадлежащие Cr_2O_3 , были значительно меньшей интенсивности, а для образца $5\%\text{Cr}/\text{SiO}_2$ (Acros) эти пики

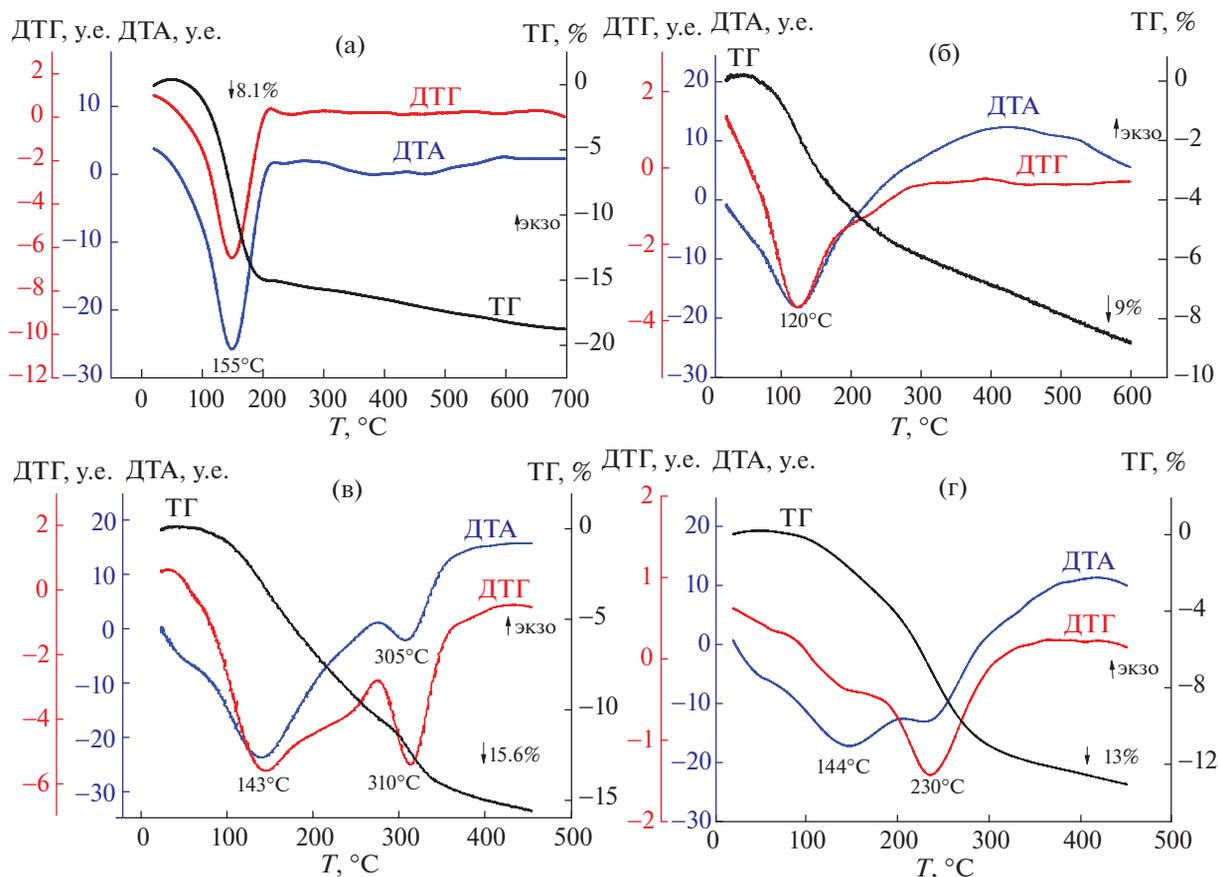


Рис. 2. Дериватограммы свежеприготовленных образцов, высушенных при 100°C: а – 3%Cr/SiO₂, б – 3%Fe/SiO₂, в – 3%Co/SiO₂, г – 3%Ni/SiO₂.

не наблюдались. Можно предположить, что пики не наблюдаются для образцов с частицами нанесенных оксидов металлов, размер которых меньше области когерентного рассеяния, т.е. менее 3–5 нм.

На рис. 3 представлены УФ-ВИД спектры монометаллических 3M/SiO₂ (M = Cr, Fe, Co, Ni) и биметаллических катализаторов 3Cr(0.5, 1, 3)M/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni), измеренные до проведения каталитических испытаний.

На всех рисунках для сравнения представлен спектр катализатора 3Cr/SiO₂, который демонстрирует две интенсивные полосы поглощения при 260 и 360 нм и более слабую полосу при 455 нм. Полосы при 260 и 360 нм соответствуют Cr(VI) в тетраэдрической координации, а полоса около 455 нм соответствует октаэдрической координации Cr(III) в кластерах Cr₂O₃ или CrO_x [22, 28–30]. На спектрах отсутствует полоса при 600 нм, также относящаяся к октаэдрической координации Cr(III). Все это свидетельствует о том, что хром в образце 3Cr/SiO₂ находится, в основном, в тетраэдрической координации Cr(VI).

В спектре 3Fe/SiO₂ (рис. 3а) наблюдается интенсивная полоса поглощения около 250 нм, что свидетельствует о переносе заряда с более низкой энергией *dp–π* от лиганда к иону Fe(III) в (FeO₄) тетраэдрической координации. Также наблюдается слабое плечо при 380 нм, что обусловлено поглощением Fe в олигомерном кластере Fe_xO_y [31]. В спектрах биметаллических образцов xFe3Cr/SiO₂ (x = 0.5, 1, 3%) наблюдается наложение пиков, относящихся к хрому в тетраэдрической координации Cr(VI) и железу(III) в (FeO₄) тетраэдрической координации. С увеличением содержания железа, пик, относящийся к железу(III), постепенно растет.

На рис. 3б представлен спектр образца 3Co/SiO₂. Две широкие полосы при примерно 455 и 713 нм свидетельствуют о присутствии кластеров Co₃O₄ [32–34]. В спектрах биметаллических образцов xCo3Cr/SiO₂ (x = 0.5, 1, 3%) отмечено наложение пиков, относящихся к хрому в октаэдрической координации Cr(III) и кобальту в виде кластеров Co₃O₄.

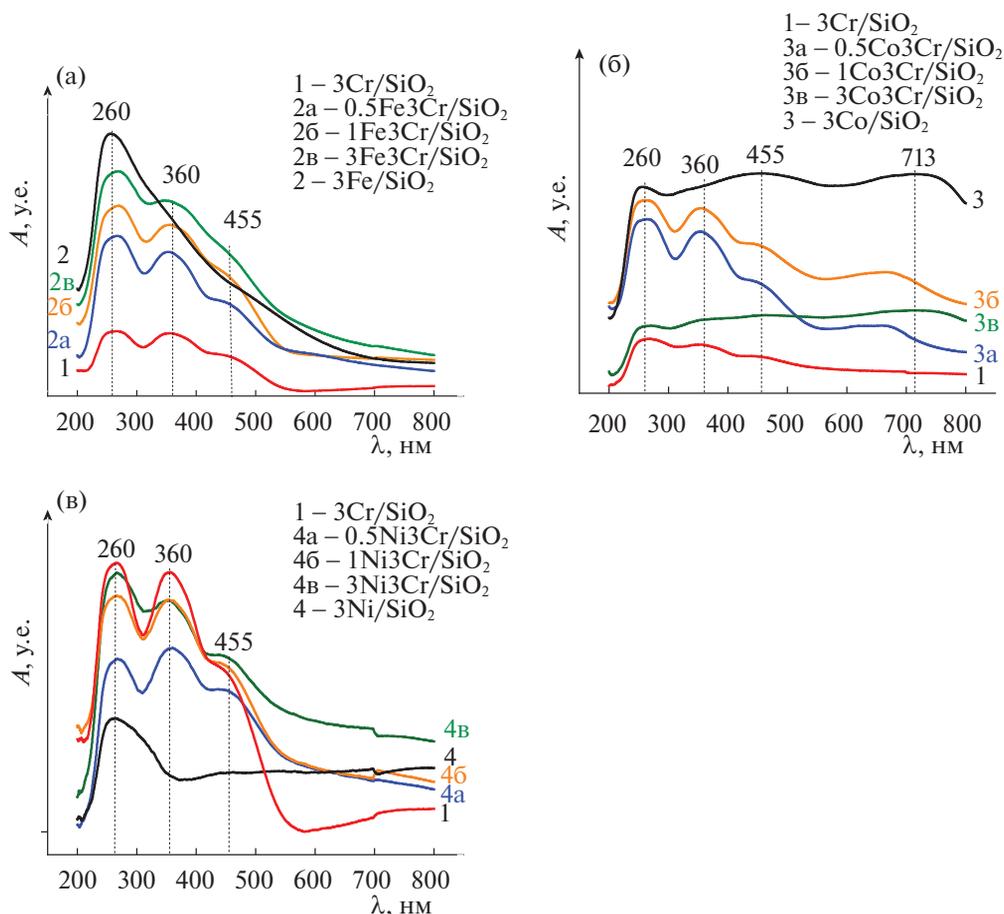


Рис. 3. УФ-ВИД-спектры диффузного отражения образцов: а – $(0.5\text{--}3\%)\text{Fe}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$, б – $(0.5\text{--}3\%)\text{Co}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$, в – $(0.5\text{--}3\%)\text{Ni}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$.

Спектр образца $3\text{Ni}/\text{SiO}_2$ показан на рис. 3в. Наблюдается широкая УФ-полоса в области 200–350 нм, что соответствует переносу заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ в октаэдрической координации NiO [35, 36]. Полоса при 450 нм указывает на образование силиката никеля и/или химической связи между ионами никеля и силикагеля [37]. Появление полосы в этой области зависит от координации, агрегации Ni^{2+} и степени дисперсности [38], косвенно указывающее на более сильное взаимодействие металл-носитель между более мелкими частицами Ni и силикагеля. Для спектров биметаллических образцов $x\text{Ni}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$ ($\text{Ni} = 0.5, 1, 3\%$) характерно наложение пиков, относящихся к хрому в тетраэдрической координации Cr(VI) и никелю(II) в октаэдрической координации NiO. С увеличением содержания никеля, пик, относящийся к никелю(II), постепенно начинает преобладать в спектре.

Методом СЭМ были исследованы образцы $3\text{Cr}/\text{SiO}_2$, $1\text{Fe}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$, $1\text{Ni}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$ и $1\text{Co}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$ (рис. 4).

На микрофотографиях образцов не наблюдалось частиц оксидов хрома и второго металла, что может свидетельствовать о том, что диапазон размеров частиц оксидов металлов находится ниже разрешающей способности микроскопа, т.е. размер частиц оксидов хрома и кобальта составляет менее 10 нм. В качестве примера на рис. 4а представлена микрофотография поверхности образца $1\text{Fe}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$, на которой проведено картирование по элементам – хрому (4б) и железу (4в). По рис. 4б и 4в можно заметить, что частицы хрома и железа находятся в микродиспергированном состоянии и достаточно равномерно распределены на поверхности носителя. Для образцов $3\text{Cr}/\text{SiO}_2$, $1\text{Ni}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$ и $1\text{Co}_3\text{Cr}/\text{SiO}_2$ также были получены подобные микрофотографии, указывающие на равномерное распределение хрома и второго металла на поверхности носителя. С помощью энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) осуществлен элементный анализ поверхности образцов. На рис. 4г показан спектр характеристического рентгеновского излучения и данные элементного анализа для образца

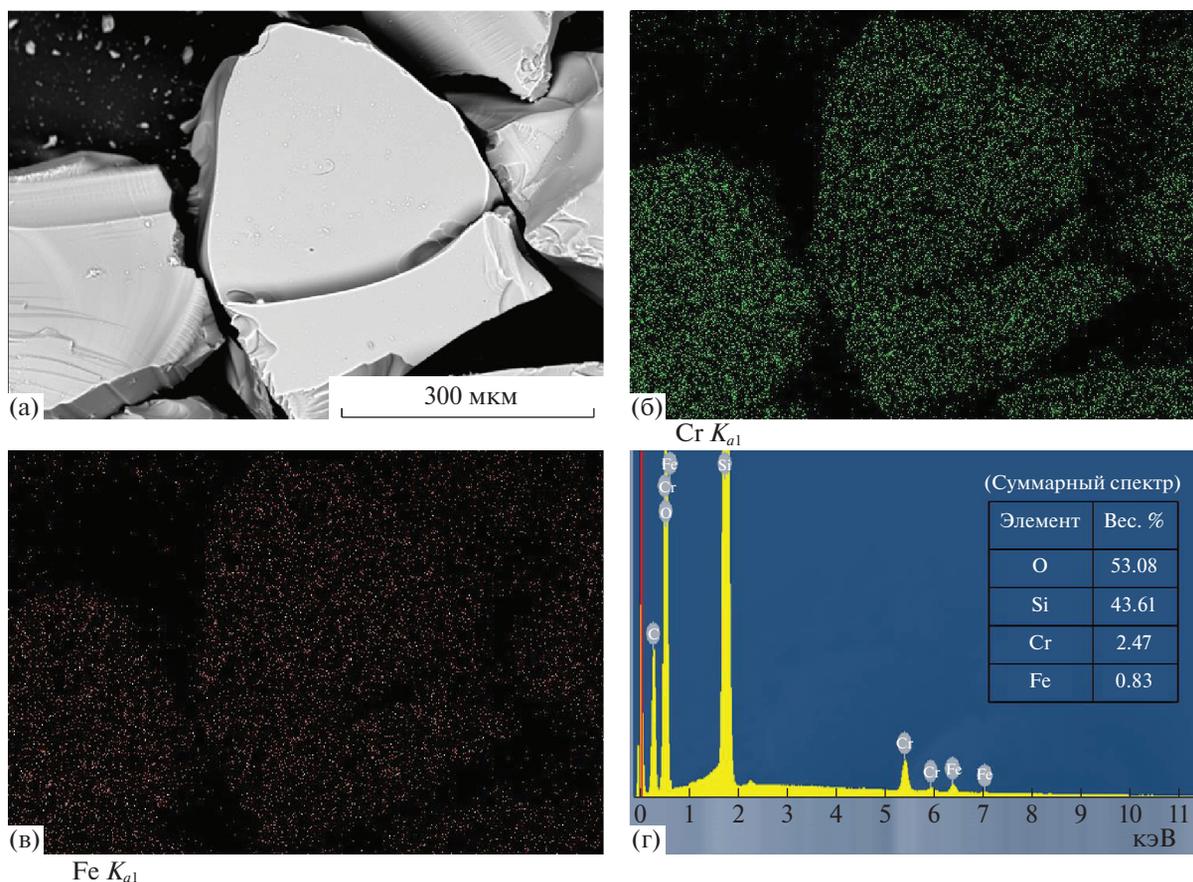


Рис. 4. Микрофотография (а), картирование по хрому (б) и железу (в) и данные ЭДС для образца 1Fe3Cr/SiO₂ (г).

1Fe3Cr/SiO₂. На спектрах присутствуют пики, соответствующие линиям хрома и железа, что свидетельствует о наличии наночастиц оксидов металлов на поверхности носителя и об отсутствии примесей в образцах. Следует отметить, что по данным энергодисперсионного микроанализа номинальное и фактическое содержание хрома и железа в образцах близки друг к другу.

Окислительное дегидрирование пропана на моно- и биметаллических катализаторах в присутствии CO₂

Дегидрирование пропана в присутствии CO₂ протекает по реакции:



Кроме образования пропилена, наблюдалось образование побочных продуктов, таких как метан, этан и этилен.

На первом этапе была исследована серия монометаллических катализаторов с содержанием активного компонента 0.5, 1, 3 мас. %. Результаты каталитических испытаний приведены в табл. 1.

Наименьшую активность проявили образцы xFe/SiO₂ (x = 0.5, 1, 3%). Конверсия пропана составляла всего 3–7%. Основными продуктами реакции были этилен и этан. Большую активность показали образцы xNi/SiO₂ (x = 0.5, 1, 3%). При конверсиях около 26% основным и единственным продуктом был метан, что хорошо согласуется с литературными данными [39]. Хорошую каталитическую активность показал катализатор 1Co/SiO₂, при конверсии пропана 18% селективность по пропилену достигала 41%.

На следующем этапе были исследованы биметаллические катализаторы 3Cr (0.5, 1, 3%)M/SiO₂ (M = Fe, Co, Ni). Согласно результатам каталитических испытаний, представленным в табл. 2, каталитическая активность достигает максимума при модифицировании хромоксидных катализаторов 1 мас. % второго металла (рис. 5), при дальнейшем увеличении количества модифицирующего металла активность катализатора снижается. Из всех испытанных моно и биметаллических катализаторов наиболее высокую конверсию пропана (64%) показал образец 1Ni3Cr/SiO₂.

Однако при добавлении никеля более активно протекают побочные реакции крекинга, поэтому

Таблица 1. Конверсия пропана (C), селективность по продуктам (S) и выход пропилена (Y) для катализаторов в реакции дегидрирования пропана в присутствии CO_2 , $T = 650^\circ\text{C}$, $\omega = 2000 \text{ ч}^{-1}$, $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{CO}_2 = 1 : 2$

Образец	$C (\text{C}_3\text{H}_8)$	$S (\text{C}_3\text{H}_6)$	$S (\text{C}_2\text{H}_6)$	$S (\text{C}_2\text{H}_4)$	$S (\text{CH}_4)$	$Y (\text{C}_3\text{H}_6)$
3Cr/SiO ₂	48	68	7	2	23	33
0.5Fe/SiO ₂	3	0	11	77	12	0
1Fe/SiO ₂	6	0	43	43	14	0
3Fe/SiO ₂	7	0	6	59	35	0
0.5Fe3Cr/SiO ₂	14	70	7	3	20	18
1Fe3Cr/SiO ₂	26	71	6	3	20	11
3Fe3Cr/SiO ₂	19	68	6	5	21	13
0.5Co/SiO ₂	6	0	14	52	34	0
1Co/SiO ₂	18	41	2	16	41	7
3Co/SiO ₂	20	0	1	3	96	0
0.5Co3Cr/SiO ₂	17	65	10	8	17	11
1Co3Cr/SiO ₂	28	72	7	3	18	20
3Co3Cr/SiO ₂	5	0	15	8	77	0
0.5Ni/SiO ₂	26	0	0.5	0.5	99	0
1Ni/SiO ₂	26	0	1	0.5	98.5	0
3Ni/SiO ₂	29	0	1	0.5	98.5	0
0.5Ni3Cr/SiO ₂	45	31	6	2	61	14
1Ni3Cr/SiO ₂	64	28	7	2	63	18
3Ni3Cr/SiO ₂	24	28	3	2	67	7

по сравнению с исходным катализатором 3Cr/SiO₂ селективность по пропилену снижается, при этом заметно увеличивается селективность по метану.

Добавление железа и кобальта приводит к снижению конверсии пропана, однако способствует небольшому увеличению селективности по пропилену. Наиболее высокую селективность по пропилену показали катализаторы 1Fe3Cr/SiO₂ – 71% и 1Co3Cr/SiO₂ – 72% соответственно.

Таким образом, можно заключить, что добавление в хромсодержащий катализатор 3Cr/SiO₂ второго переходного металла (Fe, Co, Ni) в количестве 1 мас. %, в случае с железом и кобальтом приводит к небольшому повышению селективности по пропилену со снижением при этом конверсии пропана, а в случае с никелем приводит к значительному повышению конверсии пропана с 48 до 64% со снижением селективности по пропилену и получением, в основном, метана.

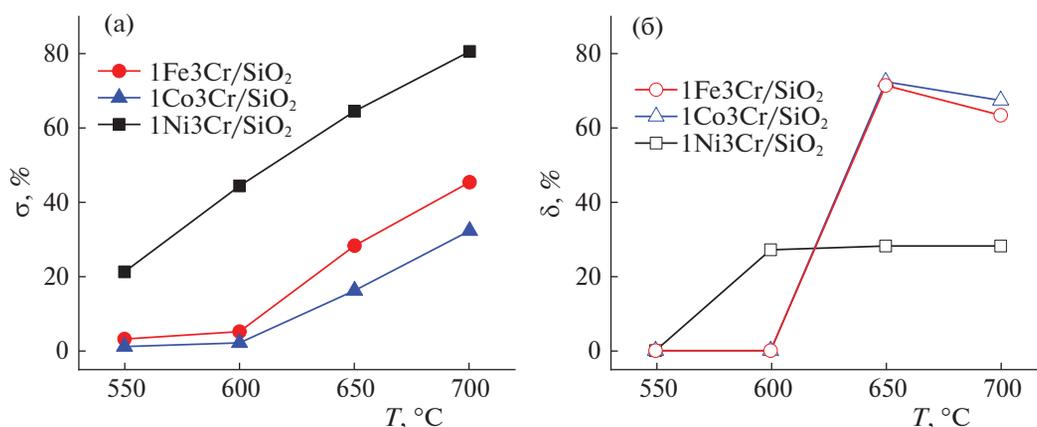


Рис. 5. Зависимости конверсии пропана (а) и селективности по пропилену (б) от температуры на катализаторах: 1Fe3Cr/SiO₂, 1Co3Cr/SiO₂, 1Ni3Cr/SiO₂.

Авторы благодарят д.х.н. Мишина И.В. (ИОХ РАН) за исследование образцов методом РФА, к.х.н. Ниссенбаум В.Д. (ИОХ РАН) за исследование образцов методами ТГ-ДТА и к.х.н. Капустина Г.И. (ИОХ РАН) за адсорбционные измерения образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (грант № К2А-2019-025) в части, связанной с каталитическими исследованиями и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24182) в части, связанной с приготовлением катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Maddah H.A. // ASRJETS. 2018. V. 45. P. 49.
- Wang Y., Ohishi Y., Shishido T. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2003. V. 146. P. 725.
- Wang Y., Ohishi Y., Shishido T. et al. // J. Catal. 2003. V. 220. P. 347.
- Kocón M., Michorczyk P., Ogonowski J. // Catal. Lett. 2005. V. 101. P. 53.
- Krylov O., Mamedov A., Mirzabekova S. // Catal. Today. 1995. V. 24. P. 371.
- Krylov O., Mamedov A., Mirzabekova S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 474.
- Takahara I., Saito M., Inaba M., Murata K. // Catal. Lett. 2005. V. 102. P. 201.
- Turakulova A.O., Kharlanov A.N., Levanov A.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91 (1). P. 17.
- Michorczyk P., Kus'trowski P., Chmielarz L., Ogonowski J. // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 82. P. 121.
- Michorczyk P., Ogonowski J. // Appl. Catal. A. 2003. V. 251. P. 425.
- Zheng B., Hua W., Yue Y., Gao Z. // J. Catal. 2005. V. 232. P. 143.
- Xu B., Zheng B., Hua W. et al. // Ibid. 2006. V. 239. P. 470.
- Michorczyk P., Go'ra-Marek K., Ogonowski J. // Catal. Lett. 2006. V. 109. P. 195.
- Mishanin I.I., Zizganova A.I., Bogdan V.I. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2018. V. 67 (6). P. 1031.
- Bugrova T.A., Dutov V.V., Svetlichnyi V.A. et al. // Catal. Today. 2019. V. 333. P. 71.
- Nakagawa K., Kajita C., Ikenaga N. et al. // Ibid. 2003. V. 84. P. 149.
- Ding J., Qin Z., Li X. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 315. P. 221.
- Sadeghi E., Oskoui M.S., Khatamian M., Ghassemi A.H. // Mod. Res. Catal. 2016. V. 5 (3). P. 75.
- Michorczyk P., Zenczak K., Niekurzak R., Ogonowski J. // Pol. J. Chem. Tech. 2012. V. 14 (4). P. 77.
- Evdokimenko N.D., Kustov A.L., Kim K.O. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28 (2). P. 147.
- Evdokimenko N.D., Kim K.O., Kapustin G.I. et al. // Catalysis in Industry. 2018. V. 10 (4). P. 288.
- Michorczyk P., Zeńczak-Tomera K., Michorczyk B. et al. // J. of CO₂ Utilization. 2020. V. 36. P. 54.
- Agafonov Y.A., Gaidai N. A., Lapidus A.L. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. P. 744.
- Nakagawa K., Kajita C., Ikenaga N. et al. // Catal. Today. 2003. V. 84. P. 149.
- Ge X., Zou H., Wang J., Shen J. // React. Kinet. Catal. Lett. 2005. V. 85. P. 253.
- Tedeeva M.A., Kustov A.L., Pribytkov P.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 2403.
- Weckhuysen B.M., Wachs I.E., Schoonheydt R.A. // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 3327.
- Michorczyk P., Ogonowski J., Kus'trowski P., Chmielarz L. // Appl. Catal. A. 2008. V. 349. P. 62.
- Zhang F., Wu R., Yue Y., Yang W. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 145. P. 194.
- Wang H.-M., Chen Y., Yan X. et al. // Ibid. 2019. V. 284. P. 69.
- Xiong J., Li Y., Pang C. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. V. 26. P. 16000.
- Tuti S., Pepe F. // Catal. Lett. 2008. V. 122. P. 196.
- Turrà N., Acuña A.B., Schimmöller B. et al. // Top. Catal. 2011. V. 54. P. 737.
- Koirala R., Buechel R., Pratsinis S.E., Baiker A. // Appl. Catal. A. 2016. V. 527. P. 96.
- Zhang L., Lin J., Chen Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 2075.
- Scheffer B., Heijeinga J.J., Moulijn J.A. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4752.
- Manh Ha Q.L., Armbruster U., Kreyenschulte C. et al. // Catal. Today. 2018. V. 334. P. 203.
- Mendoza-Nieto J.A., Robles-Méndez F., Klimova T.E. // Ibid. 2015. V. 250. P. 47.
- Sheshko T.F., Serov Y.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85 (1). P. 51–54.

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ
ДЕПРОТОНИРОВАНИЯ
10-(5-ЙОДВАНИЛИЛ)-5,15-БИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)КОРРОЛА

© 2021 г. Е. А. Венедиктов^{а,*}, Е. Ю. Туликова^а

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

*e-mail: eav@isc-ras.ru, eut@isc-rac.ru

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

При изучении спектроскопическими методами 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в апротонных органических растворителях обнаружено изменение его состояния в ацетонитриле, ДМФА и пиридине, обусловленное реакцией депротонирования одной из NH-групп. В противоположность существующему мнению о депротонирующей роли растворителя предложено альтернативное объяснение этой реакции в ацетонитриле и ДМФА: в число главных ее причин входят полярность растворителя и основность растворенных в нем загрязнителей внеатмосферного происхождения, по-видимому, аммиака.

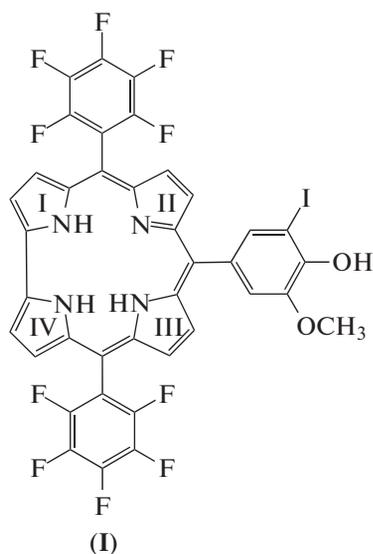
Ключевые слова: коррол, депротонирование, растворитель, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453721010301

Корролы относятся к семейству тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, интерес к которым определяется научно-прикладными задачами и, в частности, потребностью в новых фотонных и сенсорных материалах [1, 2]. Изучение корролов показало присутствие разнообразных состояний в растворах [1, 3–7]. Для объяснения их образования были предложены следующие механизмы: формирование Н-связанных комплексов, NH-таутомерия, протонирование и депротонирование [1, 3–6]. Вопрос о роли растворителя в этих процессах до сих пор остается далеко неясным [1, 3].

В настоящей работе выполнено спектрально-люминесцентное изучение причин депротонирования 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в растворе и роли растворителя в этом процессе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
10-(5-ЙОДВАНИЛИЛ)-5,15-БИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)КОРРОЛ (в дальнейшем коррол I)



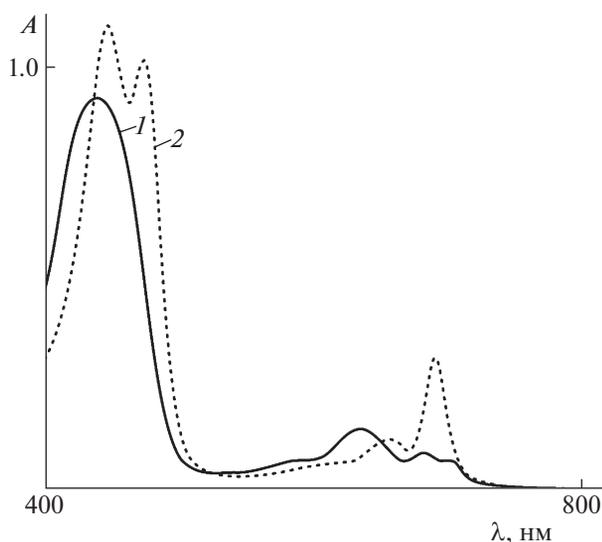


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в бензоле (1) и ДМФА (2).

получали согласно [8]. Использовали следующие растворители: бензол, ацетонитрил, ДМФА, ДМСО, пиридин, 1,4-диоксан, ТГФ и диэтиловый эфир, очищенные по методам [9]. Кроме этого, применяли коммерческие ацетонитрил квалификации “ч” и ДМФА квалификации “ч” (Экос-1) и “99.8%, Extra Dry” (Acros Organics) без дополнительной очистки, а также мезо-тетрафенилпорфин (ТФП) фирмы “Acros”.

Электронные спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции записывали на спектрофлуориметре СМ 2203 “Solar”. Хромато-масс-спектрометрические исследования выполняли на установке GCMS-QP 2010 (колонка ZB-5MS, библиотека данных NIST-14).

Квантовый выход флуоресценции (ϕ) измеряли относительным методом с использованием в качестве стандартного соединения ТФП (ст). Расчет ϕ проводили по формуле

$$(\phi/\phi_{\text{ст}}) = (DIn^2)/(DIn^2)_{\text{ст}},$$

где D – оптическая плотность флуорофора на длине волны возбуждения; n – показатель преломления растворителя; I – интегральная интенсивность флуоресценции. За $\phi_{\text{ст}}$ принимали вели-

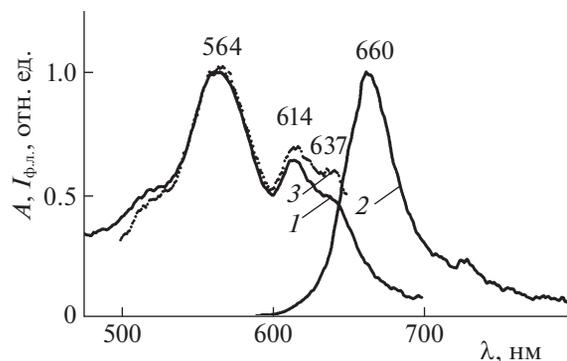


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и возбуждения флуоресценции (3) 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в бензоле.

чину 0.063 [10], измеренную в бензоле при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны электронные спектры коррола в бензоле и ДМФА. В табл. 1 представлены параметры полос поглощения. В этих растворителях в естественных условиях особо ярко и устойчиво проявляются два крайних случая спектрального поведения коррола. В данных растворителях для коррола характерна флуоресценция, спектры которой имеют близкие контуры. В бензоле максимум флуоресценции лежит при 660 нм (рис. 2), а в ДМФА – при 642 нм. В обоих случаях спектры поглощения и возбуждения флуоресценции совпадают, что свидетельствует об индивидуальности исследованных состояний в этих средах.

В ДМФА спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны, в то время как между спектрами поглощения и флуоресценции в бензоле зеркальная симметрия нарушена (рис. 2). При этом стоксов сдвиг в бензоле больше, чем в ДМФА. Кроме того, квантовый выход флуоресценции коррола в ДМФА ($\phi = 0.042$) выше, чем в бензоле ($\phi = 0.025$). Такое спектрально-люминесцентное поведение типично для семейства целого ряда других структурных аналогов. Это объясняют оптическими свойствами нейтральных молекул и их депротонированной формы, образова-

Таблица 1. Параметры (λ , нм и $\epsilon \times 10^{-5}$, $\text{см}^{-1}\text{моль}^{-1}\text{л}$) основных полос (I–IV) поглощения в электронных спектрах 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в бензоле и ДМФА

Растворитель	λ	$\epsilon \times 10^{-5}$						
	I		II		III		IV	
Бензол	637	0.06	614	0.09	564	0.15	419	1.02
ДМФА	625	0.33	588	0.13	440	1.08	425	1.17

ной путем потери протона NH-группой в IV пиррольном фрагменте коррола [3, 5]. При этом полагают, что вклад в реакцию депротонирования вносит химическое взаимодействие между корролом и растворителем, хотя накопленные данные [3] свидетельствуют, что такая точка зрения не столь однозначна.

В подтверждение этой неоднозначности нами обнаружена противоречивость поведения коррола в ацетонитриле. Она заключается в том, что в свежеприготовленном растворителе спектр поглощения коррола практически подобен таковому в бензоле. Этот результат указывает, что растворенный в таком растворителе коррол находится в нейтральной форме. Другими словами, в силу своей основности ацетонитрил сам по себе не способен участвовать в отрыве протона от коррола. Вместе с тем, в исходном коммерческом ацетонитриле спектр поглощения коррола имеет вид, типичный для спектра депротонированной формы (рис. 3). Следует признать, что описанные спектральные изменения связаны с квалификацией растворителя и должны быть обусловлены химическими свойствами растворенных в нем загрязнителей.

Другая картина наблюдается в коммерческом ацетонитриле, который был предварительно подвергнут длительной вакуумной тренировке при комнатной температуре или кипячению. В таком растворителе спектр поглощения коррола подобен его спектру в бензоле. Однако после перемешивания раствора на воздухе спектр коррола испытывает обратный переход и приобретает контур, подобный контуру спектра его депротонированной формы. Эти данные подтверждают связь рассмотренных выше спектральных изменений с химическими свойствами загрязнителей растворителя. Кроме того, они указывают, что загрязнители обладают летучестью и способны попадать в растворитель из воздуха. При этом очевидно, что они должны быть по сравнению с ацетонитрилом сильными основаниями. Согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа коммерческого ацетонитрила, наиболее вероятный кандидат в загрязнители — аммиак.

Способность аммиака вступать в кислотно-основное взаимодействие с корролом экспериментально подтверждена. Было установлено, что реакция отрыва протона от коррола в очищенном ацетонитриле легко протекает после напуска в него воздуха, отобранного над 25%-й аммиачной водой. При этом напуск в раствор просто воздуха (контрольный опыт) не приводит к данному эффекту. Однако эффект аммиака не обнаруживается в слабополярных растворителях, таких как бензол, 1,4-диоксан, диэтиловый эфир и тетрагидрофуран [9, 11], в которых коррол существует в нейтральной форме. Отсюда можно заключить,

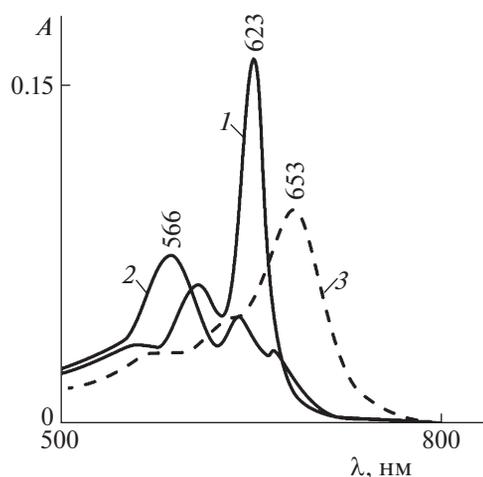


Рис. 3. Электронный спектр поглощения 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в коммерческом ацетонитриле в отсутствие (1) и в присутствии 5×10^{-4} (2) и 6×10^{-3} моль/л H_2SO_4 (3).

что реакция отрыва протона от коррола определяется диэлектрическими свойствами растворителя и нетипична для растворителей со значениями диэлектрической проницаемости $\epsilon \leq 7.3$. Этот результат можно объяснить недостаточной степенью стабилизации состояний с переносом протона в таких средах.

Наконец, в коммерческом ацетонитриле депротонированная форма коррола легко превращается в нейтральную в присутствии ничтожных количеств третьего компонента — серной кислоты (рис. 3), что указывает на обратимость реакции отрыва протона от коррола. Причем концентрация кислоты, необходимая для полного прохождения обратной реакции, равна 4.5×10^{-5} моль/л (рис. 4). Эта концентрация на порядок меньше той, при которой достигается полное протонирование коррола с образованием его катионной формы, и на порядки меньше концентрации молекул растворителя в растворе (~ 19 моль/л). Очевидно, что значение концентрации кислоты, при котором происходит полное превращение депротонированной формы коррола в нейтральную, может служить мерой предельного содержания аммиака в растворителе и даже критерием неучастия растворителя в этой реакции.

В связи с изложенным естественно возникает вопрос о причине отрыва протона от коррола в ДМФА — растворителя практически той же полярности, что и ацетонитрил [9, 11], но который является более сильным основанием [11]. Ответ на него был получен из сравнительного эксперимента, проведенного в сильнополярном и более основном, чем ДМФА, ДМСО. Как показывает приведенный на рис. 5 спектр поглощения, коррол существует в ДМСО преимущественно в ней-

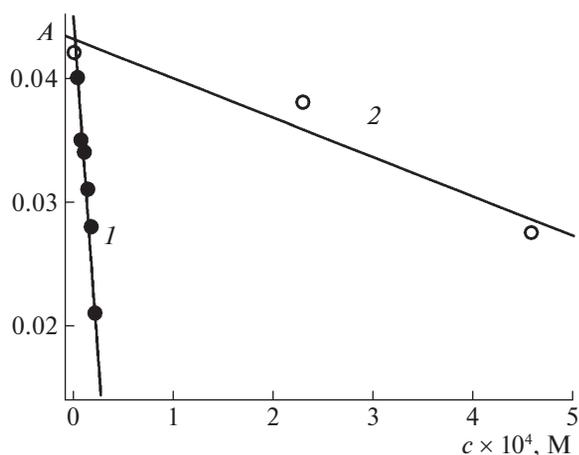


Рис. 4. Зависимости интенсивности главной полосы поглощения депротонированного 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в коммерческом ацетонитриле (1) и ДМФА (2) от концентрации H_2SO_4 .

тральной форме. Тем не менее, в ДМСО следы депротонированной формы коррола, хотя и с трудом, обнаруживаются по асимметрии его длинноволновой полосы поглощения вследствие наложения спектров обоих его состояний. Более убедительным доказательством ее присутствия в растворе служит контур спектра возбуждения флуоресценции, записанный на ее длине волны 640 нм (рис. 5). Однако образование депротонированной формы коррола со столь низкой концентрацией нельзя объяснить с позиции свойств ДМСО, как и нельзя объяснить высокую степень

депротонирования коррола в ДМФА из тех же предпосылок.

На рис. 4 представлены результаты исследования влияния серной кислоты на интенсивность главной полосы поглощения депротонированной формы коррола в ДМФА. Как и в приведенном выше случае, было установлено, что добавка ничтожных количеств кислоты снижает интенсивность поглощения депротонированной формы коррола и одновременно повышает интенсивность поглощения нейтральной, причем эти изменения происходят практически мгновенно. Очевидно, реакция отрыва протона от коррола в ДМФА обратима. При этом полная ее обратимость в ДМФА достигается при более высокой концентрации серной кислоты (1.3×10^{-3} моль/л), чем наблюдаемая в коммерческом ацетонитриле. Тем не менее, эта концентрация на 4 порядка меньше молярной концентрации ДМФА (~ 13 моль/л). Согласно результатам хромато-масс-спектрометрического анализа, это различие может быть объяснено присутствием в ДМФА в качестве загрязнителя аммиака – более сильного основания, чем ДМФА и ДМСО [11].

Столь же сильно, как и в ДМФА, спектральный эффект образования депротонированной формы коррола проявляется в пиридине. Принимая во внимание близкую основность аммиака и пиридина [11], а также превышение в растворе концентрации последнего над концентрацией наиболее вероятного загрязнителя, можно согласиться, что в этом случае главной причиной реакции является растворитель.

Таким образом, спектроскопическое изучение 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфе-

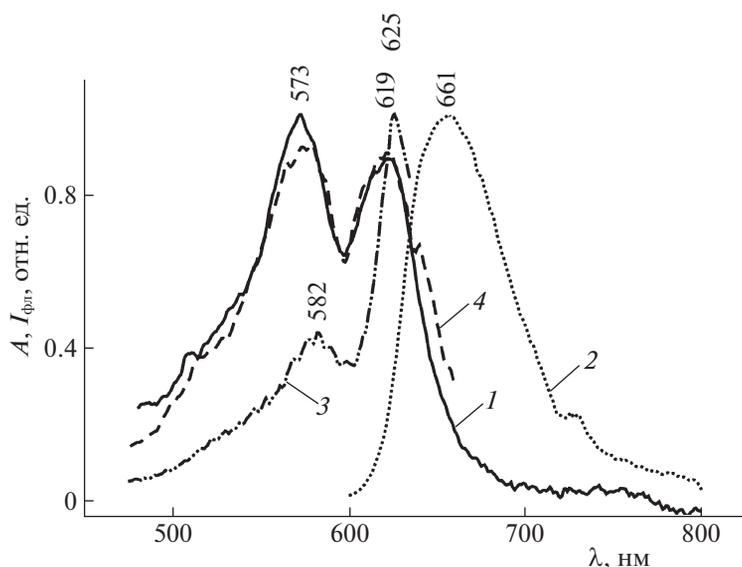


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и возбуждения флуоресценции на 640 (3) и 680 нм (4) 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в ДМСО.

нил)коррола в апротонных органических растворителях позволило обнаружить изменение его состояния в ацетонитриле, ДМФА и пиридине, обусловленное реакцией депротонирования одной из NH-групп. Предложено альтернативное объяснение этой реакции в ацетонитриле и ДМФА: в число ее главных причин входят полярность растворителя и основность растворенных в нем загрязнителей внеатмосферного происхождения, по-видимому, аммиака.

Авторы выражают благодарность Д.Б. Березину за предоставление объекта исследования и Н.Л. Печниковой за помощь в проведении хромато-масс-спектрометрического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Кустов А.В. Корролы и их производные. М.: ЛЕНАНД, 2018. 304 с.
2. Shao W., Wang H., He S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 14228. <https://doi.org/10.1021/jp306826p>
3. Kruk M., Ngo T.H., Savva V. et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 10704. <https://doi.org/10.1021/jp305327c>
4. Ou Z., Sun H., Ghu W. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2008. V. 12. P. 1. <https://doi.org/10.1142/S1088424608000029>
5. Shen J., Shao J., Ou Z. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 2251. <https://doi.org/10.1021/ic051729h>
6. Ding T., Aleman E.A., Modarelli D.A. et al. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 7411. <https://doi.org/10.1021/jp052047i>
7. Paolesse R., Mini S., Sagone F. et al. // Chem. Commun. 1999. P. 1307. <https://doi.org/10.1039/A903247I>
8. Патент РФ, заявка № 2015153598 от 20.07.2016; опубликован 12.10.2017, Бюл. № 29.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
10. Schmidt R., Seikel K., Brauer H.-D. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4507. <https://doi.org/10.1021/j100348a024>
11. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.49:546.56

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ L-АЛАНИЛ-L-ИЗОЛЕЙЦИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. С. Н. Гридчин^{a,*}, В. М. Никольский^b

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

^b Тверской государственный университет, Тверь, Россия

*e-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2020 г.

После доработки 12.05.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2020 г.

Потенциометрическим и калориметрическим методами исследованы протолитические равновесия в водных растворах L-аланил-L-изолейцина. Определены константы и тепловые эффекты реакций диссоциации дипептида. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с соответствующими данными по родственным соединениям.

Ключевые слова: водные растворы, протолитические равновесия, L-аланил-L-изолейцин, термодинамические характеристики

DOI: 10.31857/S0044453721010106

Ранее [1–12] в нашей лаборатории были исследованы равновесия кислотно-основного взаимодействия в водных растворах L-валил-L-валина, D,L-валил-D,L-лейцина, L-лейцил-L-лейцина, D,L-лейцил-глицина, D,L-аланил-D,L-лейцина, D,L-аланил-D,L-аланина, D,L-аланил-глицина, D,L-аланил-D,L-серина, D,L-аланил-D,L-аспарагина, β -аланил- β -аланина, β -аланил-глицина, глицил-глицина, глицил- β -аланина, глицил-L-аспарагина, глицил-D,L-серина, глицил-D,L-треонина, глицил-D,L-валина и глицил-D,L-лейцина, проанализировано влияние ионной силы раствора на величины тепловых эффектов исследованных процессов, и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций (pK^0 , $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$). В настоящей работе объектом исследования является L-аланил-L-изолейцин (HL). В литературе отсутствуют какие-либо сведения о концентрационной зависимости термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах этого соединения. Отсутствие этой важной информации обусловило необходимость потенциометрического и калориметрического исследования процессов диссоциации указанного дипептида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей

из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и насыщенного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1МЗ. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ± 0.1 мВ. Титрования проводили стандартными растворами азотной кислоты и гидроксида калия, содержащими “фоновый” электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления. Точный объем раствора дипептида с заданным значением ионной силы $I = 0.5$ (KNO_3) помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Температуру потенциометрической ячейки поддерживали с точностью ± 0.05 К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO_3 и KOH , содержащими нитрат калия для создания необходимой ионной силы.

Для проведения калориметрических измерений использовали ампульный калориметр с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью изменения температуры во времени. При 298.15 К были измерены теплоты взаимодействия растворов HNO_3 (0.9778 моль/л) с 0.0069–0.0097 М растворами дипептида. Теплоты протонирования измеряли при $I = 0.1; 0.5; 1.0$ (KNO_3) в областях рН 3.9 \rightarrow 2.6 и 8.7 \rightarrow 7.7. Для внесения необходи-

мых поправок определены также теплоты разведения растворов азотной кислоты в растворе “фонового” электролита при соответствующих значениях температуры и ионной силы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константы диссоциации L-аланил-L-изолейцина определены методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5 (KNO₃). Обработку потенциометрических данных осуществляли по программе РНМЕТР, предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [13]. В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений констант с использованием модифицированного алгоритма Хука–Дживса [14]. Критериальная функция имеет вид:

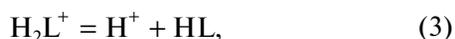
$$F = \sum (\lg[H^+]_{\text{эксп}} - \lg[H^+]_{\text{расч}})^2, \quad (1)$$

где $[H^+]_{\text{эксп}}$, $[H^+]_{\text{расч}}$ – равновесные концентрации ионов H^+ , измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях констант равновесий. Расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу Бринкли [15, 16]. Соответствующие величины термодинамических констант диссоциации дипептидов были рассчитаны по уравнению Васильева [17]:

$$pK^0 = pK + A\gamma\Delta z^2(I^{1/2}/(1 + 1.6I^{1/2}) - 0.05I) + 0.05I, \quad (2)$$

где pK , pK^0 – отрицательные десятичные логарифмы констант диссоциации соответственно при конечной и нулевой ионных силах; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц; A_γ – постоянная Дебая–Хюккеля. Найденные величины констант диссоциации карбоксильных и “бетаиновых” групп дипептида ($T = 298.15$ К): $pK_1^0 = 3.19 \pm 0.04$, $pK_2^0 = 8.45 \pm 0.04$ при $I = 0.0$, $pK_1 = 3.19 \pm 0.04$, $pK_2 = 8.24 \pm 0.04$ при $I = 0.1$ (KNO₃), $pK_1 = 3.21 \pm 0.04$, $pK_2 = 8.16 \pm 0.04$ при $I = 0.5$ (KNO₃), $pK_1 = 3.24 \pm 0.04$, $pK_2 = 8.16 \pm 0.04$ при $I = 1.0$ (KNO₃).

Значительное различие в константах ступенчатой диссоциации дипептида позволяет провести независимое калориметрическое определение тепловых эффектов:



Из диаграммы равновесий (рис. 1) видно, что тепловые эффекты диссоциации частиц H_2L^+ и HL

могут быть найдены как разности соответствующих теплот смешения и разведения:

$$\Delta_{\text{dis}}H(H_2L^+) = -(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)C/\Delta[H_2L^+], \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{dis}}H(HL) = -(\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H)C/\Delta[HL], \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект смешения раствора HNO₃ с раствором дипептида в присутствии “фонового” электролита в соответствующей области pH; $\Delta_{\text{dil}}H$ – тепловой эффект разведения раствора HNO₃ в “фоновом” электролите при том же значении ионной силы; C – аналитическая концентрация азотной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости; $\Delta[H_2L^+]$, $\Delta[HL]$ – изменение равновесных концентраций соответствующих частиц в ходе калориметрического опыта; $\Delta_{\text{dis}}H(H_2L^+) = -1641 \pm 139, -1045 \pm 126, -718 \pm 151$ Дж/моль; $\Delta_{\text{dis}}H(HL) = 46077 \pm 208, 46853 \pm 209, 47323 \pm 214$ Дж/моль соответственно при 298.15 К и $I = 0.1, 0.5, 1.0$ (KNO₃).

Найденные при фиксированных значениях ионной силы величины $\Delta_{\text{dis}}H$ позволяют рассчитать стандартные термодинамические характеристики исследуемых равновесий. Для экстраполяции концентрационных тепловых эффектов на нулевое значение ионной силы использовано уравнение с одним индивидуальным параметром [17]:

$$\Delta_{\text{dis}}H - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta_{\text{dis}}H^0 + bI, \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{dis}}H$, $\Delta_{\text{dis}}H^0$ – изменения энтальпии реакции соответственно при конечной и нулевой ионных силах, b – эмпирический коэффициент, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически [17]. Величины стандартных термодинамических характеристик протолитических равновесий аланил-изолейцина приведены в табл. 1 вместе с соответствующими данными для аланил-лейцина, аланил-аланина, аланил-глицина, аланил-серина и аланил-аспарагина.

Полученные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с высказанными ранее [10–12] предположениями о характере зависимости изменения термодинамических параметров протолитических равновесий в растворах дипептидов от строения боковых алифатических заместителей в соответствующих N- и C-терминальных фрагментах. Сравнение кислотно-основных свойств указанных соединений показывает, что реакции диссоциации “бетаиновой” группы аланиловых фрагментов дипептидов характеризуются близкими значениями термодинамических характеристик (исключение составляет D,L-аланил-D,L-аспарагин). В то же время, наблюдается значительное изменение величины теплового эффекта реакции диссоциации карбоксильной группы при переходе от D,L-аланил-D,L-аспара-

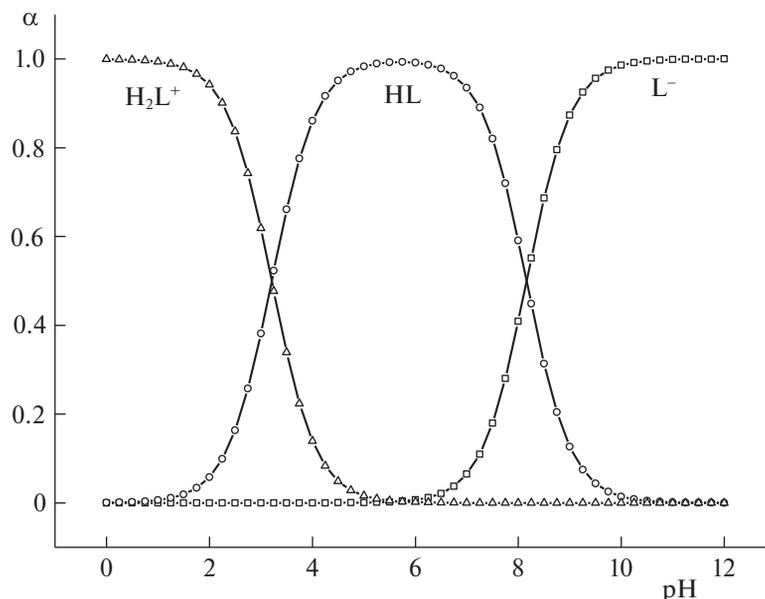


Рис. 1. Диаграмма протолитических равновесий L-аланил-L-изолейцина в водном растворе при 298.15 К и $I = 0.5$ (KNO_3), α – долевое распределение частиц.

гина, D,L-аланил-D,L-серина, D,L-аланил-глицина к D,L-аланил-D,L-аланину, D,L-аланил-D,L-лейцину и L-аланил-L-изолейцину. Экзотермичность процессов диссоциации карбок-

сильных групп D,L-аланил-D,L-аланина, D,L-аланил-D,L-лейцина и L-аланил-L-изолейцина, по-видимому, обусловлена наличием гидрофобных заместителей в обоих фрагментах дипептида:

Таблица 1. Стандартные термодинамические характеристики реакций диссоциации дипептидов

Дипептид	pK^0	$\Delta_{\text{dis}}G^0$, кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}H^0$, кДж/моль	$-\Delta_{\text{dis}}S^0$, Дж/(моль К)
аланил-изолейцин, $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{COO}^-$ (1.80)				
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	3.19 ± 0.04	18.21 ± 0.23	-1.67 ± 0.15	66.7 ± 0.9
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	8.45 ± 0.04	48.23 ± 0.23	45.62 ± 0.21	8.8 ± 1.0
аланил-лейцин [1], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{COO}^-$ (1.80)				
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	3.24 ± 0.01	18.49 ± 0.06	-1.54 ± 0.17	67.2 ± 0.6
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	8.48 ± 0.03	48.40 ± 0.17	45.97 ± 0.23	8.2 ± 1.0
аланил-аланин [2], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}^-$ (0.50)				
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	3.12 ± 0.01	17.81 ± 0.06	-1.72 ± 0.11	65.5 ± 0.5
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	8.54 ± 0.01	48.75 ± 0.06	45.89 ± 0.56	9.6 ± 1.9
аланил-глицин [3], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ (0.00)				
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	3.18 ± 0.03	18.15 ± 0.17	0.74 ± 0.11	58.4 ± 0.7
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	8.35 ± 0.03	47.66 ± 0.17	45.14 ± 0.22	8.5 ± 0.9
аланил-серин [4], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{COO}^-$ (-0.66)				
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	2.98 ± 0.04	17.01 ± 0.23	0.95 ± 0.16	53.9 ± 0.9
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	8.44 ± 0.04	48.18 ± 0.23	45.06 ± 0.21	10.4 ± 1.0
аланил-аспарагин [5], $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)-\text{COO}^-$ (-1.21)				
$\text{H}_2\text{L}^+ = \text{H}^+ + \text{HL}$	2.96 ± 0.03	16.92 ± 0.17	0.56 ± 0.17	54.8 ± 0.7
$\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-$	8.47 ± 0.01	48.36 ± 0.06	43.88 ± 0.43	15.0 ± 1.3

Примечание. В скобках приведены значения индексов Ганша, характеризующие гидрофобность боковых заместителей в соответствующих карбоксилатных фрагментах дипептидов [18].

алкильные группы этих дипептидов образуют среду с низкой диэлектрической проницаемостью, усиливая тем самым взаимодействие аммоний-катиона и карбоксилат-аниона [2]. Усиление взаимодействия противоположно заряженных ионов также может быть причиной изменения распределения сольватированных молекул растворителя вокруг молекул дипептидов и, как следствие, причиной уменьшения $\Delta_{\text{dis}}S^0$ диссоциации карбоксильной группы, вызванного “связыванием” большего количества молекул воды соответствующими цвиттер-ионами. При этом указанное изменение энтропии реакции в целом соответствует увеличению гидрофобности бокового заместителя.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гридчин С.Н., Горболетова Г.Г. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 444.
2. Горболетова Г.Г., Кочергина Л.А., Васильев В.П. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1007.
3. Гридчин С.Н., Горболетова Г.Г., Пырзу Д.Ф. // Там же. 2007. Т. 81. № 12. С. 2165.
4. Гридчин С.Н., Пырзу Д.Ф. // Там же. 2015. Т. 89. № 1. С. 5.
5. Васильев В.П., Горболетова Г.Г., Кочергина Л.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 12. С. 2180.
6. Gorboletova G.G., Kochergina L.A. // J. Term. Anal. Cal. 2007. V. 87. № 2. P. 561.
7. Горболетова Г.Г., Гридчин С.Н., Сазонова Е.С. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1390.
8. Гридчин С.Н., Пырзу Д.Ф. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. Вып. 6. С. 948.
9. Gridchin S.N., Gorboletova G.G., Pyreu D.F. // J. Term. Anal. Cal. 2007. V. 90. № 2. P. 607.
10. Гридчин С.Н. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. Вып. 7. С. 1061.
11. Гридчин С.Н. // Там же. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 563.
12. Гридчин С.Н. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1649.
13. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
14. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
15. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
16. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
17. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 320 с.
18. Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. М.: Академия, 2005. 480 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 678.1,541.68,532

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНФОРМАЦИИ И РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПЭГ
В СИСТЕМАХ ВОДА–ПЭГ–NaOH МЕТОДОМ ВИСКОЗИМЕТРИИ

© 2021 г. Э. А. Масимов^а, Б. Г. Пашаев^{а,*}, М. Р. Раджабов^а

^а Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджанская Республика

*e-mail: p.g.bakhtiyar@gmail.com

Поступила в редакцию 07.12.2019 г.

После доработки 30.04.2020 г.

Принята к публикации 05.05.2020 г.

Исследована кинематическая вязкость систем вода–полиэтиленгликоль (ПЭГ)–NaOH при температуре 293.15 К, 0–0.05 мол. доли NaOH и концентрации ПЭГ в интервале 0–5 г/дл. Рассмотрены фракции полиэтиленгликоля различных молекулярных масс (1000, 1500, 3000, 4000 и 6000). На основании экспериментальных данных по кинематической вязкости, при данной концентрации NaOH вычислены: характеристическая вязкость исследуемых растворов, константа Хаггинса, параметр α в уравнении Марка–Куна–Хауvinга, коэффициент набухания макромолекул полиэтиленгликоля, характеристическая вязкость в θ -растворителе, среднеквадратичное расстояние макромолекулярной цепи ПЭГ в растворе и в θ -растворителе, длина сегмента Куна в растворе и в θ -растворителе. Установлено, что макромолекулярный клубок полиэтиленгликоля проницаем для окружающей жидкости (вода–NaOH), и с увеличением концентрации NaOH объем клубка уменьшается, а гибкость увеличивается.

Ключевые слова: NaOH, полиэтиленгликоль, характеристическая вязкость, константа Хаггинса, среднеквадратичное расстояние, коэффициент набухания, сегмент Куна

DOI: 10.31857/S0044453721010180

Существует много фракций полиэтиленгликоля (ПЭГ) с различными молекулярными массами. Все они хорошо растворимы в воде. Хорошая растворимость ПЭГ в воде обусловлена водородной связью молекулы воды с эфирными атомами кислорода. ПЭГ – своеобразный полимер, обладающий собственными свойствами в водной среде [1–7]. Эти характеристики в основном определяются конкуренцией воды и ПЭГ в образовании водородных связей между молекулами вода–вода и вода–ПЭГ [8, 9]. С ростом температуры в системе вода–ПЭГ происходят уменьшение числа водородных связей и увеличение гидрофобных взаимодействий между макромолекулярными цепями [10]. При добавлении электролита в систему вода–ПЭГ катионы электролита могут образовывать комплексы с макромолекулами ПЭГ, разрушая существующую структуру системы вода–ПЭГ [11]. Это приводит к ослаблению растворимости ПЭГ в воде. Поскольку ПЭГ обладает многими уникальными свойствами (нетоксичен, не оказывает негативного влияния на иммунную систему и т.д.), изучение его физико-химических свойств как в водных, так и в водно-электролитных системах играет важную роль в медицине, фармакологии, пищевой промышленности и т.д. [12–14]. Вискозиметрия – один из наиболее часто

используемых методов определения характеристик полимера в растворе. С помощью вискозиметра можно определить ряд величин (характеристическая вязкость, постоянная Хаггинса, коэффициент набухания, длина сегмента Куна и т.д.), характеризующих макромолекулы полимера в растворе [15, 16].

Цель настоящей работы – определить конформацию макромолекул ПЭГ и оценить их размеры в системах вода–ПЭГ–NaOH, а также изучить влияние NaOH на конформацию и размеры макромолекул.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Согласно современным представлениям, в разбавленном полимерном растворе линейная гибкая макромолекула преобразуется в форму клубка. При течении растворов в результате поступательного и вращательного движения макромолекулы создается трение между молекулами растворителя и растворенного вещества, что приводит к увеличению вязкости. Вращательные движения отдельных макромолекул обуславливают характеристическую вязкость раствора. Характерная вязкость раствора определяет энергетическую потерю во время течения, вызванную

вращением молекул полимера в среде растворителя [17]. По характеристической вязкости раствора можно определить ряд величин, характеризующих конформацию и размер макромолекулы.

Для определения характеристической вязкости ($[\eta]$) сначала находят приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) [17]:

$$\eta_{пр} = \frac{v_{p-p} - v_{p-l}}{v_{p-l}c}, \quad (1)$$

где v_{p-p} и v_{p-l} – кинематические вязкости раствора и растворителя, c – концентрация полимера в растворе. Зависимость приводимой вязкости от концентрации в разбавленном полимерном растворе описывается уравнением Хаггинса:

$$\eta_{пр} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c, \quad (2)$$

где $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0}(\eta_{пр})$ – характерная вязкость, K_H – константа Хаггинса, которая характеризует интенсивность взаимодействия частиц системы [17–19]. На основе выражения (2) из зависимости $\eta_{пр} \sim c$ определяются характеристическая вязкость и константа Хаггинса.

Как известно, характеристическая вязкость ($[\eta]$) полимерных растворов связана с молекулярной массой полимера (M) и описывается уравнением Марка–Куна–Хаувинга [17–19]:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (3)$$

где K – постоянная, зависящая от свойств растворенного вещества и растворителя, α – параметр характеризующий конформацию макромолекул в растворе и определяющийся углом наклона прямой зависимости $\ln[\eta] \sim \ln M$:

$$\ln[\eta] = \ln K + \alpha \ln M. \quad (4)$$

Для определения размеров невозмущенных, т.е. находящихся в равновесии полимерных макромолекул, обычно используется значение характеристической вязкости θ -растворителя. В θ -растворителе всевозможные взаимодействия между всеми частицами компенсируют друг друга, образуется термодинамический баланс, и молекула полимера остается в невозмущенном состоянии. Естественно, что на практике очень трудно выбрать необходимые условия (давление, температуру и т.д.) для получения такого растворителя, хотя теория растворов полимеров создавалась именно по θ -растворителям [18, 19]. В одной из таких теорий – теории Флори [18] – характеристическая вязкость растворов полимеров в θ -растворителе ($[\eta]_\theta$) определяется следующим выражением:

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь K_θ – коэффициент Флори, M – молекулярная масса полимера. Как видно из выражения (5), для определения $[\eta]_\theta$ необходимо знать значение K_θ . Отметим, что при отсутствии θ -растворителя невозможно определить величину $[\eta]_\theta$ из практики. Однако, между характеристической вязкостью растворов $[\eta]_\theta$, измеренной в “хороших” растворителях (не в θ -растворителях), и константой K_θ существует большое число эмпирических выражений [18, 19], одно из них – формула Стокмайера–Фиксмана [20]:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0.51B\Phi\sqrt{M}. \quad (6)$$

Здесь B – параметр дальнего действия, выраженный в литрах. Измерив характеристическую вязкость ($[\eta]$), на основе выражения (6) можно определить зависимость $\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = f(\sqrt{M})$. Из экстраполяции $\sqrt{M} \rightarrow 0$ определяется параметр K_θ , а затем с помощью выражения (5) можно найти $[\eta]_\theta$.

Размеры полимерного клубка обычно характеризуются среднеквадратичным расстоянием между концами макромолекулярной цепи. Мы можем найти среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулярной цепи ($\langle h \rangle$) и ($\langle h_\theta \rangle$) в любом растворителе из уравнения Флори–Фокса [18, 19]:

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h \rangle^3}{M}, \quad [\eta]_\theta = \Phi \frac{\langle h_\theta \rangle^3}{M}. \quad (7)$$

Здесь Φ – коэффициент Флори. Флори экспериментальным путем определил, что значение этого коэффициента равно $\Phi = 2.1 \times 10^{23}$ моль⁻¹ [21]. Размеры полимерного клубка также могут быть охарактеризованы гидродинамическим радиусом R_h (R_h – радиус сферы, через которую молекулы растворителя не могут проникнуть) и среднеквадратичным радиусом инерции (R_g). Гидродинамический радиус и среднеквадратичный радиус инерции для любого растворителя (R_h, R_g) и θ -растворителя ($R_{h\theta}, R_{g\theta}$) можно определить по следующим выражениям [21]:

$$R_h = \left(\frac{3M[\eta]}{10\pi N_A} \right)^{1/3}, \quad R_{h\theta} = \left(\frac{3M[\eta]_\theta}{10\pi N_A} \right)^{1/3}, \quad (8)$$

$$R_g = \frac{\langle h \rangle}{\sqrt{6}}, \quad R_{g\theta} = \frac{\langle h_\theta \rangle}{\sqrt{6}}.$$

С другой стороны, конформация макромолекул в растворе характеризуется такими параметрами как коэффициент набухания (β) и длина сегмента Куна (A). Полимерная макромолекула в “хорошем” растворителе набухает, объем клубка

Таблица 1. Зависимость характеристической вязкости ($[\eta]$, дл/г) и постоянной Хаггинса (K_H) систем вода–ПЭГ–NaOH от концентрации NaOH (x) для ПЭГ с разной молекулярной массой ($T = 293.15$ К)

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
$[\eta]$, дл/г					
0	0.0341	0.0471	0.0675	0.0837	0.1343
0.01	0.0339	0.0451	0.0645	0.0822	0.1251
0.02	0.0306	0.0417	0.0592	0.0769	0.1057
0.03	0.0315	0.0395	0.0561	0.0751	0.1051
0.04	0.0294	0.0391	0.0565	0.0697	0.0987
0.05	0.0281	0.0373	0.0538	0.0668	0.0882
K_H					
0	5.269	3.627	1.998	1.433	1.117
0.01	5.403	3.771	2.097	1.488	1.134
0.02	6.552	4.516	2.325	1.568	1.286
0.03	5.969	4.688	2.206	1.457	1.456
0.04	6.262	4.377	2.352	1.717	1.326
0.05	6.541	4.611	2.494	1.778	1.424

в β раз увеличивается и характеристическая вязкость определяется следующим выражением [18]:

$$\beta = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_0} \right)^{1/3} = \frac{\langle h \rangle}{\langle h_0 \rangle}. \quad (9)$$

Гибкость макромолекулы определяется длиной сегмента Куна, которая в любом растворителе (A) и в θ -растворителе (A_θ) определяется соответственно следующими выражениями:

$$A = \frac{\langle h \rangle^2}{L} = \frac{\langle h \rangle^2}{nl_0}, \quad A_\theta = \frac{\langle h_\theta \rangle^2}{L} = \frac{\langle h_\theta \rangle^2}{nl_0}, \quad (10)$$

где L – длина полностью развернутой макромолекулы, n – степень полимеризации макромолекулы, l_0 – контурная длина мономера в ангстремах. В работе [16] для мономера полиэтиленгликоля ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) значение параметра $l_0 = 2.36$ Å.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования и методы. Исследована кинематическая вязкость систем вода–ПЭГ–NaOH при температуре 293.15 К, 0–0.05 мол. доли NaOH и концентрации полиэтиленгликоля в интервале 0–5 г/дл. Рассмотрены фракции полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярной массой 1000, 1500, 3000, 4000 и 6000. Используемые NaOH и ПЭГ – чистые химикаты. Растворы изготовлены гравиметрическим методом. При приготовлении растворов использована бидистиллированная вода. Для приготовления образцов использованы аналитические весы, и измерения проведены с точностью до 0.0001 г. Вязкость измерена капиллярным вискозиметром. Эксперимент проведен

при нормальном атмосферном давлении. Время протекания жидкости в вискозиметре определено с точностью ± 0.01 с. Все измерения выполнены 3 раза, взяты их средние значения. Вязкость растворов измерена при температуре 293.15 К, для поддержания постоянной температуры вискозиметр помещен в термостат. Температура измерения с точностью ± 0.05 К. Максимальная относительная погрешность эксперимента составила 0.7%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании экспериментальных данных по кинематической вязкости с помощью формулы (1) определены приведенные вязкости водных растворов в исследуемом диапазоне концентраций и температур (293.15 К) для ПЭГ с разной молекулярной массой. Отметим, что кинематическая вязкость всех исследованных водных растворов возрастает с ростом концентрации NaOH в исследуемом диапазоне. По значению приведенной вязкости с помощью формулы (2) вычислены характеристическая вязкость ($[\eta]$) и постоянная Хаггинса (K_H) водных растворов при температуре 293.15 К в данном интервале концентраций NaOH и ПЭГ с разной молекулярной массой (табл. 1).

Как видно из табл. 1, значения характеристической вязкости увеличиваются с ростом молекулярной массы ПЭГ и уменьшаются с ростом концентрации NaOH. Характеристическая вязкость рассматривается для предельно разбавленного раствора, в котором предполагается полное отсутствие взаимодействия макромолекул полимера друг с другом, т.е. отсутствие при течении рас-

Таблица 2. Зависимость параметра α в уравнении Марка–Куна–Хаувинга в системах вода–ПЭГ–NaOH от концентрации NaOH (x) при $T = 293.15$ К

x	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
α	0.715	0.693	0.669	0.658	0.650	0.624

твор дополнительных потерь энергии, обусловленных вращением и упруговязкими деформациями макромолекул в потоке [17, 18]. Из выражений (7) и (8) следует, что характеристическая вязкость прямо пропорциональна размеру макромолекул ($[\eta] \sim R_h^3$, $[\eta] \sim R_g^3$): с увеличением размеров макромолекулы ПЭГ более интенсивно взаимодействуют с молекулами воды (посредством водородных связей), что затрудняет их вращение в среде, и поэтому характеристическая вязкость увеличивается. С ростом концентрации NaOH характеристическая вязкость для данной молекулярной массы ПЭГ в связи с уменьшением объема макромолекул ПЭГ уменьшается. Таким образом, несмотря на увеличение вязкости раствора с ростом концентрации NaOH, объем макромолекулы ПЭГ уменьшается, в результате вращения макромолекулы в среде облегчаются. С ростом концентрации конформации и размеры макромолекул ПЭГ изменяются.

По табл. 1, значения постоянной Хаггинса в исследованных растворах уменьшаются с ростом молекулярной массы ПЭГ и увеличиваются с ростом концентрации NaOH. Постоянная Хаггинса характеризует интенсивность взаимодействия частиц в системе [17], т.е., чем хуже растворитель для данного полимера, тем выше значение постоянной Хаггинса. Снижение значения постоянной Хаггинса с увеличением молекулярной массы при данной температуре указывает на то, что система вода–NaOH – лучший растворитель для относительно большой молекулярной массы ПЭГ. Растворимость ПЭГ в воде улучшается с увеличением молекулярной массы. Это можно объяснить усилением гидратации макромолекулы ПЭГ. Возможно, с увеличением молекулярной массы число молекул воды, накопленных вокруг макромолекулы ПЭГ, возрастает, что приводит к уменьшению значения постоянной Хаггинса. Увеличение значения постоянной Хаггинса с ростом концентрации NaOH для ПЭГ данной молекулярной массы указывает на то, что растворимость ПЭГ в воде ухудшается с ростом концентрации. Вероятно, это связано с гидратацией ионов Na^+ и OH^- в растворе. Таким образом, в системах вода–ПЭГ гидрируются только макромолекулы ПЭГ, в системах вода–ПЭГ–NaOH – как макромолекулы ПЭГ, так и ионы Na^+ и OH^- ; с ростом количества ионов в растворе ухудшается растворимость ПЭГ в воде.

Параметр α в уравнении Марка–Куна–Хаувинга – количественный показатель, определяющий форму молекулы полимера, так что при любых взаимодействиях, которые меняют форму молекулы полимера, значения α меняются ($0 \leq \alpha \leq 2$). Если макромолекула имеет форму сферы, окружающая среда не может проникнуть в нее и $\alpha = 0$, в случае стержневидной конформации жесткой макромолекулы значение $\alpha = 2$ [17, 18], для конформации полностью пронизываемого клубка $\alpha = 1$, в θ -растворителе для невозбужденных макромолекул в форме клубка $\alpha = 0.5$. Зависимость α -показателя, входящего в уравнение Марка–Куна–Хаувинга, от концентрации NaOH показана в табл. 2. По нашим исследованиям при температуре 293.15 К и данной концентрации NaOH значение параметра α варьируется в интервале 0.62–0.72. На основании изложенного выше, можно считать, что макромолекулы ПЭГ в водных растворах имеют конформацию полупронизываемого клубка. Как видно из табл. 2, параметр α уменьшается с ростом концентрации NaOH: следовательно, с увеличением концентрации NaOH в растворе молекулярный клубок сжимается, т.е. объем макромолекулы ПЭГ уменьшается.

Далее на основании полученных значений характеристической вязкости систем вода–ПЭГ–NaOH (табл. 1) с использованием выражение (6) вычислены значения θ -констант (K_θ). Затем по выражению (5) вычислены значения характеристической вязкости растворов ПЭГ в соответствии с исследуемой системой в θ -растворителе ($[\eta]_\theta$) (табл. 3). По данным табл. 3 значение характеристической вязкости растворов ПЭГ в θ -растворителе возрастает и с увеличением молярной массы ПЭГ, и с ростом концентрации NaOH. Изменение характеристической вязкости ПЭГ в θ -растворителе в зависимости от молярной массы ($[\eta]_\theta \sim M$) объясняется по аналогии с зависимостью характеристической вязкости от молярной массы ($[\eta] \sim M$) в присутствии растворителя воды–NaOH. Известно, что в θ -растворителе молекулы полимера и молекулы растворителя не взаимодействуют друг с другом, т.е. макромолекулы полимера в θ -растворителе находятся в невозмущенном состоянии, и для этого состояния параметр $\alpha = 0.5$ остается постоянным [17]. Следовательно, в θ -растворителе при данной молекулярной массе ПЭГ в зависимости от концентрации NaOH сжатия или растягивания молекулярного клубка не происходит. Предполагается, что с увеличением концентрации NaOH для данных молекулярных масс ПЭГ рост $[\eta]_\theta$ связан с частичным увеличением объема молекулярного клубка ($[\eta]_\theta \sim R_{\theta h}^3$, $[\eta]_\theta \sim R_{\theta g}^3$) и с вязкостью раствора в θ -растворителе.

Таблица 3. Зависимость характеристической вязкости ($[\eta]_\theta$, дл/г) для ПЭГ с разной молекулярной массой и коэффициента набухания (β) макромолекул ПЭГ систем вода–ПЭГ–NaOH при θ -растворителе от концентрации NaOH (x) при $T = 293.15$ К

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
$[\eta]_\theta$					
0	0.0212	0.0259	0.0367	0.0423	0.0519
0.01	0.0224	0.0274	0.0388	0.0448	0.0548
0.02	0.0228	0.0279	0.0395	0.0456	0.0559
0.03	0.0226	0.0276	0.0391	0.0451	0.0553
0.04	0.0226	0.0277	0.0392	0.0453	0.0555
0.05	0.0234	0.0287	0.0406	0.0469	0.0574
β					
0	1.172	1.220	1.226	1.255	1.373
0.01	1.148	1.180	1.185	1.224	1.316
0.02	1.102	1.142	1.144	1.190	1.237
0.03	1.117	1.126	1.128	1.185	1.238
0.04	1.091	1.122	1.129	1.154	1.212
0.05	1.062	1.092	1.099	1.125	1.154

Таблица 4. Зависимость среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярной цепи ПЭГ ($\langle h \rangle$ и $\langle h_\theta \rangle$, Å) от концентрации NaOH (x) в системе вода–ПЭГ–NaOH и в θ -растворителе, выбранном соответственно этим системам, при $T = 293.15$ К

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000
$\langle h \rangle$, Å					
0	25.33	32.28	45.86	54.21	72.67
0.01	25.27	31.81	45.17	53.90	70.97
0.02	24.42	30.99	43.90	52.71	67.09
0.03	24.66	30.45	43.11	52.30	66.94
0.04	24.11	30.35	43.22	51.02	65.58
0.05	23.74	29.88	42.53	50.29	63.16
$\langle h_\theta \rangle$, Å					
0	21.60	26.46	37.42	43.20	52.91
0.01	22.01	26.96	38.12	44.02	53.91
0.02	22.15	27.13	38.36	44.30	54.26
0.03	22.07	27.03	38.23	44.14	54.06
0.04	22.09	27.06	38.27	44.19	54.12
0.05	22.34	27.37	38.70	44.69	54.73

Макромолекулярный клубок макромолекулы в неидеальном растворителе набухает в β раз больше, чем в NaOH. С помощью выражения (9) по найденным значениям были вычислены коэффициенты набухания (β) макромолекулы для систем вода–ПЭГ–NaOH (табл. 3). Для систем вода–ПЭГ–NaOH параметр β растет с увеличением молекулярной массы ПЭГ и уменьшается с ростом концентрации NaOH. Рост β с увеличением молекулярной массы ПЭГ, вероятно, связан с его гидратацией (путем водородной связи), так как

ПЭГ с относительно большой молекулярной массой более гидратирован; снижение β с ростом концентрации NaOH в растворе обусловлено гидратацией ионов Na^+ и OH^- , а также увеличением вязкости среды. Можно предположить, что гидратация макромолекул ПЭГ в системах вода–ПЭГ–NaOH слабее, чем в системах вода–ПЭГ.

Значения среднеквадратичных расстояний между концами возмущенных макромолекул ПЭГ в растворе ($\langle h \rangle$) и невозмущенных макромо-

Таблица 5. Зависимость длины сегментов Куна (A и A_0 , Å) от концентрации NaOH (x) в системе вода–ПЭГ–NaOH и в θ -растворителе, выбранном соответственно этим системам, при $T = 293.15$ К

x	PEQ-1000	PEQ-1500	PEQ-3000	PEQ-4000	PEQ-6000	A_0 , Å
	A , Å					
0	11.96	12.95	13.07	13.70	16.41	8.70
0.01	11.91	12.58	12.68	13.54	15.65	9.03
0.02	11.12	11.94	11.98	12.95	13.99	9.15
0.03	11.34	11.52	11.55	12.75	13.93	9.08
0.04	10.83	11.45	11.61	12.13	13.36	9.10
0.05	10.51	11.10	11.24	11.79	12.40	9.31

лекул ПЭГ в θ -растворителе ($\langle h_0 \rangle$), вычислены с помощью выражения (7) и приведены в табл. 4. Они увеличиваются с ростом молекулярной массы ПЭГ и уменьшаются с ростом концентрации NaOH в растворе, между концами невозмущенных макромолекул – увеличиваются с ростом и молярной массы ПЭГ, и концентрации NaOH в растворе.

Жесткость и подвижность макромолекулярной цепи играют важную роль в формировании конформации полимерной макромолекулы. Как известно, одной из характеристик жесткости и гибкости макромолекул служит длина сегмента Куна макромолекулы (A). В случае очень гибкой молекулы этот показатель практически равен длине мономерной единицы, а в случае очень жесткой – длине полностью разветвленной цепи L . В табл. 5 отражена, рассчитанная по формуле (7) зависимость значения длины сегмента Куна от концентрации NaOH для возмущенных (A) макромолекул ПЭГ в системе вода–ПЭГ–NaOH и невозмущенных (A_0) макромолекул в θ -растворителе.

Как видно из табл. 5, длина сегмента Куна возмущенной макромолекулы ПЭГ в системах вода–ПЭГ–NaOH увеличивается с ростом молекулярной массы ПЭГ и уменьшается с ростом концентрации NaOH в растворе, невозмущенной макромолекулы ПЭГ в θ -растворителе – не зависит от молекулярной массы ПЭГ и увеличивается с ростом концентрации NaOH. Во всех случаях, которые мы рассмотрели для систем вода–ПЭГ–NaOH, длина сегмента Куна менее 100 Å, поэтому ПЭГ можно рассматривать как гибкий полимер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сибилева М.А., Тарасова Э.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1240.
2. Pashayev B.G. // Conference Proceedings, Modern Trends In Physics Baku. 01–03 May. 2019. P. 170.
3. Pashayev B.G. // AJP FİZİKA. 2019. V. XXV. № 3. section: En P. 7.
4. Masimov E.A., Pashayev B.G., Orujova N.F. // Conference Proceedings, Modern Trends In Physics Baku. 01–03 May. 2019. P. 191.
5. Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семенченко А.М. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 485.
6. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // Там же. 2013. Т. 87. № 3. С. 453.
7. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. // Там же. 2019. Т. 93. № 5. С. 779.
8. Venohr H., Fraaije V., Strunk H., Borchard W. // Eur. Polym. J. 1998. Т. 34. P. 723.
9. Dormidontova E.E. // Macromolecules, 2002. Т. 35. P. 987.
10. Ozdemir C., Guner A. // Appl. J. Polym. Sci. 2006. Т. 101. P. 203.
11. Heeb R., Lee S., Venkataraman N.V., Spencer N.D. // Appl. Mater Interfaces. 2009. Т. 1. P. 1105.
12. Allen C., Maysinger D., Eisenberg A. // Colloids Surf. B. 1999. Т. 16. P. 3.
13. Sung J.H., Lee D.C., Park H.J. // Polymer. 2007. Т. 48. P. 4205.
14. Ланге К.Р. // Поверхностно-активные вещества, синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: “ПРОФЕССИЯ”, 2005. 240 с.
15. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гаджиева Ш.Н. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 845.
16. Шуляк И.В., Грушова Е.И. // Там же. 2013. Т. 87. № 12. С. 2079.
17. Тагер А.А. // Физикохимия полимеров. М.: Изд-во “Научный мир”, 2007. 573 с.
18. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Под ред. В.В. Коршака. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
19. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 718 с.
20. Stokmayer W.H., Fixman M.J. // Polym. Sci. 1963. Part C. P. 137.
21. Манжай В.Н., Сарычева Г.А., Березина Е.М. // Высокомолекулярные соединения. Серия В. 2003. Т. 45. № 2. С. 363.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8;537.226

СВЧ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И РЕЛАКСАЦИЯ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 1,3-ДИОКСОЛАНА И 2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-
ДИОКСОЛАН-4-МЕТАНОЛА

© 2021 г. А. К. Лященко^{а,*}, И. В. Балакаева^{а,**}, Н. А. Смирнова^б, Е. А. Сафонова^б

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

^б Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: aklyas@mail.ru

**e-mail: balak11@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2020 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Представлены результаты измерения СВЧ-диэлектрических свойств водных растворов 1,3-диоксо- лана и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола на семи частотах, 5–25 ГГц при температурах 288, 298, 308 К. Рассчитаны статические диэлектрические константы, времена и активационные пара- метры процесса диэлектрической релаксации. Установлены отличия гидратационных изменений воды и эффекты взаимодействия разных групп молекул для растворов рассматриваемых соедине- ний. Динамика молекул воды в растворе замедляется по сравнению с чистой водой в обоих случаях. Установлено, что это замедление определяется разными молекулярными механизмами взаимодей- ствия растворенных частиц с тетраэдрической сеткой Н-связей исходной воды.

Ключевые слова: гидратация, структура воды, 1,3-диоксолан, 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол, релаксация, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044453721010167

Интерес к производным полиолов связан с расширением областей их применения и хороши- ми возможностями синтеза из продуктов перера- ботки возобновляемого природного сырья. В числе соединений, привлекающих повышен- ное внимание, 1,3-диоксолан и его производные. Диоксоланы используют при производстве тер- мопластичных конструкционных материалов и полимерных электролитов для литиевых источ- ников тока [1, 2]. Производные полиолов приме- няют в авиационных топливных системах в каче- стве ингибиторов образования льда, причем про- изводные сахаров занимают основное место в поиске нетоксичных, недорогих и биodeградиру- ющих антиобледенителей [3]. Открываются боль- шие перспективы использования производных полиолов в качестве добавок, улучшающих эко- логические и эксплуатационные характеристики топлив [4]. Показано, что ряд добавок, получае- мых химической модификацией полиолов (эти- ленгликоль, глицерин, моносахариды), суще- ственно повышают октановое число спиртосдер- жащих бензинов [5]. Проблема повышения фазовой стабильности, т.е. расширения области гомогенного состояния топлива в присутствии воды, остается актуальной. Вода при этом попа-

дает в систему из атмосферы в процессе эксплуа- тации или, в случае биотоплив, вносится со спир- том.

Имеется весьма ограниченная информация о фазовом поведении систем, содержащих произ- водные полиолов. В работе [3] установлена кор- реляция между эффективностью влияния ряда производных полиолов на температуру кристал- лизации льда из содержащих воду бензинов (экспериментальные данные) и способностью этих соединений разрушать кластеры воды (данные молекулярно-динамического моделирования). Физико-химические свойства водных растворов производных диоксо- лана также мало изучены. Имеются данные о предельных коэффициентах активности 1,3-диоксо- лана в интервале темпера- тур 275–375 К [6] и о коэффициентах уравнения Антуана для некоторых его гомологов [7]. Полу- чены данные о растворимости в воде некоторых производных диоксо- лана и применении моделей локального состава для расчёта равновесий жид- кость–пар, жидкость–жидкость и жидкость– жидкость–пар в нескольких бинарных системах диоксо- лан–вода при постоянном давлении, близком к атмосферному (температуры 18– 110°C) [7, 8]. Для бинарных смесей 1,3-диоксо-

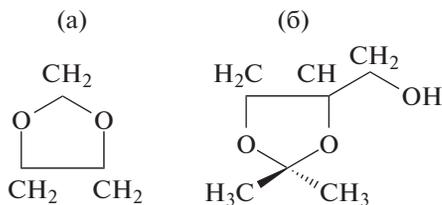


Рис. 1. Структурные формулы 1,3-диоксолана (а) и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (б).

лан–вода [9], 1,3-диоксолан–метанол и тройной системы 1,3-диоксолан–вода–метанол при повышенных температурах (более 308.15 К) исследованы составы азеотропов и концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов [10].

Данных о фазовом поведении систем, содержащих производные диоксолана, при температурах ниже 298 К мало. Авторами работы [11] показано, что понижение температуры кристаллизации воды с ростом концентрации 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (ДМДМ) находится в согласии с криоскопической формулой. Это свидетельствует о близости поведения такой бинарной смеси к идеальному в исследованной области концентраций (молярная доля ДМДМ – от 0 до 0.15).

Самодостаточный интерес представляет рассмотрение гидратационных эффектов при изменении взаимодействий свойств воды от числа полярных и неполярных групп у различных молекул. Для этих целей может быть использован метод диэлектрической спектроскопии, отражающий изменения диэлектрических характеристик в области максимума дисперсии воды. Этот подход оправдан для большого числа водно-неэлектролитных систем с преимущественно гидрофильной или гидрофобной гидратацией молекул в растворе [12–22]. Эти данные используются для более детальной интерпретации полученных зависимостей в случае более сложных молекул.

В настоящей работе изучены водные растворы 1,3-диоксолана (ДО) и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (ДМДМ) при 288, 298 и 308 К. Структурные формулы исследуемых диоксоланов представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ' и потери ϵ'' водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (ДМДМ) (молярность $m = 0.5, 1.00, 1.51, 1.96, 3.00, 3.50$ моль/кг воды) и 1,3-диоксолана (ДО) (молярность $m = 0.52, 1.07, 1.68, 2.36, 2.90, 3.3$ моль/кг воды) на частотах $f = 7, 13, 16, 18.9, 22, 25$ ГГц при температурах 288, 298, 308 К. Для измерений комплексной диэлектрической проницаемости вод-

ных растворов в сантиметровом диапазоне длин волн использован метод “цилиндрического стерженька” в волноводе [23]. Аппаратура и методика измерений представлена в [21, 22]. Значения относительной погрешности ϵ' и ϵ'' составляют ± 1.5 –2 и ± 2 –2.5%, соответственно. Так как рассматриваемые водные растворы не являются проводящими жидкостями, то их диэлектрические потери не имеют дипольную и ионную составляющие. Поэтому для определения дипольных потерь, связанных только с гидратацией молекул, не следует учитывать потери, вносимые электропроводностью. Растворы для исследований готовились весовым методом. 1,3-диоксолан фирмы ACROS Organics со степенью чистоты $>99.9\%$ использовался без дополнительной очистки и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (ДМДМ) фирмы “ACROS Organics” с содержанием основного вещества 97% подвергался дополнительной очистке на ректификационной колонке. Растворы готовились на основе бидистиллята.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Комплексную диэлектрическую проницаемость (ϵ^*) определяли [24, 25] по уравнению:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (1)$$

где ϵ' – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ϵ'' – полные потери на определенной частоте. Дипольные потери в данном случае равны полным потерям.

Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости растворов при всех изученных температурах и концентрациях соли описывается уравнением Коула–Коула:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\tau\omega^{1-\alpha}}, \quad (2)$$

где ϵ_s – низкочастотный предел области дисперсии, который в отсутствие добавочных низкочастотных релаксационных процессов является статической диэлектрической константой, τ – наиболее вероятное время диэлектрической релаксации, α – параметр распределения времен релаксации, ϵ_∞ – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии. Так же как и в других работах [21, 15, 16] для растворов было принято $\epsilon_\infty = 5$, так, как было показано [17, 18], что эта величина не сильно меняется с концентрацией.

Значения ϵ' и ϵ'' представлены в табл. 1, 2. На рис. 2 приведены диаграммы Коула–Коула водных растворов ДО и для температур 288 и 298 К. Частотные зависимости ϵ'' от ϵ' хорошо описываются полуокружностями. Небольшие значения параметра времен релаксации α в табл. 3 указывают на применимость модели Коула–Коула для

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость и дипольные потери водных растворов 1,3-диоксолана (ДО)

<i>m</i> , моль/кг	7.5 ГГц		10 ГГц		13 ГГц		16 ГГц		18.9 ГГц		22 ГГц		25 ГГц	
	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d
288 К														
Вода	65.8	31.5	57.2	36.1	47.7	38.3	39.7	38.4	33.5	37.3	28.3	35.4	24.3	33.4
0.52	62.2	31.1	54.2	35.3	44.3	36.1	37.6	36.2	31.7	36.0	27.8	34.0	22.7	31.6
1.07	60.2	30.5	51.5	34.3	42.1	35.5	36.1	36.1	29.7	34.1	25.8	32.0	21.1	30.0
1.68	56.0	29.7	48.5	33.3	39.7	33.8	33.5	34.2	27.7	32.2	24.0	30.3	19.8	27.9
2.36	52.5	28.8	46.4	32.1	37.1	32.5	31.3	32.7	26.5	30.7	22.7	29.0	19.2	26.4
2.9	50.6	28.2	44.3	31.4	35.9	31.2	29.8	31.5	25.1	29.2	21.8	27.5	18.0	24.4
3.32	49.3	27.9	42.7	30.8	34.5	30.4	29.0	30.3	24.4	29.3	21.1	26.8	17.7	24.4
298 К														
Вода	68.7	24.8	62.9	30.0	55.5	34.0	48.5	36.1	42.3	36.7	36.9	36.4	32.4	35.5
0.52	65.8	24.6	60.3	30.0	52.7	33.5	45.8	35.0	39.7	35.4	34.7	34.8	30.9	34.1
1.07	62.2	24.4	57.4	28.9	49.9	32.7	43.6	34.1	37.6	33.7	32.3	33.4	29.1	32.5
1.68	60.5	24.6	54.7	28.6	46.9	31.7	40.9	32.7	35.5	32.4	30.2	31.7	27.2	31.5
2.36	58.3	24.2	52.2	28.3	44.5	30.5	38.5	31.9	33.4	30.9	28.2	30.1	25.4	29.8
2.9	55.9	23.7	50.8	27.9	42.4	29.6	36.9	31.0	32.0	29.7	27.0	29.0	24.2	28.1
3.32	54.3	23.5	49.7	27.5	41.1	28.9	35.7	30.3	30.8	28.7	26.3	28.3	23.5	27.5
308 К														
Вода	69.0	19.5	65.0	24.3	59.7	28.8	54.2	31.9	49.1	33.8	43.9	34.7	39.5	35.0
0.52	67.4	19.4	63.1	24.3	57.4	28.4	52.2	31.1	46.7	32.8	41.8	33.6	37.8	33.7
1.07	64.6	19.9	60.7	24.2	54.8	28.2	49.0	31.0	44.2	31.8	39.5	32.7	36.1	32.7
1.68	62.5	19.9	58.5	23.7	52.0	27.2	46.9	30.6	42.4	30.8	37.2	31.4	34.3	30.6
2.36	60.2	19.9	56.6	23.7	49.4	26.2	44.4	29.6	39.9	29.6	34.9	30.0	31.3	30.2
2.9	58.1	19.9	54.4	23.7	47.7	26.1	42.7	28.9	38.2	28.8	33.5	28.9	30.2	28.9
3.32	57.2	19.6	53.5	23.2	46.5	25.5	41.2	28.3	37.0	28.1	32.2	28.0	29.3	28.1

расчета параметров диэлектрической релаксации растворов.

Время диэлектрической релаксации τ находили графически (рис. 3) с использованием метода, в котором анализируется частотная зависимость функции:

$$f = [(\epsilon_s - \epsilon')^2 + (\epsilon''_d)^2] / [(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + (\epsilon''_d)^2] = V/U. \quad (3)$$

Данная функция в логарифмическом масштабе соответствует прямой линии, а точка пересечения функции f с осью абсцисс отвечает частоте максимума дипольных потерь ω_0 . При этом $\tau = 1/\omega_0$. Изменение угла наклона для данной зависимости определяется величиной α .

Так как в первом приближении зависимость $\ln \tau$ от обратной температуры является линейной в указанном интервале температур, для вычисления активационных параметров процесса релаксации (энтальпии ΔH_ϵ^{++} , энергии Гиббса ΔG_ϵ^{++} и энтропии ΔS_ϵ^{++}) были применены соотношения теории абсолютных скоростей реакций. Рассчитанные пара-

метры ϵ_s , τ , α , ΔH_ϵ^{++} , ΔG_ϵ^{++} и $T\Delta S_\epsilon^{++}$ представлены в табл. 3. Значения τ не зависят от частоты в пределах погрешности эксперимента ($\pm 5\%$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С использованием полученных диэлектрических данных были рассмотрены действия молекул ДО и ДМДМ на воду в области концентраций и температур, где присутствует тетраэдрическая структура воды в растворе. Соответственно, гидратационный эффект рассматривается через изменения структурно-кинетических свойств исходной сетки Н-связей при гидрофильной и гидрофобной гидратации полярных и неполярных групп молекул неэлектролитов.

В случае молекул ДО и ДМДМ наблюдаются как сходные изменения ряда диэлектрических параметров, так и принципиальные отличия. В частности, в начальной области концентраций сходным образом изменяются величины ϵ_s . Они увеличиваются при переходе от воды к раствору

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость и дипольные потери водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (DMDM)

m , моль/кг	7.5 ГГц		10 ГГц		13 ГГц		16 ГГц		18.9 ГГц		22 ГГц		25 ГГц	
	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d	ϵ'	ϵ''_d
288 К														
Вода	65.8	31.5	57.2	36.1	47.7	38.3	39.7	38.4	33.5	37.2	28.3	35.4	24.3	33.4
0.50	59.4	32.4	51.4	35.9	41.8	36.5	36.5	37.2	28.1	33.2	24.1	31.7	20.7	29.5
1.00	52.9	32.9	45.1	34.8	35.9	34.3	28.8	31.7	24.2	29.6	20.3	27.8	17.8	26.1
1.51	46.9	32.5	38.9	33.4	30.5	31.2	24.2	29.1	20.6	26.2	17.8	24.8	15.5	22.7
1.96	40.5	31.6	33.7	30.7	25.4	27.6	20.4	25.7	17.6	23.1	15.3	21.1	13.3	19.4
3.00	28.5	26.9	23.1	25.1	18.2	21.6	14.6	19.3	12.9	17.0	11.6	15.4	10.3	14.0
3.50	23.5	24.3	19.3	21.9	15.0	16.2	12.3	18.0	11.2	14.4	10.2	12.8	9.4	11.8
298 К														
Вода	68.7	24.8	62.8	30.0	55.5	34.0	48.5	36.1	42.5	36.7	36.9	36.4	32.4	35.5
0.50	63.8	26.5	57.8	30.7	49.6/48.7	33.3/33.1	43.5	35.0	36.8	34.0	32.0	33.9	27.9	32.9
1.00	58.4	27.2	52.0	30.5	44.1/44.2	33.0/33.1	38.0	33.3	32.2	32.2	26.4	30.0	23.9	29.9
1.51	53.9	28.1	46.6	30.4	38.5/38.5	31.2/31.5	32.5	31.4	27.0	28.1	23.6	27.9	20.6	26.8
1.96	48.1	28.4	41.5	29.8	33.3/33.0	29.4/29.3	27.8	28.4	24.1	26.7	20.0	25.0	17.5	23.6
3.00	35.8	27.0	30.4	25.9	23.8	24.2	19.8	22.6	17.7	20.5	14.4	18.7	13.5	17.1
3.50	29.6	24.9	25.2	23.5	19.7	21.0	16.4	19.4	14.9	17.2	12.3	15.6	11.8	14.3
308 К														
Вода	69.0	19.5	65.0	24.3	59.7	28.8	54.2	31.9	48.9	33.8	43.9	34.7	39.5	35.0
0.50	65.5	21.3	61.1	25.5	54.9	29.5	51.5	31.4	43.4	32.8	39.0	33.4	35.1	33.2
1.00	61.9	23.2	57.0	26.6	49.8	29.8	46.0	31.5	39.0	31.6	34.4	31.4	30.7	31.5
1.51	57.6	23.8	52.4	27.2	45.1	29.3	40.7	30.5	34.4	29.9	30.0	29.1	26.8	28.9
1.96	52.6	25.0	47.3	27.4	39.8/39.7	28.5/28.3	35.4	29.2	29.7	27.8	25.8	27.0	22.7	26.0
3.00	41.2	25.4	37.4	26.3	29.7	25.1	24.5	24.3	22.0	22.7	18.6	21.4	16.4	20.0
3.50	35.9	24.6	31.6	24.6	25.0	22.7	20.4	21.3	18.3	19.6	15.7	18.3	13.8	16.9

Примечание: второе указанное значение ϵ' и ϵ''_d при 298 и 308 К соответствуют параллельным измерениям.

Таблица 3. Диэлектрические свойства водных растворов 1,3-диоксолана (DO)

m , моль/кг	288 К			298 К			308 К			ΔH_{ϵ}^{++} , кДж/моль	ΔG_{ϵ}^{++} , кДж/моль	$T\Delta S_{\epsilon}^{++}$, кДж/моль
	ϵ_S	τ , пс	α	ϵ_S	τ , пс	α	ϵ_S	τ , пс	α			
Вода	82.1	11.0	0.00	78.4	8.3	0.00	74.9	6.5	0.00	17.2	9.8	7.4
0.52	78.9	11.3	0.00	76.3	8.6	0.01	73.8	6.7	0.02	16.5	9.8	6.7
1.07	77.3	11.7	0.01	73.2	8.8	0.00	71.7	7.0	0.02	16.3	9.9	6.4
1.68	74.0	12.2	0.01	71.5	9.2	0.01	69.6	7.2	0.03	17.1	10.0	7.1
2.36	71.1	12.5	0.01	70.1	9.6	0.03	68.0	7.6	0.04	16.0	10.1	5.9
2.9	69.0	12.8	0.01	68.4	9.9	0.04	66.9	7.8	0.06	15.6	10.2	5.4
3.32	68.4	13.2	0.03	67.1	10.1	0.04	66.1	8.0	0.07	15.7	10.2	5.5

при всех температурах (табл. 4). Одинаковый знак концентрационных изменений наблюдается также для изменения времени релаксации τ . Как и в случае многих других неэлектролитов величины τ

растут при переходе от воды к раствору, что свидетельствует о пониженной подвижности молекул воды. При этом, молекулы неэлектролитов релаксируют на других частотах. В то же время,

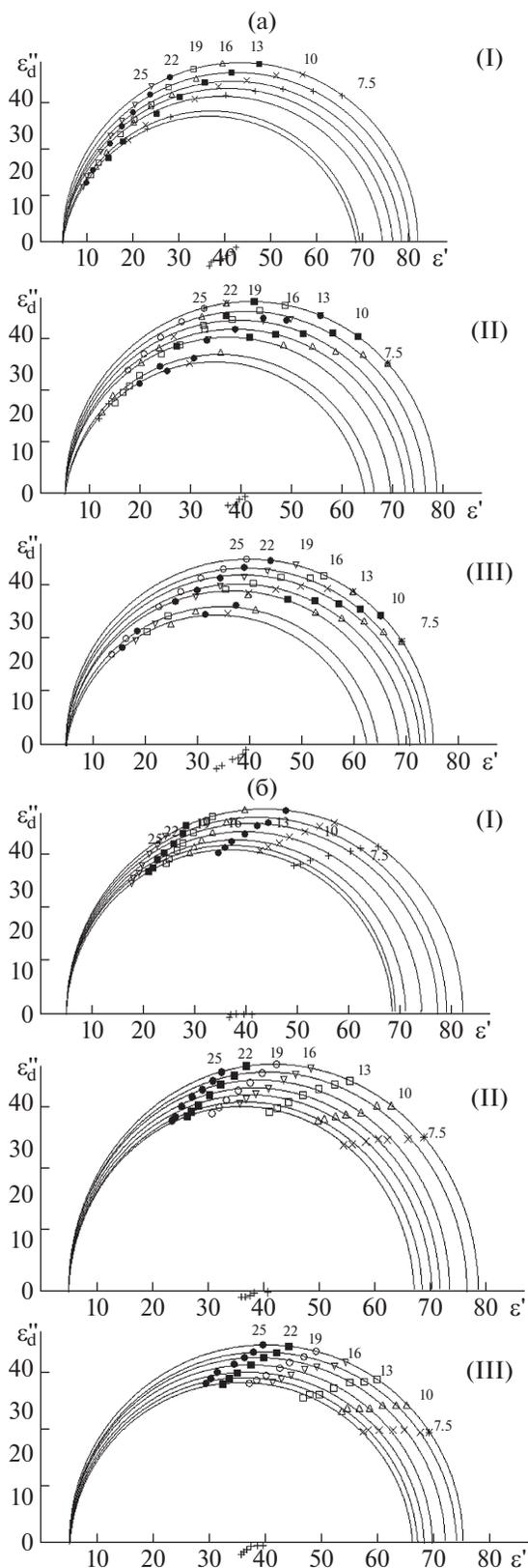


Рис. 2. Диаграммы Коула–Коула водных растворов 1,3-диоксолана (а) и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (б): I – 288 К, II – 298 К, III – 308 К. Цифры на диаграммах – частоты, на которых проведены измерения ϵ' и ϵ''_d .

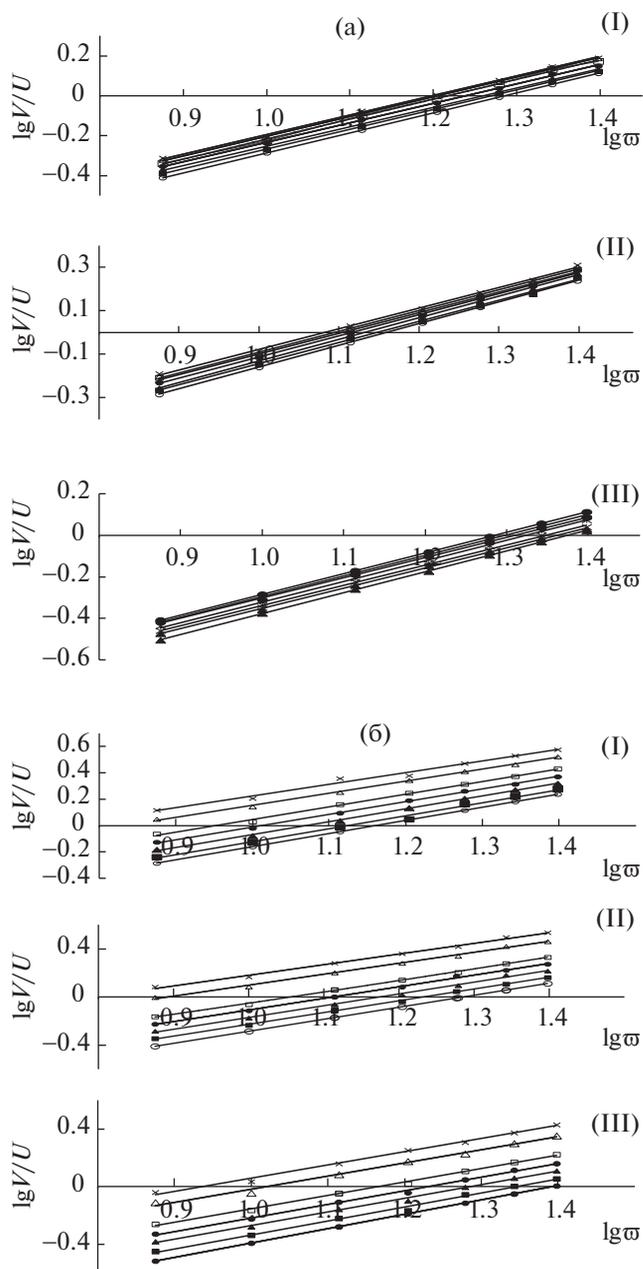


Рис. 3. Графическое определение наиболее вероятного времени дипольной релаксации в растворах 1,3-диоксолана (а) ($\tau = 1/\omega_0$) при 288 К (I), 298 К (II) и 308 К (III). \circ вода, \blacksquare 0.1 м (моль/кг H_2O) \blacktriangle 0.26 м, \bullet 0.52 м, \square 1.09 м, \triangle 1.70 м, \times 2.37 м и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола (б) ($\tau = 1/\omega_0$) при 288 К (I), 298 К (II) и 308 К (III). \circ вода, \blacksquare 0.52 м (моль/кг H_2O), \blacktriangle 1.07 м, \bullet 1.68 м, \square 2.36 м, \triangle 2.90 м, \times 3.32 м.

эффект изменения τ для ДО по своим значениям в 2.5–3 раза меньше, чем для ДМДМ (рис. 4).

Из данных активационных параметров процесса диэлектрической релаксации (табл. 3, 4) следует, что рост τ в двух рассматриваемых случаях свидетельствует о разных молекулярных меха-

Таблица 4. Диэлектрические свойства водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (DMDM)

m , МОЛЬ/КГ	288 К			298 К			308 К			ΔH_{ϵ}^{++} , кДж/моль	ΔG_{ϵ}^{++} , кДж/моль	$T\Delta S_{\epsilon}^{++}$, кДж/моль
	ϵ_S	τ , пс	α	ϵ_S	τ , пс	α	ϵ_S	τ , пс	α			
Вода	82.1	11.0	0.00	78.4	8.3	0.00	74.9	6.5	0.00	17.2	9.8	7.4
0.50	80.5	12.7	0.04	76.0	9.3	0.02	73.6	7.2	0.03	18.5	10.1	8.7
1.00	78.7	14.8	0.06	73.8	10.7	0.04	72.6	8.3	0.06	19.1	10.4	9.4
1.51	76.8	17.3	0.08	72.2	12.3	0.07	70.6	9.4	0.08	20.1	10.7	9.4
1.96	74.5	20.3	0.11	69.4	14.0	0.07	68.4	10.9	0.09	20.5	11.1	9.4
3.00	69.6	29.4	0.14	66.2	20.4	0.14	64.4	15.2	0.13	21.8	12.0	9.8
3.50	68.8	37.3	0.16	64.1	25.4	0.16	62.4	18.4	0.16	23.6	12.5	11.1

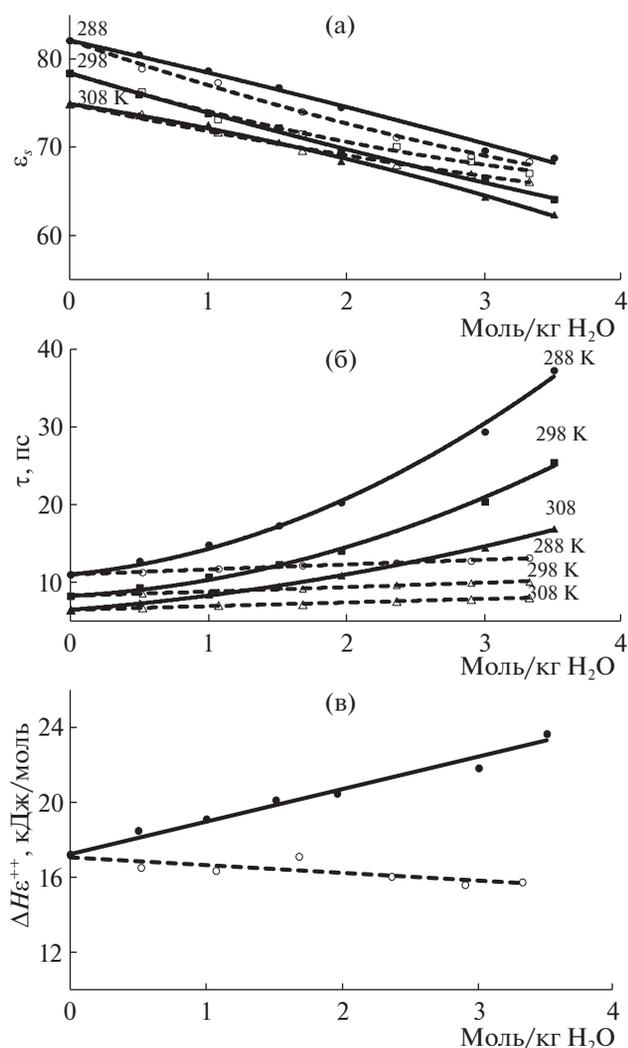


Рис. 4. Концентрационные зависимости статической диэлектрической константы ϵ_S (а), времени τ (б) и эн-талпии активации ΔH_{ϵ}^{++} (в) диэлектрической релаксаци-и водных растворов 1,3-диоксолана (пунктир) и 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (сплошная линия). ● – 288 К, ■ – 298 К, ▲ – 308 К.

низмах. Для растворов ДО величины ΔH_{ϵ}^{++} и $T\Delta S_{\epsilon}^{++}$ падают при переходе от воды к раствору. Соответствующее уменьшение связанности и структурировании исходной сетки Н-связей отвечает случаю типичной гидрофильной гидратации молекул [14]. Сходные нарушающие эффекты наблюдаются в растворах формамида [15] и для ряда других систем (рис. 5). Они обуславливают локальные несоответствия связей исходной структуры воды и гидратной оболочки (в том числе и при образовании более сильных Н-связей в растворе). Рост величины ΔH_{ϵ}^{++} и $T\Delta S_{\epsilon}^{++}$ при $\tau > 0$ говорит о гидрофобной гидратации неполярных групп молекулы ДМДМ. Соответственно, эта молекула оказывает структурирующее влияние на воду. Подобные характерные изменения наблюдаются для водных растворов многих молекул с большим числом неполярных групп [13].

Таким образом, различие поведения двух рассматриваемых систем обусловлено видом преобладающей гидратации молекул неэлектролитов. В то же время следует отметить, что наблюдаемые изменения в случае ДМДМ носят несколько более сложный характер. При переходе от ДО к ДМДМ можно рассматривать не только рост числа неполярных групп, но также появление в молекуле и добавочное влияние полярной ОН-группы (гидрофильная гидратация). В то же время, ее де-структурирующее влияние на воду практически не сказывается. В таком случае для ОН-группы возможно и структурирующее действие на воду и однонаправленные изменения под действием неполярных и полярных групп, приводящие к увеличению изменения величины τ и ΔH_{ϵ}^{++} в одну сторону.

Как видно из рис. 5, увеличение ΔH_{ϵ}^{++} в случае ДМДМ больше чем для ряда других систем. Оно приближается к росту ΔH_{ϵ}^{++} для растворов формамида и мочевины [15], где также не обнаружено

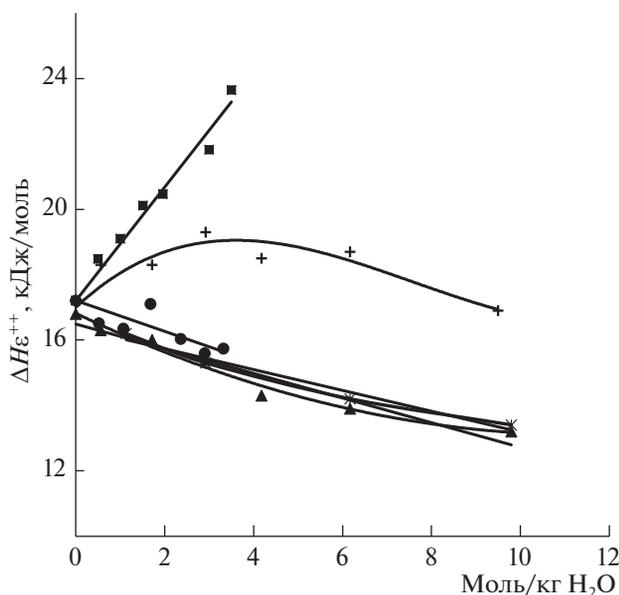


Рис. 5. Концентрационные зависимости статической энтальпии активации ΔH_{ϵ}^{++} диэлектрической релаксации водных растворов: ● — 1,3-диоксолана, ■ — 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол, ▲ — формамид, + — ацетон, * — мочеви́на.

дестабилизирующее влияние полярных групп молекул. Таким образом, разные гидратационные изменения воды в растворах неэлектролитов могут быть охарактеризованы из СВЧ диэлектрических данных в интервале температур. Они непосредственно связаны с изменениями исходной сетки Н-связей. Соответственно, можно определить, каким образом эти процессы могут направленно влиять на другие термодинамические свойства водных растворов, а также на гомогенные и гетерогенные равновесия в них.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яновская А.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975. 275 с.
2. Балашов А.Л. и др. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 4. С. 569.
3. Trohalaki S., Pachter R., Cummings J.R. // Energy & Fuels. 1999. V. 13. P. 992.
4. Патент США, 2003; US 2003/0163949 A1
5. Патент на изобретение № 2365617 "Октаноповышающая добавка к бензинам". Заявка № 2008121078, зарегистрировано 27.08.2009. Варфоломеев С.Д., Никифоров Г.А., Вольева В.Б., Макаров Г.Г., Трусов Л.И.
6. Ondo D., Dohnal V. // Fluid Phase Equilib. 2007. V. 262. P. 121.
7. Балашов А.Л. и др. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 10. С. 1616.
8. Chopade S.P. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 44.
9. Wu H.S., Sandler S.I. // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. P. 209.
10. Kurihara K. et al. // Ibid. 2003. V. 48. P. 102.
11. Яковлева М.А., Приходько И.В., Пукинский И.Б., Смирнова Н.А. // Вестн. СПбГУ. Серия 4: Физика. Химия. 2011. Вып. 2. С. 112.
12. Lyashchenko A.K. // Adv. Chem. Phys. 1994. V. 87. P. 379.
13. Lyashchenko A.K., Novskova T.A., Lileev A.S., Kharkin V.S. // J. Mol. Liquids 2001. V. 93. P. 29.
14. Loginova D.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K., Aladko L.S. // J. Non-Cryst. Sol. 2005. V. 351. P. 2882.
15. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1686.
16. Loginova D.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K., Kharkin V.S. // Mendeleev Commun. 2003. № 2. P. 68.
17. Lyashchenko A.K., Zasetky A.Yu. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 77. P. 61.
18. Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 619.
19. Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К., Харькин В.С. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 2. С. 335.
20. Лященко А.К., Балакаева И.В., Тимофеева Л.М., Лилеев А.С. // Там же. 2020. В печати.
21. Lyashchenko A.K., Lileev A.S. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 2008.
22. Лященко А.К., Лилеев А.С., Каратаева И.М. Современные проблемы общей и неорганической химии. М., 2009. С. 316.
23. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах, М.: Изд-во физико-матем. лит-р., 1963. 402 с.
24. Hasted J.B. Aqueous Dielectrics. Chapman and Hall. London, 1973.
25. Barthel J., Buchner R., Munsterer M. Electrolyte Data Collection. Part 2: Dielectric Properties of Water and Aqueous Electrolyte Solutions. Chemistry Data Ser. Dechema. Frankfurt am Main. 1995. V. 12. Part 2.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.49

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ
 Gd^{3+} И Ho^{3+} С L-ГЛУТАМИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. А. И. Лыткин^а, О. Н. Крутова^{а,*}, В. В. Черников^а, Ю. В. Мохова^а, Е. Д. Крутова^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Россия

*e-mail: kdykonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.03.2020 г.

После доработки 06.03.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования L-глутамин-амино кислоты с ионами Gd^{3+} , Ho^{3+} при 298.15 К и значении ионной силы 0.5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов аминокислоты с ионами лантаноидов. Потенциометрическим методом определены константы устойчивости комплексов гадолиния и гольмия с глутамин-ионом при 298.15 К и значении ионной силы 0.5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов аминокислоты с ионами Gd^{3+} , Ho^{3+} состава LnL, при мольных соотношениях [металл] : [лиганд], равных 1 : 4.

Ключевые слова: калориметрия, аминокислота, энтальпии комплексообразования, гольмий, гадолиний

DOI: 10.31857/S0044453721010179

Ионы редкоземельных элементов образуют прочные соединения с различными полидентатными лигандами. Интерес к комплексным соединениям лантаноидов возрос за последнее десятилетие в связи с их применением в супрамолекулярной химии, а выявленная биологическая активность этих соединений (противомикробная, противораковая) позволяет использовать их в качестве химио-терапевтических препаратов [1–3].

В качестве объектов исследования выбран L-глутамин, так как данная работа продолжает исследования процессов комплексообразования различных биоллигандов с лантаноидами [4, 5]. В литературе отсутствуют данные, посвященные определению энтальпий образования комплексов ионов Gd^{3+} , Ho^{3+} с L-глутамином в водном растворе.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение энтальпий процессов комплексообразования ионов Gd^{3+} , Ho^{3+} с L-глутамином при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5 (на фоне нитрата калия) при мольном соотношении [металл] : [лиганд], равном 1 : 4, а также расчет термодинамических характеристик изучаемого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат аминокислоты фирмы “ДИА М” производства Испании. Перед взятием навески L-глутамин высушивали до постоянной массы при 343 К. Исходное значение pH раствора создавали путем добавления к раствору аминокислоты рассчитанного количества бескарбонатного гидроксида калия, приготовленного по обычной методике [6]. Растворы нитратов Gd^{3+} , Ho^{3+} готовили из перекристаллизованных препаратов марки “х.ч.” Концентрацию Gd^{3+} , Ho^{3+} в растворе определяли комплексонометрическим методом. Для поддержания заданного значения ионной силы использовали перекристаллизованный нитрат калия марки “х.ч.”

Потенциометрическое титрование проводили по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи:



проводили с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0.5 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0.1 мВ в течение 5 мин. Температуру 298.15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью ± 0.1 К с помощью воз-

душного и водяного термостатов. Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при $I = 0.25$ (KNO_3). Полученная при обработке этих данных по методу наименьших квадратов величина $\text{tg}\alpha$ составляла 0.05833 В/ед. рН. Проводили по три–четыре параллельных опыта. Расчет констант выполняли по программе РНМЕТР [7], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений рК с использованием модифицированного алгоритма Хука–Дживса. Критериальная функция имеет вид:

$$F = \sum (\lg[\text{H}^+]_{j,\text{эксп}} - \lg[\text{H}^+]_{j,\text{расч}})^2 \rightarrow \min, \quad (1)$$

где $\lg[\text{H}^+]_{j,\text{эксп}}$, $\lg[\text{H}^+]_{j,\text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентраций H^+ , измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях рК. Расчет равновесных концентраций осуществляли по методу Бринкли [7]. Экспериментальные данные потенциометрического титрования в системе Ho^{3+} – L-глутамин при $I = 0.5$ (фоновый электролит KNO_3), $T = 298.15$ К представлены в табл. 1.

Измерения тепловых эффектов проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью кривой “температура–время” [8]. Работу калориметрической установки проверяли по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат KCl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х. ч.” из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения $\text{KCl}(\text{кр.})$ в воде $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [9] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

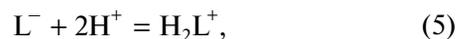
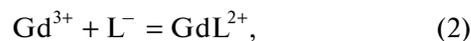
Экспериментально измеряли энтальпии процессов образования комплексных частиц в системе Gd^{3+} , Ho^{3+} с L-глутамином при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5 (KNO_3). Величины рН контролировали с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Совпадение расчетных и экспериментальных значений рН свидетельствовало о правильности выбора концентрационных условий проведения калориметрического эксперимента.

Расчет энтальпий образования комплексов Gd^{3+} , Ho^{3+} с L-глутамином выполняли по про-

грамме “HEAT”, алгоритм которой описан в работе [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В изучаемой системе возможен учет протекающих следующих реакций:



Аналогичные процессы происходят в системе: ион Ho^{3+} – аминокислота.

Для того, чтобы подобрать необходимые условия проведения калориметрического опыта, проводили предварительный расчет по программе “RRSU” [7] с учетом всех протекающих процессов в системе (2)–(6). На основании результатов расчета строили зависимости равновесной концентрации частиц в растворе от рН, при различных соотношениях [металл] : [лиганд]. Измеряли суммарный тепловой эффект. Вклад процесса (3) в суммарный тепловой эффект не превышал 8%.

С целью определения энтальпий реакции комплексообразования использовали следующую методику. В калориметрический стакан помещали раствор нитрата Gd^{3+} и Ho^{3+} , объемом 43.26 мл с заданным значением ионной силы 0.5 (нитрат калия). В ампуле находился раствор KGlN . Измеряли также теплоты разведения раствора KGlN в растворе фонового электролита. На основании полученного массива данных рассчитывали теплоты реакций комплексообразования, удовлетворяющие минимуму функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\Delta_r H_i^{\text{эксп}} - \Delta_r H_i^{\text{расч}})^2 \omega_i^2 \rightarrow \min. \quad (7)$$

Здесь $\Delta_r H_i^{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренные энтальпии; $\Delta_r H_i^{\text{расч}}$ – энтальпии, рассчитанные по уравнению:

$$\Delta_r H_i^{\text{расч}} = (\Delta[\text{HL}^\pm] \Delta_r H_4 + \Delta[\text{GdL}^{2+}] \Delta_r H_2 + \Delta[\text{GdOH}^{2+}] \Delta_r H_3 + \Delta[\text{OH}^-] \Delta_r H_w), \quad (8)$$

где $\Delta[\text{GdL}^{2+}]$, $\Delta[\text{GdOH}^{2+}]$ и $\Delta[\text{HL}^\pm]$ – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц; $\Delta_r H_4$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$ – энтальпии (кДж/моль) процессов (2)–(4); n – число опытов; ω_i – весовой множитель, определяемый по соотношению:

$$\omega_i = A/\sigma_i^2, \quad (9)$$

Таблица 1. Экспериментальные данные потенциометрического титрования в системе Ho^{3+} –L-глутамин при $I=0.5(\text{KNO}_3)$, $T=298.15\text{ K}$

$m(\text{KOH}), \text{ г}$	$V(\text{KOH}), \text{ мл}$	ЭДС	pH (эксп)	$C(\text{Ho}) \times 10^3,$ моль/л	$C(\text{Gln}) \times 10^3,$ моль/л	$C(\text{H}) \times 10^2,$ моль/л	pH (расч)
9.9616	0	241.1	2.390	9.927	9.927	2.889	2.234
9.8141	0.1470	238.1	2.285	9.789	9.789	2.698	2.286
9.5305	0.4298	232.0	2.521	9.654	9.654	2.512	2.390
9.2445	0.7149	224.4	2.233	9.555	9.555	2.374	2.521
9.0290	0.9298	217.2	2.644	9.495	9.495	2.291	2.644
8.8962	1.0621	212.1	2.733	9.456	9.456	2.238	2.731
8.8102	1.1479	208.2	2.799	9.431	9.431	2.202	2.798
8.7525	1.2054	205.2	2.850	9.412	9.412	2.176	2.850
8.7105	1.2473	203.0	2.889	9.397	9.397	2.155	2.887
8.6755	1.2822	201.1	2.920	9.378	9.378	2.129	2.920
8.6326	1.3250	198.8	2.958	9.359	9.359	2.103	2.959
8.5892	1.3682	196.3	3.003	9.339	9.339	2.075	3.002
8.5431	1.4142	193.4	3.052	9.316	9.316	2.043	3.052
8.4900	1.4671	189.8	3.115	9.298	9.298	2.018	3.113
8.4491	1.5079	186.4	3.174	9.288	9.288	2.004	3.172
8.4255	1.5315	182.4	3.241	9.260	9.260	1.966	3.240
8.3605	1.5963	178.1	3.316	9.235	9.235	1.931	3.314
8.3015	1.6551	170.1	3.445	9.206	9.206	1.891	3.452
8.2340	1.7224	159.6	3.634	9.183	9.183	1.860	3.631
8.1800	1.7762	145.0	3.883	9.142	9.142	1.803	3.881
8.0829	1.8730	53.2	5.458	9.138	9.138	1.797	5.454
8.0727	1.8832	43.0	5.631	9.133	9.133	1.790	5.629
8.0602	1.8956	33.8	5.790	9.128	9.128	1.784	5.786
8.0492	1.9066	27.4	5.900	9.118	9.118	1.769	5.896
8.0243	1.9314	15.6	6.101	9.106	9.106	1.753	6.098
7.9951	1.9606	7.5	6.243	9.095	9.095	1.737	6.237
7.9680	1.9876	3.4	6.317	9.088	9.088	1.728	6.307
7.9523	2.0032	2.8	6.322	9.084	9.084	1.722	6.318
7.9416	2.0139	2.1	6.335	9.071	9.071	1.704	6.330
7.9105	2.0449	–0.9	6.380	8.958	8.958	1.548	6.381
7.6319	2.3227	–22.5	6.757	8.940	8.940	1.523	6.751
7.5867	2.3677	–22.7	6.763	9.927	9.927	1.753	6.755

где A – произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение ω ; σ_i^2 – дисперсия.

Расчет энтальпий реакций образования выполняли по программе “HEAT” [7]. По экспериментальным данным рассчитывали среднearифметические значения тепловых эффектов по результатам трех-четырёх опытов. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента $t_\alpha = 3.18$ брали при доверительной вероятности 0.95.

Наиболее вероятные значения констант ступенчатой диссоциации L-глутамина представлены в работах [10–13], гидролиз ионов Gd^{3+} , Ho^{3+} и энтальпии процесса (3) учитывали по данным [14], энтальпии процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах L-глутамин – по данным [15], термодинамические параметры диссоциации воды брали из работы [16].

Термодинамические характеристики процессов комплексообразования Gd^{3+} и Ho^{3+} с глутамином в водном растворе определяли при совместном использовании результатов термохими-

Таблица 2. Термодинамические характеристики образования комплексов Gd^{3+} и Ho^{3+} с L-глутамином при $I = 0.5$ (нитрат калия) и $T = 298.15$ К

Процесс	$\lg \beta \pm 0.05$	$-\Delta_r H \pm 0.33,$ кДж/моль	$-\Delta_r G \pm 0.56,$ кДж/моль	$\Delta_r S \pm 2.3,$ Дж/(моль К)
$Ho^{3+} + L^- = HoL^{2+}$	4.16	13.51	23.74	34.3
$Gd^{3+} + L^- = GdL^{2+}$	3.99	10.81	22.74	40.0

ческих измерений и данных по константам комплексообразования (табл. 2).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kremera C., Torresa J., Dom'inguez S., Medero A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 567. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.07.004>
2. *Woods M., Kovacs Z., Sherr A.D.* // *J. Supramolecular Chem.* 2002. V. 2. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S1472-7862\(02\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S1472-7862(02)00072-2)
3. *Bianchi A., Calabi L., Corana F. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 204. P. 309. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00237-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00237-4)
4. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. Смирнова Д.К.* // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 811. <https://doi.org/10.1134/S1070363218050195>
5. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Скворцов И.А.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 6. С. 986. <https://doi.org/10.7868/S0044453717060188>
6. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
7. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. С. 81.
8. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.* // *J. Thermal Analysis and Calorimetry.* 2017. V. 130(1), P. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6134->
9. *Kilday M.V.* // *J. Reseach N.B.S.* 1980. V. 85. № 6. P. 467.
10. *Arena G., Conato C., Conato A.* // *Ann. Chim. (Rome).* 1998. V. 88. P. 1.
11. *Zhang F., Yajima T., Yamauchi O.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1998. V. 279. P. 136. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00006-1)
12. *Berthon G.* // *Pure and Appl. Chem.* 1995. V. 67. P. 1117. <https://doi.org/10.1351/pac199567071117>
13. *Cole A., Furnival C., Huang Z.-X.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1985. V. 108. P. 165. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84536-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84536-3)
14. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1978. С. 46.
15. *Кочергина Л.А., Лыткин А.И., Крутова О.Н.* // *Журн. неорганической химии.* 2013. Т. 58. № 6. С. 841.
16. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Там же. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.270: 543.422

ЛИНЕЙНАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ИНДЕКСАМИ УДЕРЖИВАНИЯ КОВАЧА I
И СУММОЙ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ЯДЕР ^{13}C СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2021 г. А. М. Апаркин^{а,*}, В. А. Пашинин^а

^а Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Российский университет транспорта” ФГАОУ ВО РУТ (МИИТ), 127992, Москва, Россия

*e-mail: may.50@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2020 г.

После доработки 10.06.2020 г.

Принята к публикации 16.06.2020 г.

Определена линейная связь индексов удерживания Ковача I и суммы химических сдвигов магнитного резонанса ядер ^{13}C структурных изомеров предельных углеводородов. Установлено, что уравнение вида $y = ax + b$, описывающее установленную связь, для структурных изомеров пентана имеет следующие значения коэффициентов a , b равные -1.3 и 613.8 соответственно; для структурных изомеров гексана – a , b равные -1.8 и 836.2 соответственно; для структурных изомеров гептана – a , b равные -3.0 и 1210.1 соответственно. Анализ зависимостей, выполненный на основании теории обобщенных зарядов, подтверждает положение теории об аддитивности зарядов и свидетельствует о значимой роли p -электронов в процессе адсорбции. С другой стороны, анализ литературных данных свидетельствует о том, что результаты работы могут быть полезны при дальнейшем развитии теории обобщенных зарядов.

Ключевые слова: индексы удерживания Ковача I , теория обобщенных зарядов, химические сдвиги магнитного резонанса ядер ^{13}C , межмолекулярные взаимодействия, корреляционная связь, структурные изомеры предельных углеводородов

DOI: 10.31857/S0044453721010027

В настоящее время известно большое количество работ [1–9], направленных на исследование адсорбционных процессов на основании теорий межмолекулярных взаимодействий (ММВ). В работе [1] изложена модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. Согласно этой теории обобщенные заряды (ОЗ) – характеристики молекул, которым пропорциональна энергия ММВ. В другой работе [4] предложен метод расчета индексов удерживания для разных структурных изомеров. Отмечено, что предлагаемый метод дает удовлетворительные априорные оценки характеристик удерживания изоалканов. Далее на базе теории обобщенных зарядов разработан способ расчета зарядов предельных и непредельных углеводородов [8]. Теория обобщенных зарядов также позволила получить простое неэмпирическое аналитическое выражение [2], устанавливающее связь энтальпии с индексами удерживания Ковача, а в работе [5] показана роль конформационного состояния молекул неподвижной фазы при контакте с молекулами адсорбата.

Наряду с теоретическими подходами к изучению адсорбции применяют экспериментальные методы. Так в работе [6] адсорбционные характеристики изучают с применением инфракрасной спектроскопии, а в работе [7] экспериментальные исследования проводили объемным методом в широком диапазоне давлений и пришли к выводу о роли размеров молекул, их форме и полярности в кинетических характеристиках процесса адсорбции. В целом можно заключить о важности, актуальности и научной значимости изучения процессов сорбции на основе молекулярных характеристик и теории обобщенных зарядов. Естественно, для получения дополнительной информации необходимо использовать методы, чувствительные к зарядовому распределению в молекулах, например, спектроскопию ядерного магнитного резонанса. Для проведения такого изучения наиболее приемлемыми являются молекулы углеводородов и их структурные изомеры, так как они содержат в своем составе только атомы углерода и водорода. Поэтому объектами исследования в работе были выбраны углеводороды и их структурные изомеры, являющиеся компо-

нентами нефти. Знание физико-химических характеристик углеводородов и их структурных изомеров необходимы при разработке способов утилизации нефтепродуктов с поверхности воды в случае аварийной ситуации [10]. Следовательно, решение вопросов, связанных с проблемами инженерной экологии, в настоящее время является актуальным и практически значимым.

Естественно, в такой ситуации представляет интерес рассмотреть связь адсорбционных характеристик и спектральных на примере таких характеристик, как индексы удерживания Ковача I и сумма химических сдвигов ЯМР ^{13}C для всех атомов углерода молекулы. С другой стороны, анализ литературных данных [1–11] свидетельствует об актуальности исследований связи удерживания Ковача I и суммы химических сдвигов магнитного резонанса ядер ^{13}C структурных изомеров предельных углеводородов на основе электронного строения молекул.

Поэтому целью данной работы являлось установление связи между индексами удерживания Ковача I и суммой химических сдвигов магнитного резонанса ядер ^{13}C атомов углерода молекул структурных изомеров предельных углеводородов на основании теории обобщенных зарядов.

В работах [1, 2] показана связь межмолекулярных взаимодействий и индексов удерживания Ковача I для предельных углеводородов. В частности, в работе [2] приведена связь индексов Ковача I с константами Генри, которая описывается следующим уравнением:

$$I = 100[n + \ln(K_1/K_n)/\ln(K_{n+1}/K_n)],$$

где $K_1 < K_n < K_{n+1}$ – константы Генри; n – индекс n -алкана, содержащего n атомов углерода.

Константы Генри, в свою очередь, зависят от обобщенного заряда молекул Q , который является аддитивной величиной, определяемой количеством σ -, π -электронов [3]:

$$Q = (V - \pi_d(2)^{0.5})^{0.25} + (\pi_d(2)^{0.5})^{0.25}, \quad (1)$$

где π_d – половина числа мезомерных электронов, V – электронный объем молекулы.

Из приведенного выше следует, что существует связь индексов удерживания Ковача I с характеристиками зарядового строения молекул адсорбата. Безусловно, для уточнения этой связи необходимо использовать аналитический метод, чувствительный к зарядовому распределению в молекулах. Таким методом является спектроскопия ядерного магнитного резонанса ЯМР, в частности, спектроскопия магнитного резонанса ядер ^{13}C [12]. Одним из основных параметров спектроскопии ЯМР ^{13}C является химический сдвиг

ЯМР ^{13}C . Химический сдвиг представляет разность констант магнитного экранирования:

$$\delta_C = \sigma_B - \sigma_C,$$

где σ_B – константа магнитного экранирования ядра исследуемого вещества, σ_C – константа магнитного экранирования ядер стандарта.

Химические сдвиги ядер ^{13}C определяются парамагнитным вкладом $\sigma_{\text{пара}}$. В работах [12, 13] была получена связь парамагнитного вклада $\sigma_{\text{пара}}$ и усредненного радиуса R $2p$ -орбитали:

$$\sigma_{\text{пара}} = -(2/3)(e\hbar/mc)^2 \langle 1/R^3 \rangle (1/\Delta E), \quad (2)$$

где R – радиус $2p$ -орбитали, ΔE – средняя энергия возбужденных состояний (т.е. использование некоего электронного перехода в молекуле, который является средним из всех возможных переходов в возбужденные состояния).

Следовательно, состояние электронных оболочек атомов углерода определяет химические сдвиги ядер ^{13}C , а именно, парамагнитный вклад, отражающий влияние индуктивного эффекта, стерического эффекта, гиперконъюгации, внутри- и межмолекулярных ван-дер-ваальсовских взаимодействий для предельных углеводородов. Другими словами, химические сдвиги ядер ^{13}C обусловлены электронным экранированием ядер, зависящим от распределения p -электронов в атомах углеродов.

Согласно результатам работы [11] основным типом ММВ является дисперсионный, характерный для предельных углеводородов при их адсорбции на графитовой термической саже. В работе [14] приводятся количественные оценки вкладов в ММВ, которые служат подтверждением, что в изучаемых системах дисперсионные взаимодействия являются основными. В работе [15] отмечается, что в дисперсионных взаимодействиях значительную роль играет поляризуемость, которая определяется пространственным внутримолекулярным распределением зарядов [16, 17].

Так как ММВ указанных изомеров с адсорбентом носят дисперсионный характер, то можно полагать, что поляризуемость вносит значительный вклад в эти взаимодействия.

В работах [18, 19] рассмотрено влияние величины поляризуемости на химический сдвиг ЯМР. Анализ результатов этих работ позволил определить функциональную связь между межмолекулярным ван-дер-ваальсовским вкладом в константу экранирования $\sigma_{\text{ММВ}}$ и поляризуемостью α , которая описывается следующим уравнением:

$$\sigma_{\text{ММВ}} = (1/\alpha)(qv_1 \langle m^2 \rangle) / [2(v_1 + v_2)],$$

где $\langle m^2 \rangle$ – средний квадрат осциллирующего дипольного момента свободной молекулы вещества, дб; α – поляризуемость молекул вещества;

ν_1 – частота поглощения растворителя, Гц; ν_2 – частота поглощения растворенного вещества, Гц; q – параметр, являющийся отношением дипольного момента и напряженности электрического поля, определяемый по нижеприведенному уравнению:

$$q = [(2n_c^2 - 1)/(2n_c^2 + 2)](1/R^3),$$

где n_c – показатель преломления среды.

В работе [19] показана зависимость химического сдвига для ядер ^{19}F от напряженности электрического поля, которая функционально связана с поляризуемостью и дипольным моментом. Учитывая близость свойств химического сдвига ядер ^{19}F и ^{13}C , можно полагать, что химический сдвиг ядер ^{13}C также зависит от напряженности электрического поля. Более того, в работе [20] отмечается, что между электронной плотностью σ связей и химическим сдвигом (ХС) ядер ^{13}C существует связь, которая носит линейный характер. Следовательно, существование связи между поляризуемостью и химическим сдвигом ЯМР очевидна, так как эти величины являются следствием электронного распределения в молекулах [19].

В работах [8, 9] показана связь I с зарядами в молекуле на основании теории обобщенных зарядов молекул для соединений разных классов, которые являются аддитивной величиной, определяемой количеством электронов в молекуле.

Таким образом, проведенный анализ литературных данных позволил сделать вывод о возможности сопоставления поляризуемости, суммы ХС ЯМР ^{13}C углеводородов всей молекулы с индексами удерживания Ковача I . Для проведения сравнительного анализа значения индексов I были взяты из работ [2–4], а экспериментальные значения химических сдвигов были взяты из ряда источников [12, 13, 21, 22].

Первоначально, были рассмотрены связи поляризуемостей α , индексов удерживания Ковача I , сумм химических сдвигов ядер ^{13}C $\Sigma\delta_C$ для молекул предельных нормальных углеводородов. Расчет поляризуемости α , молекул углеводородов выполнялся по способу, предложенному в суперпозиционно-аддитивном методе [23–25], и по программе “ACD/Labs” [26]. Значения поляризуемостей для предельных нормальных углеводородов от C_4 до C_7 , рассчитанные по программе “ACD/Labs” и суперпозиционно-аддитивному методу совпадают в пределах точности расчетов. Причем расчетные значения поляризуемостей совпадают в пределах точности расчетов с экспериментальными данными. На основании полученных значений поляризуемостей были построены график зависимости индексов удерживания Ковача I от поляризуемости для предельных нормальных углеводородов и график зависимости

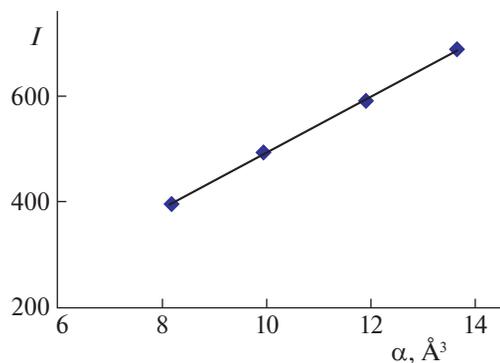


Рис. 1. Зависимость индексов удерживания Ковача I от поляризуемости α нормальных предельных углеводородов.

суммы химических сдвигов ядер ^{13}C от поляризуемости для тех же углеводородов.

На рис. 1 представлен график зависимости индексов удерживания Ковача I от поляризуемости α для предельных нормальных углеводородов (от C_4 до C_7).

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что индексы удерживания Ковача I и поляризуемость α связаны линейно и с возрастанием значения α наблюдается увеличение значений индексов удерживания Ковача I . Причем связь I и α описывается уравнением следующего вида:

$$I = 54.1\alpha - 41.2.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.99.

Известно, что увеличение числа электронов и атомов в молекулах углеводородов ведет к росту значения их поляризуемости и значений индексов удерживания Ковача I . Полученные результаты подтверждают эту закономерность. Так, при переходе от бутана к гептану она возрастает с $8.15 \times 10^{-24} \text{ см}^3$ до $13.81 \times 10^{-24} \text{ см}^3$.

На рис. 2 представлен график зависимости суммы ХС ЯМР ^{13}C от поляризуемости α для нормальных углеводородов (от C_4 до C_7).

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что суммы ХС ЯМР ^{13}C и поляризуемости α связаны линейно и с возрастанием значения α наблюдается увеличение значений суммы ХС ЯМР ^{13}C ($\Sigma\delta_C$). Причем связь $\Sigma\delta_C$ и α описывается уравнением следующего вида:

$$\Sigma\delta_C = 17.5\alpha - 74.1.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.94.

Линейную связь поляризуемостей и суммы ХС ЯМР ^{13}C можно объяснить тем, что при переходе от одного углеводорода к другому возрастает чис-

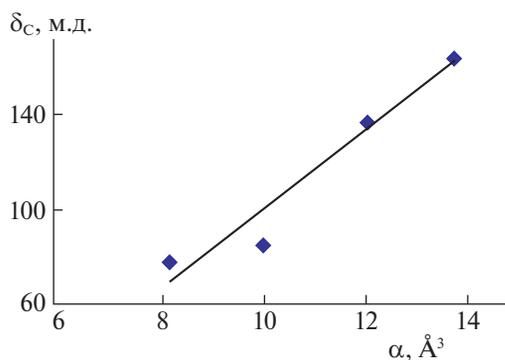


Рис. 2. Зависимость суммы химических сдвигов δ_c атомов углерода от полярности α нормальных предельных углеводородов.

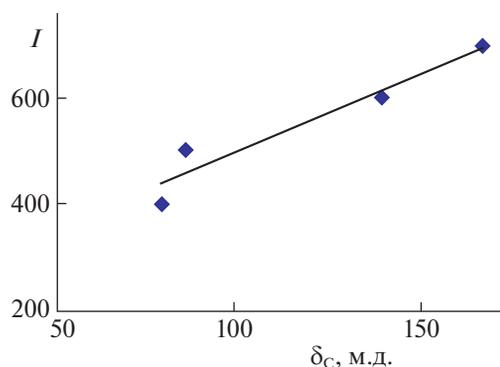


Рис. 3. Зависимость индексов удерживания Ковача I от суммы химических сдвигов δ_c атомов углерода нормальных предельных углеводородов.

ло электронов и атомных ядер углерода, а также меняется резонансная частота ядер углерода, что, в целом, ведет к росту значения их полярности и суммы ХС ЯМР ^{13}C .

На рис. 3 представлен график зависимости индексов удерживания Ковача I и суммы ХС ЯМР ^{13}C для нормальных углеводородов (от C_4 до C_7).

Из приведенных на рис. 3 данных следует, что индексы удерживания Ковача I и сумма ХС ЯМР ^{13}C связаны линейно и с возрастанием значения суммы ХС ЯМР ^{13}C ($\Sigma\delta_c$) наблюдается увеличение индекса удерживания Ковача I , причем связь I и $\Sigma\delta_c$ описывается уравнением следующего вида:

$$I = 2.9\Sigma\delta_c + 216.1.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.93.

Линейную связь суммы ХС ЯМР ^{13}C и индексов удерживания Ковача I можно объяснить тем, что при переходе от одного углеводорода к другому возрастает число электронов и атомных ядер углерода в молекуле, а также меняется резонансная частота ядер углерода, что, в целом, ведет к

росту значений индексов удерживания Ковача и увеличению суммы ХС ЯМР ^{13}C .

Таким образом, проведенное сопоставление полярностей, суммы ХС ЯМР ^{13}C углеводородов всей молекулы с индексами удерживания Ковача I , позволяет заключить о значительной роли полярности в процессе адсорбции нормальных предельных углеводородов.

Далее было выполнено рассмотрение структурных изомеров предельных углеводородов. Расчет полярности α молекул структурных углеводородов выполнялся по программе “ACD/Labs” [26]. В результате было получено, что значения полярностей для всех структурных изомеров одного углеводорода совпадают в пределах точности расчетов.

Затем были выполнены расчеты суммарного значения ХС ЯМР ^{13}C структурных изомеров предельных углеводородов. В табл. 1 приведены значения индексов I , суммарные значения ХС ЯМР ^{13}C .

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что суммы ХС ЯМР ^{13}C и индексы удерживания Ковача I связаны линейно и с увеличением суммы ХС ЯМР ^{13}C ($\Sigma\delta_c$) наблюдается уменьшение I в обоих случаях для бутана и его изомера, а также для пентана и его изомеров. Причем связь ($\Sigma\delta_c$) и I для пентана и его изомеров описывается линейным уравнением вида:

$$I = -1.3\Sigma\delta_c + 613.8.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.99.

Следовательно, для структурных изомеров одного углеводорода при увеличении суммы ХС ЯМР ^{13}C наблюдается уменьшение индексов удерживания Ковача I . Необходимо отметить, что возрастание суммы ХС ЯМР ^{13}C наблюдается в случае увеличения степени разветвленности изомеров, которое ведет к уменьшению индексов

Таблица 1. Индексы удерживания Ковача (I) и суммарные значения ХС ЯМР ^{13}C ($\Sigma\delta_c$) бутана и пентана и их структурных изомеров

Изомер	I	$\Sigma\delta_c, \text{м.д.}$
Бутан		
<i>n</i> -Бутан	400.0	77.40
<i>изо</i> -Бутан	367.3	98.00
Пентан		
<i>n</i> -Пентан	500.0	84.42
<i>изо</i> -Пентан	475.0	105.55
Диметилпропан	415.5	149.49

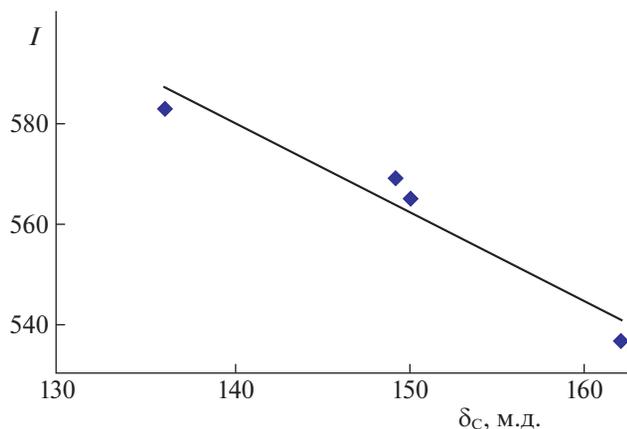


Рис. 4. Зависимость индексов удерживания Ковача I от суммы химических сдвигов δ_c атомов углерода структурных изомеров гексана.

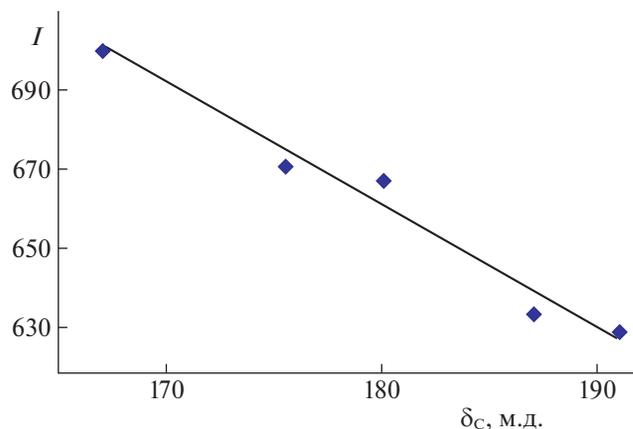


Рис. 5. Зависимость индексов удерживания Ковача I от суммы химических сдвигов δ_c атомов углерода структурных изомеров гептана.

удерживания Ковача I , что согласуется с общеизвестными данными газохроматографических экспериментов. Данные, представленные в табл. 1, подтверждают это положение.

Далее было выполнено рассмотрение связи индексов удерживания Ковача I и суммы ХС ЯМР ^{13}C для гексана и его структурных изомеров.

На рис. 4 представлен график зависимости индексов удерживания I от сумм ХС ЯМР ^{13}C атомов углерода структурных изомеров гексана.

Из приведенных на рис. 4 данных следует, что I и сумма ХС ЯМР ^{13}C связаны линейно и с возрастанием суммы ХС ЯМР ^{13}C наблюдается убывание I для гексана и его изомеров. Причем связь I и $\Sigma\delta_c$ для гексана и его изомеров описывается линейным уравнением вида:

$$I = -1.8\Sigma\delta_c + 836.2.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.93.

Затем было выполнено рассмотрение связи I и суммы ХС ЯМР ^{13}C для гептана и его структурных изомеров. На рис. 5 представлен график зависимости индекса удерживания I от сумм ХС ЯМР ^{13}C атомов углерода структурных изомеров гептана.

Из приведенных на рис. 5 данных следует, что I и сумма ХС ЯМР ^{13}C связаны линейно и с возрастанием суммы ХС ЯМР ^{13}C наблюдается убывание I для гептана и его изомеров. Причем связь I и суммы ХС ЯМР ^{13}C ($\Sigma\delta_c$) для гептана и его изомеров описывается линейным уравнением вида:

$$I = -3.0\Sigma\delta_c + 1210.1.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.98.

Таким образом, проведенное сопоставление суммы ХС ЯМР ^{13}C углеродов всей молекулы с

индексами удерживания Ковача I , позволяет сделать вывод о значительной роли электронного распределения в изомерах гептана в процессе адсорбции.

Результаты сравнения I и сумм ХС ЯМР ^{13}C изомеров бутана, пентана, гексана, гептана позволяют считать, что данный способ может быть применен для расчетов индексов удерживания структурных изомеров углеводородов, содержащих от 4 до 7 углеродных атомов в молекуле.

Согласно литературным данным [13, 14] основной вклад в изменения значений ХС ЯМР ^{13}C структурных изомеров углеводородов при переходе от одного изомера к другому вносят изменения электронной плотности. Индексы удерживания Ковача I , в свою очередь, зависят от ХС ЯМР ^{13}C , что следует из установленных выше зависимостей. Следовательно, значения индексов удерживания Ковача I , определяются структурными изменениями при переходе от одного изомера, т.е. изменениями зарядов на атомах углерода, что согласуется с изменениями обобщенного заряда [3]. Причем сравнительный анализ связи суммы ХС ЯМР ^{13}C ($\Sigma\delta_c$) и обобщенного заряда Q [3, 4] показывает, что между ними существует функциональная связь, которая является линейной:

связь $\Sigma\delta_c$ и Q для пентана и его изомеров описывается уравнением следующего вида с коэффициентом корреляции, равным 0.99:

$$\Sigma\delta_c = -20.3Q + 183.1,$$

связь $\Sigma\delta_c$ и Q для гексана и его изомеров описывается уравнением следующего вида с коэффициентом корреляции, равным 0.81:

$$\Sigma\delta_c = -41.1Q + 354.5,$$

связь $\Sigma\delta_C$ и Q для гептана и его изомеров описывается уравнением следующего вида с коэффициентом корреляции, равным 0.55:

$$\Sigma\delta_C = -63.2Q + 537.5.$$

Таким образом, приведенные выше уравнения показывают о наличии функциональной связи между суммой ХС ЯМР ^{13}C ($\Sigma\delta_C$) и обобщенным зарядом Q . Связь между индексами удерживания Ковача I и суммой ХС ЯМР ^{13}C структурных изомеров определяется зарядовым распределением в молекулах, а, именно, вкладом p -электронов атомов углерода, что согласуется с теорией обобщенных зарядов (1) и с теорией химических сдвигов тяжелых ядер (2).

Таким образом, установлена линейная связь индексов удерживания Ковача I и суммы ХС ЯМР ^{13}C на примере молекул структурных углеводородов, содержащих от четырех до семи атомов углерода.

Получено экспериментальное доказательство, подтверждающее одно из главных положений теории обобщенных зарядов – аддитивность зарядов для структурных изомеров предельных углеводородов на основе линейной связи между индексами удерживания Ковача I и ХС ЯМР ^{13}C и между суммой ХС ЯМР ^{13}C и обобщенным зарядом Q .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009. 176 с.
2. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
3. Долгоносов А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 595.
4. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1298.
5. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 9. С. 935.
6. Vazhev V.V., Aldabergenov M.K. // Rus. J. of Applied Chem. 2005. V. 78. № 3. P. 453.
7. Choi W.K., Kwon T.I., Yeo Y.K. et al. // Korean J. Chem. Eng. 2004. V. 21. Issue 3. P. 712.
8. Долгоносов А.М. // Докл. АН. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
9. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 391.
10. Кропотова Н.А. // NovaInfo. 2018. № 78. P. 1.
11. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
12. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.
13. Wehrli F.W., Wirthlin T. Interpretation of carbon – 13 nmr spectra. L.: Heyden, 1978. 310 p.
14. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. школа, 1984. 295 с.
15. Верецагин А.Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 225 с.
16. David R. Lide Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press.: 2004. 2475 p.
17. Минкин В.И. Теория строения молекул (электронные оболочки). М.: Высш. школа, 1979. 407 с.
18. Howard B., Linder B., Merle T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 485.
19. Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1982. 321 с.
20. Сергеев Н.М. Спектроскопии ЯМР. М.: МГУ, 1981. 279 с.
21. Grant D.M., Paul E.G. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2984.
22. Lindeman L.P., Adams J.Q. // Anal. Chem. 1971. V. 43. № 10. P. 1245.
23. Vysotsky Yu.B., Bryantsev V.S. // Intern. J. of Quantum Chemistry. 2004. V. 96 № 2. P. 123.
24. Bryantsev V.S., Gorban O.A., Vysotsky Yu.B. Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii issue. 2002. V. 12. P. 1451.
25. Vasylyev A.O., Belyaeva Yu.B. Vysotsky Naukovi prati DonNTU. Series: Chemistry and chemical technolog. 2013. V. 20. № 1. P. 44.
26. ACD/Labs [http://www.acdlabs.com].

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАТРИЯ В МОДЕЛИ
ПОГРУЖЕННОГО АТОМА© 2021 г. Д. К. Белашенко^{а,*}^аНациональный исследовательский технологический университет “Московский институт стали и сплавов”,
Москва, Россия

*e-mail: dkbel75@gmail.com

Поступила в редакцию 04.01.2020 г.

После доработки 16.02.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Уточнен парный вклад в потенциал ЕАМ натрия. По данным об ударном сжатии и изотермическом сжатии при 298 К натрия рассчитаны два потенциала ЕАМ-2 и ЕАМ-3, отличающиеся формой потенциалов погружения. Рассчитаны основные термодинамические, структурные, вязкие и диффузионные свойства моделей в двух вариантах. Потенциал ЕАМ-2 недостаточно хорошо описывает свойства натрия при 298 К, а потенциал ЕАМ-3 неточен при описании свойств в условиях ударного сжатия. Это означает, что фиксированный потенциал ЕАМ не справляется с описанием зависимости свойств металла от температуры. При 900 К давление моделей с потенциалом ЕАМ-3 близко к данным метода *ab initio*. Предпик парной корреляционной функции натрия не виден, но аномальное поведение давления ОЦК натрия вблизи ~19–25 ГПа подтверждено. Рассчитаны линии плавления моделей натрия в двух вариантах, с максимумом около 30 ГПа. Обсуждается проблема предсказательной силы модели погруженного атома.

DOI: 10.31857/S0044453721010040

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе межчастичное взаимодействие в натрии описывается потенциалом модели погруженного атома (Embedded atom model – ЕАМ), в которой потенциальная энергия имеет вид [1]:

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i<j} \varphi(r_{ij}), \quad (1)$$

где $\Phi(\rho_i)$ – потенциал погружения i -го атома, зависящий от “эффективной электронной плотности” ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}), \quad (2)$$

где r_{ij} – расстояние между частицами i и j , а $\psi(r_{ij})$ – вклад в электронную плотность от соседа номер j . Межчастичная сила для пары i – j равна:

$$f(r_{ij}) = -\left[\frac{d\Phi(\rho)}{d\rho} \Big|_i + \frac{d\Phi(\rho)}{d\rho} \Big|_j \right] \times \quad (3)$$

$$\times d\psi/dr_{ij} - d\varphi/dr_{ij}.$$

В расчетах используются три подгоночные функции $\Phi(\rho)$, $\varphi(r)$ и $\psi(r)$, так что возможности согла-

сования расчетных свойств с экспериментальными значениями очень широки.

Потенциалы ЕАМ для моделирования натрия методом молекулярной динамики (МД) [2] были ранее предложены в [3–11]. Кроме того, модели натрия были исследованы методом *ab initio* [12–17]. В [3, 4] парный вклад в потенциал ЕАМ был рассчитан алгоритмом Шоммерса [18, 19] и оказался достаточно точным для построения моделей натрия вдоль бинадали [3–6, 9, 10]. В [5] этот вариант потенциала (ниже упоминается как ЕАМ-1) был использован для расчетов целого ряда свойств жидкого натрия. Однако форма потенциала на расстояниях вблизи минимального межчастичного расстояния $r_{\min} = 2.90 \text{ \AA}$ оказалась неудачной из-за наличия участка с отрицательной 2-й производной, в связи с чем при высоких давлениях появлялся предпик парной корреляционной функции (ПКФ) модели. Кроме того, не удалось получить правильную форму линии плавления моделей. В [17] предпик ПКФ моделей при высоких давлениях методом *ab initio* обнаружен не был. В настоящей работе эти недостатки парного вклада в потенциал ЕАМ устранены.

Вторая и, пожалуй, основная цель работы – оценить предсказательную силу модели погруженного атома (ЕАМ).

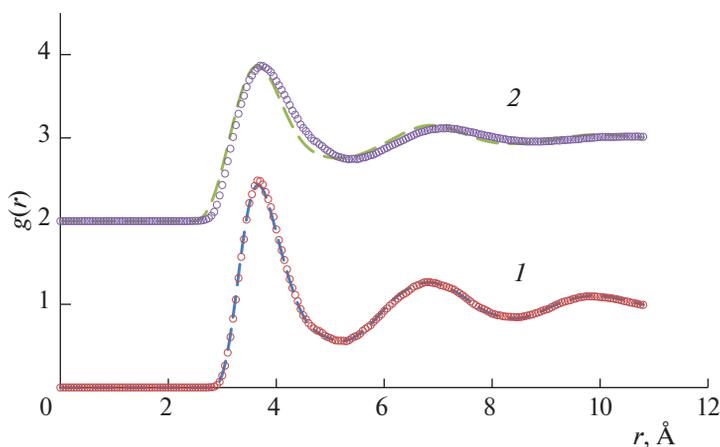


Рис. 1. Парные корреляционные функции жидкого натрия; 1 – 378 К, плотность 0.924 г/см^3 , невязка $R_g = 0.016$ (с потенциалом по Шоммерсу), 2 – 823 К, плотность 0.825 г/см^3 , невязка $R_g = 0.071$. Штриховые линии – дифракционные данные [20], маркеры – метод МД с потенциалом ЕАМ-2.

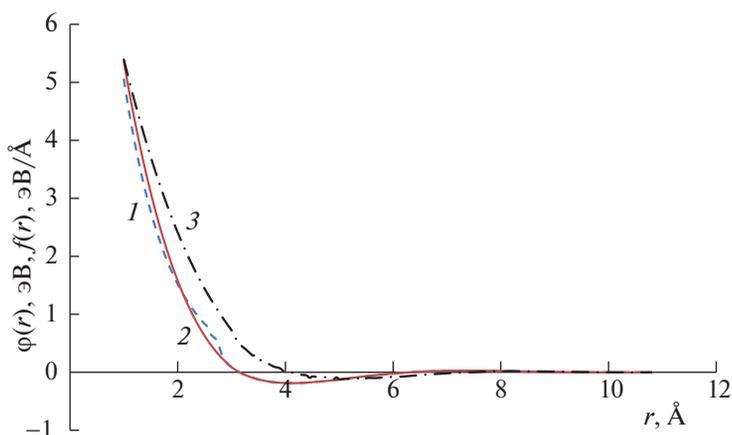


Рис. 2. Парные вклады $\phi(r)$ в потенциал ЕАМ; 1 – $\phi(r)$ из [3–5], 2 – $\phi(r)$, настоящая работа, 3 – силовая функция $f(r) = -d\phi(r)/dr$, настоящая работа.

Парный вклад в потенциал ЕАМ жидкого натрия. Парный вклад $\phi(r)$ выбрали в кусочно-непрерывной форме [3, 4]. Исходным пунктом было построение модели жидкого натрия при 378 К методом молекулярной динамики (МД) [3, 6] (алгоритм Верле) по дифракционным данным. Некоторые дифракционные ПКФ жидкого натрия приведены на рис. 1 [20]. Компьютерные модели содержали 2000 атомов в основном кубе. Радиус r_c обрыва парного вклада в межчастичное взаимодействие равнялся 10.78 \AA (середина правого склона 3-го пика ПКФ). Шаг по времени составлял $\Delta t = 0.01t_0$, где $t_0 = 4.881 \times 10^{-14} \text{ с}$ – внутренняя единица времени (при температуре $T \geq 10\,000 \text{ К}$, $\Delta t = 0.005t_0$). С помощью алгоритма Шоммерса методом МД была построена модель при 378 К с фактической плотностью (0.9239 г/см^3), с низким давлением ($\sim 2.0 \times 10^{-2} \text{ ГПа}$) и очень малой невязкой (стандартным отклонением) между дифракционной и модельной ПКФ, $R_g = 0.016$. В работе

[3] в процедуре Шоммерса была использована ПКФ [20] при $r \geq 2.55 \text{ \AA}$. В результате парный вклад в потенциал ЕАМ содержал интервал с отрицательной кривизной потенциала при $2.1 < r < 2.85 \text{ \AA}$ (рис. 2, линия 1). В настоящей работе этот интервал был исключен, как искаженный ложными осцилляциями, и значения потенциала Шоммерса были определены для расстояний $r \geq r_{\min} = 2.90 \text{ \AA}$, при которых дифракционная ПКФ известна достаточно надежно. Исключение этого интервала привело к исчезновению предпика ПКФ при высоких давлениях (см. ниже).

Алгоритм Шоммерса позволяет получить ПКФ в виде таблицы значений. При аппроксимации данных этой таблицы ось расстояний была разбита на интервалы с точками делений r_i ($i = 1, 2, \dots, 10$) = 2.80, 2.95, 3.45, 3.95, 4.45, 4.95, 5.45, 5.95, 7.45 и 10.78 \AA . Первый интервал ограничен точками $r = 0$ и $r = r_1$, второй – точками $r = r_1$ и $r = r_2$ и т.д. Аналогично работам [3, 4], парный потенциал

Таблица 1. Коэффициенты d_{im} разложения парного потенциала $\varphi(r)$ натрия в ряд (4) по степеням $(r - r_i)$, i – номер интервала

i	$r_{i-1} - r_i, \text{ \AA}$	d_{i0}	d_{i1}	d_{i2}	d_{i3}	d_{i4}	b_{i5}	d_{i6}
2	2.80–2.95	0.12708218	–0.78856218	1.4613397	–23.646932	–	–	–
3	2.95–3.45	–0.11093583	–0.30139562	–0.57444694	–7.6710592	–29.513198	–53.353203	–35.242442
4	3.45–3.95	–0.18380286	–0.031204076	0.66662912	4.8636249	20.310489	37.538781	25.743498
5	3.95–4.45	–0.17446597	0.094991311	0.61158912	3.8291921	12.551371	18.518679	10.122143
6	4.45–4.95	–0.13020295	0.087927282	–0.56735449	–5.2796190	–19.751878	–33.862967	–21.896864
7	4.95–5.45	–0.073686510	0.13220064	0.75321670	6.8207026	26.093839	45.498140	29.748444
8	5.45–5.95	–0.026368676	0.079378478	–0.076503428	–0.64246319	–3.6612803	–8.7641368	–7.2870333
9	5.95–7.45	0.028540069	–0.0019879458	0.0056904208	0.080223638	0.099188093	0.061698530	0.014612381
10	7.45–10.78	0.73629497	0	–0.40257317	–0.52993510	–0.16744300	–0.42268470	–0.65802071
		D-04		D-02	D-02	D-02	D-03	D-04

при $r \geq 2.90 \text{ \AA}$ был задан кусочно-непрерывной функцией:

$$\varphi(r), \text{ эВ} = \sum_{i=2}^n \sum_{m=0}^k d_{im} (r - r_i)^m H(r_{i-1}, r_i), \quad (4)$$

где i – номер интервала на оси расстояний, d_{im} – коэффициенты разложения в ряд, и функция Хевисайда $H(r_{i-1}, r_i)$ равна 1 в интервале $r_{i-1} \leq r \leq r_i$ и нулю в остальных интервалах. При всех $r = r_m$ непрерывен сам потенциал и его первая производная. В случае натрия выбрано $n = 10$, $k = 6$. Коэффициенты d_{im} получены в программе аппроксимации таблицы и приведены в табл. 1. Они совпадают с найденными в [3] для соответствующих интервалов. В этой процедуре значения потенциала были надежно определены для расстояний $r > 2.90 \text{ \AA}$, которые реально встречались в модели натрия при 378 К.

При $r_{\min} = 2.90 \text{ \AA}$ значение $\varphi(r_{\min}) = 0.173119 \text{ эВ}$ и силовая функция $f(r_{\min}) = -d\varphi(r)/dr = 0.85500 \text{ эВ/\AA}$. Поскольку при высоких температурах и давлениях минимальные межатомные расстояния становятся меньше, то необходима экстраполяция потенциала на меньшие расстояния. Поведение межчастичных сил в области $r < r_{\min}$ можно в принципе проанализировать по данным расчетов *ab initio*. Анализ показал, что эта область потенциала существенно влияет на форму линии плавления моделей, так что по экспериментальным данным о линии плавления натрия [21, 22] можно оценить вид парного вклада в потенциал. Силовая функция $f(r)$ в настоящей работе была гладко продолжена в область расстояний $r \leq 2.90 \text{ \AA}$ по формуле:

$$f(r) = -d\varphi(r)/dr = 0.85500 + 1.32876(r_{\min} - r) + a_{\text{pot}}(r_{\min} - r)^b. \quad (5)$$

В итоге удалось рассчитать эмпирически оптимальные коэффициенты $a_{\text{pot}} = 0.460$ и $b = 2.30$. Соответственно сам парный вклад в потенциал при $r \leq 2.90 \text{ \AA}$ описывается формулой:

$$\varphi(r), \text{ эВ} = \varphi(r_{\min}) + f(r_{\min})(r_{\min} - r) + 1.32876(r_{\min} - r)^2/2 + a_{\text{pot}}(r_{\min} - r)^{b+1}/(b+1), \quad (6)$$

где r выражено в \AA . Полученный при этом эффективный парный потенциал $\varphi(r)$ и его силовая функция $f(r) = -d\varphi(r)/dr$ показаны на рис. 2, линии 2 и 3. Он отличается от предложенного в [3, 4, 6] отсутствием участка вблизи 2.90 \AA с отрицательной второй производной $d^2\varphi(r)/dr^2$. На рис. 1 приведены ПКФ моделей жидкого натрия с реальной плотностью при 378 и 823 К в сравнении с дифракционными данными. Согласие модельных ПКФ с опытом неплохое, особенно при 378 К (стандартное отклонение между двумя функциями, или невязка, $R_g = 0.023$).

Эффективная электронная плотность. Эффективную электронную плотность ЕАМ выбрали в форме:

$$\psi(r) = p_1 \exp(-p_2 r).$$

Такая форма обеспечивает достаточно высокую чувствительность средней эффективной плотности электронов на атомах $\langle \rho \rangle$ к изменениям плотности натрия при нагревании. Значения p_1 и p_2 приведены в табл. 2. Они совпадают с принятыми в [3]. При таких значениях параметров эффективная электронная плотность $\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij})$ на атомах модели жидкого натрия при 378 К и давлении $p \approx 0$ близка к единице (1.0007 ± 0.0761).

Энергия и давление электронов. Учитывая, что натрий хорошо описывается моделью свободных электронов (МСЭ), тепловую энергию электронов можно рассчитать с помощью двух уравнений

Таблица 2. Параметры потенциала погружения ЕАМ-2 натрия

Параметр	Значение	Параметр	Значение, эВ	Параметр	Значение, эВ	Параметр	Значение, эВ
1	2	3	4	5	6	7	8
ρ_1	0.90	a_1	-0.331400	b_1	-	c_1	0.1619
ρ_2	0.80	a_2	-0.329781	b_2	-0.032380	c_2	-0.170
ρ_3	0.70	a_3	-0.328243	b_3	0.001620	c_3	-0.335
ρ_4	0.62	a_4	-0.331755	b_4	0.068620	c_4	0.600
ρ_5	0.28	a_5	-0.333405	b_5	-0.027380	c_5	0.880
ρ_6	1.40	a_6	-0.222367	b_6	-0.625780	c_6	5.000
ρ_7	2.48	a_7	-0.305496	b_7	0.129520	c_7	-0.058
m	1.20	a_8	-0.229226	b_8	0.058840	c_8	0.168
n	1.70	p_1	3.4418	p_2	1.0245	r_c	10.78 Å

Таблица 3. Значения электронных вкладов в энергию натрия, E_{eT} , кДж/моль; $Z = V_0/V$, $V_0 = 23.74 \text{ см}^3/\text{моль}$

T, К	Z											
	0.8	0.9	1	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	2.3	2.5	2.7
	E_{eT}											
298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
500	0.105	0.097	0.091	0.085	0.076	0.069	0.064	0.059	0.055	0.052	0.049	0.047
700	0.261	0.242	0.225	0.211	0.189	0.172	0.158	0.147	0.137	0.129	0.122	0.116
1000	0.593	0.548	0.511	0.480	0.429	0.390	0.359	0.333	0.312	0.294	0.278	0.264
2000	2.533	2.344	2.187	2.053	1.838	1.672	1.539	1.429	1.337	1.259	1.191	1.132
3000	5.724	5.304	4.952	4.654	4.171	3.797	3.496	3.249	3.040	2.863	2.709	2.574
5000	15.517	14.452	13.547	12.768	11.493	10.491	9.679	9.007	8.440	7.953	7.531	7.161
10000	53.891	51.080	48.590	46.367	42.559	39.410	36.758	34.492	32.531	30.817	29.304	27.958
15000	102.61	98.482	94.738	91.324	85.305	80.150	75.674	71.743	68.258	65.145	62.344	59.810
20000	156.10	151.02	146.36	142.05	134.34	127.59	121.61	116.27	111.45	107.08	103.10	99.45
25000	201.00	196.02	186.99	178.98	171.81	165.31	159.40	153.97	148.97	144.35	201.00	196.02

статистической механики, определяющих число коллективизированных электронов и их энергию:

$$N_{el} = C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{1 + \epsilon^{(\epsilon-\mu)/kT}}, \quad E_{el} = C \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{1 + \epsilon^{(\epsilon-\mu)/kT}} \quad (7)$$

В этих уравнениях величина N_{el} – число электронов, μ – химический потенциал электронов. В модели свободных электронов коэффициент $C = 4\pi(2m)^{3/2}V/h^3$, где m – масса электрона, V – объем металла и h – постоянная Планка. Эти уравнения обычно хорошо выполняются для простых жидких металлов, структура которых изотропна. Задав N_{el} , объем V и температуру T , можно найти из первого уравнения величину μ , а потом из второго уравнения – энергию электронов E_{el} . Величину электронного давления p_{el} можно рассчитать по формуле [23]:

$$p_{el}V = (2/3)E_{el}, \quad (8)$$

где V – объем. Изменение тепловой энергии электронов при нагревании можно определить, как

$E_{eT}(T) = E_{el}(T) - E_{el}(298 \text{ К})$. Значения $E_{eT}(T)$ натрия в МСЭ приведены в табл. 3. Как и в случае электронной энергии, изменение теплового давления электронов определим, как $p_{eT}(T) = p_{el}(T) - p_{el}(298 \text{ К})$. Электронные энергию и давление следует добавить к свойствам моделей.

Потенциал погружения. Потенциал погружения выбрали в следующей кусочно-непрерывной форме:

$$\begin{aligned} \Phi(\rho), \text{ эВ} = & [a_1 + c_1(\rho - 1)^2]H_{12}(\rho, \rho_1, \rho_6) + \\ & + [a_2 + b_2(\rho - \rho_1) + c_2(\rho - \rho_1)^2]H_{12}(\rho, \rho_2, \rho_1) + \\ & + [a_3 + b_3(\rho - \rho_2) + c_3(\rho - \rho_2)^2]H_{12}(\rho, \rho_3, \rho_2) + \\ & + [a_4 + b_4(\rho - \rho_3) + c_4(\rho - \rho_3)^2]H_{12}(\rho, \rho_4, \rho_3) + \\ & + [a_5 + b_5(\rho - \rho_4) + c_5(\rho - \rho_4)^2]H_{12}(\rho, \rho_5, \rho_4) + \quad (9) \\ & + [a_6 + b_6(\rho - \rho_5) + c_6(\rho - \rho_5)^2] \times \\ & \times [2\rho/\rho_5 - (\rho/\rho_5)^2]H_{12}(\rho, 0, \rho_5) \end{aligned}$$

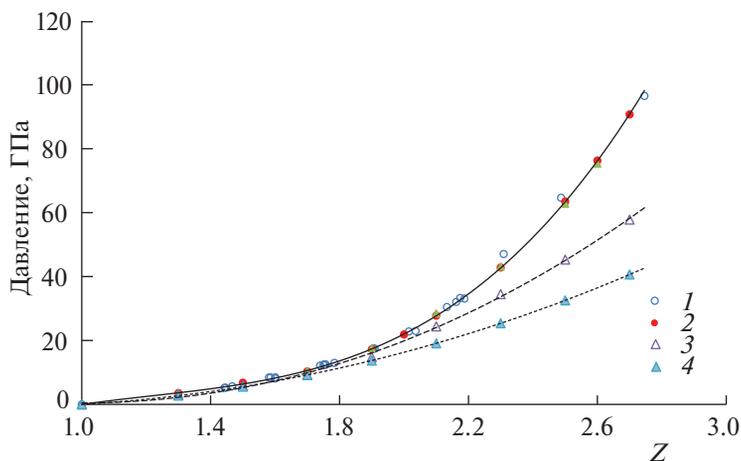


Рис. 3. Ударная адиабата и холодное давление натрия; 1 – данные [26, 27], 2 – метод МД с потенциалом ЕАМ-2, 3 – давление при 298 К с потенциалом ЕАМ-2, 4 – статические данные при 298 К [28].

$$+ [a_7 + b_7(\rho - \rho_6) + c_7(\rho - \rho_6)^m]H_{12}(\rho, \rho_6, \rho_7) + \\ + [a_8 + b_8(\rho - \rho_7) + c_8(\rho - \rho_7)^n]H_{12}(\rho, \rho_7, \infty).$$

Здесь $H_{12}(z, a, b) = 1$ при $a \leq z \leq b$ и $H_{12}(z) = 0$ в остальных случаях. Очень полезная особенность такого выбора функции заключается в том, что производная $d\Phi(\rho)/d\rho$ обращается в нуль при $\rho = 1$, так что при условии $\langle \rho \rangle = 1$ движением атомов управляет только парный потенциал $\Phi(r)$ (согласно (4)).

Подбор части параметров потенциала погружения был проведен по свойствам жидкого натрия на бинодали при 378–2300 К. Коэффициент a_1 определяется по энергии атомизации. Ранее параметры потенциала погружения были рассчитаны в [6] с учетом данных по ударному сжатию натрия. При выборе значения $a_1 = -0.3314$, температуре 298 К и плотности ОЦК натрия 0.968 г/см^3 давление модели очень мало (-0.05 ГПа), а энергия модели составляет $E_{298} = U_{298} + (3/2)R \times 298 = -99.98 \text{ кДж/моль}$ (R – универсальная газовая постоянная), что очень близко к фактическому значению $E_{298}^0 = -101.3 \text{ кДж/моль}$ [24]. Коэффициент c_1 находили по модулю всестороннего сжатия K_T при 378 К. Значения коэффициентов c_i при $i < 7$ выбирались с учетом зависимости плотности жидкого натрия на бинодали от температуры [25]. Остальные параметры (a_i и b_i) определяются из условий непрерывности функций $\Phi(\rho)$ и $d\Phi/d\rho$ при $\rho = \rho_i$.

Ниже рассчитаны два потенциала погружения натрия – по форме ударной адиабаты (ЕАМ-2) и по форме изотермы давления при 298 К (ЕАМ-3).

Потенциал ЕАМ-2. Для расчета параметров ρ_6 , ρ_7 , c_7 , c_8 , m , n потенциала погружения в первом варианте (ЕАМ-2) мы использовали результаты ударного сжатия компактного натрия при давлени-

ниях до 96 ГПа, опубликованные в [26, 27]. Ударная адиабата, построенная по этим данным, показана на рис. 3. Она хорошо аппроксимируется выражением:

$$p, \text{ ГПа} = 1.8754\text{E}+01Z^3 - 6.2863\text{E}+01Z^2 + \\ + 7.9595\text{E}+01Z - 3.5132\text{E}+01, \quad (10)$$

где p – давление, $Z = V_0/V$, V – мольный объем, и $V_0 = 23.74 \text{ см}^3/\text{моль}$. Энергия на адиабате E рассчитывается по уравнению [29]:

$$E - E_0 = 0.5(p + p_0)(V_0 - V), \quad (11)$$

где V_0 , p_0 и E_0 – исходные объем, давление и энергия. Подбор параметров m , n , c_7 и c_8 в (9) проводили с учетом тепловой энергии и давления электронов таким образом, чтобы получить совпадающие с фактическими значения давления и энергии МД модели на адиабате Гюгоньо. Методика расчета описана, например, в [5, 30]. Найденные подгонкой значения параметров потенциала погружения ЕАМ-2 приведены в табл. 2. Они несколько отличаются от предложенных в [3, 5, 6]. Потенциал погружения ЕАМ-2 показан на рис. 4.

Свойства натрия на бинодали. Результаты расчетов свойств моделей натрия на бинодали методом МД с потенциалом ЕАМ-2 приведены в табл. 4. При температурах до 2300 К получено хорошее согласие с опытом для плотности и энергии моделей, а также для ПКФ моделей и дифракционных ПКФ при температурах до 700 К (низкие значения невязок R_g). В целом эти результаты мало отличаются от полученных в [3, 4], кроме данных по энергии натрия при высоких температурах. Уточненные данные по энергии моделей с учетом электронных вкладов хорошо согласуются с экспериментом [25]. В табл. 5 приведены значения теплоемкости C_p в сравнении с данными опыта [31].

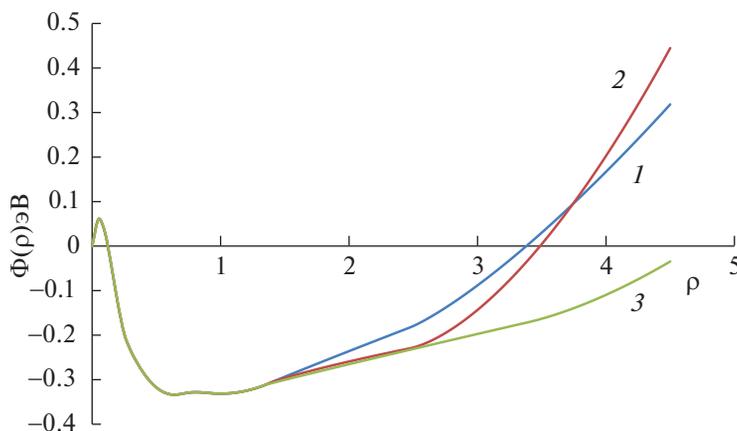


Рис. 4. Потенциал погружения натрия; 1 – работа [6], 2 – ЕАМ-2, 3 – ЕАМ-3.

Они согласуются при температурах до ~1500 К, а при более высоких температурах теплоемкость моделей немного занижена. Модуль всестороннего сжатия в общем близок к экспериментальным данным [25] при температурах до 1500 К. При более высоких температурах точность расчета модуля становится довольно низкой из-за возрастания флуктуаций давления модели.

В табл. 6 приведены значения коэффициентов самодиффузии моделей натрия на бинадали. Здесь также видно согласие с опытными данными [32] и МД расчетами [11], где применен тот же потенциал ЕАМ, что и в [3]. Эта зависимость хорошо описывается формулой $D \times 10^5, \text{ см}^2/\text{с} = 1.81 \times 10^{-4} T^{1.7283}$.

Сдвиговая вязкость η натрия была рассчитана методом МД вдоль бинадали при температурах до

1500 К через автокорреляционную функцию (АКФ) тензора давлений (формулы Кубо). Усреднение АКФ проводили по $\sim(1.5-2.0) \times 10^5$ МД прогонам. Плотность моделей равнялась реальной [25]. Интегрирование АКФ проводили на интервале 3600 шагов по времени. Результаты приведены ниже:

$T, \text{ К}$	378	600	823	1000	1500
$\eta, \text{ мПа с, МД}$	0.517	0.278	0.212	0.170	0.123
$\eta, \text{ мПа с [25]}$	0.667	0.321	0.221	0.181	0.128
$\eta, \text{ мПа с [11]}$	–	0.283*	0.221	0.200*	0.146

* интерполяция

Наши МД-результаты довольно близки к данным [11] и при $T < 800 \text{ К}$ несколько занижены по сравнению с опытом [25].

Таблица 4. Расчетные свойства натрия на бинадали, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ-2

$T, \text{ К}$	$d, \text{ г/см}^3$ [25]	$p, \text{ ГПа}$				$\langle \rho \rangle^b$	R_g	$K_T, \text{ ГПа}$		$E, \text{ кДж/моль}$			
		ЕАМ	p_{eT}	ЕАМ + p_{eT}	Опыт [25]			ЕАМ	Опыт [25]	ЕАМ	E_{eT}	ЕАМ + E_{eT}	Опыт [24, 25]
298 ^a	0.968	-0.043	0	-0.043	~0	1.054	–	8.29	6.3	-99.88	0.000	-99.88	-101.30
378	0.9239	0.012	0.0008	0.013	~0	1.001	0.023	6.27	5.14	-95.28	0.031	-95.25	-96.00
473	0.9041	0.026	0.0022	0.028	~0	0.995	0.029	5.31	4.68	-92.47	0.079	-92.39	-93.03
573	0.8807	0.020	0.0036	0.024	~0	0.948	0.036	4.39	4.25	-89.77	0.142	-89.63	-89.00
723	0.8439	0.012	0.0065	0.018	~0	0.898	0.063	3.23	3.66	-85.62	0.266	-85.35	-85.53
823	0.8196	0.013	0.0088	0.022	~0	0.868	0.071	3.05	3.29	-82.88	0.368	-82.51	-82.63
1000	0.7778	0.001	0.0133	0.014	~0	0.817	–	2.61	2.70	-78.16	0.590	-77.57	-77.85
1200	0.7309	-0.008	0.0193	-0.006	~0	0.762	–	2.22	2.12	-72.56	0.912	-71.65	-71.71
1500	0.6561	0.007	0.0298	0.037	0.002	0.704	–	1.25	1.40	-64.13	1.565	-62.56	-62.56
2000	0.5097	0.020	0.0492	0.069	0.009	0.608	–	–	0.55	-49.36	3.330	-46.03	-44.83
2200	0.4312	0.030	0.057	0.087	0.013	0.564	–	–	0.29	-43.00	4.416	-38.58	-36.66
2300	0.3793	0.025	0.0586	0.084	–	0.544	–	–	0.17	-38.99	5.329	-33.66	-31.73

^a – ОЦК решетка,

^b – стандартное отклонение ρ растет сверху вниз от ± 0.056 до ± 0.178 .

Таблица 5. Теплоемкость C_p жидкого натрия вдоль бинодали, потенциал ЕАМ-2

T, K	C_p моделей, Дж/(моль К)	C_p натрия, Дж/(моль К) [31]
500	27.6	30.7
800	28.4	29.0
900	27.9	28.8
1100	29.6	29.0
1350	30.3	30.4
1750	33.1	35.4
2250	49.2	53.7

Таблица 6. Коэффициенты самодиффузии натрия, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ-2

T, K	$D \times 10^5, \text{cm}^2/\text{c}$		
	ЕАМ-2	Опыт [32]	МД [11]
378	4.55	4.32 [32]	4.65
473	7.40	8.41 [32]	7.79
573	11.3	13.0 [32]	11.2
723	17.2	—	16.4
823	21.3	25.8 [34] (840 К)	19.7
1000	28.4	—	—
1200	38.5	—	33.6
1500	53.5	—	47.2
2000	87.2	—	—
2300	115.1	—	—

Свойства моделей натрия на ударной адиабате.

В табл. 7 приведены результаты расчетов свойств моделей натрия с потенциалом ЕАМ-2 при параметрах ударного сжатия. Эти параметры — температура и давление — находили так, чтобы давление и энергия модели при заданной степени сжатия $Z = V_0/V$ с учетом электронных вкладов как можно лучше совпадали с данными опыта [26, 27] (см. рис. 3). Согласие между данными опыта и МД расчета в целом хорошее. Среднее квадратичное отклонение между ними по энергии (колонки 4 и 12) равно всего 0.54 кДж/моль, а по давлению (колонки 2 и 11) 0.58 ГПа. Эти величины меньше обычной ошибки расчета параметров ударного сжатия.

Расчеты свойств моделей с потенциалом ЕАМ-2.

Используя потенциал ЕАМ-2, можно рассчитать методом МД энергию и давление моделей натрия с учетом тепловых вкладов электронов согласно МСЭ. Эти свойства приведены в табл. 8 и табл. 9 при температурах до 20000 К и степенях сжатия $Z \leq 2.7$. Зная эти свойства, можно рассчитать любые термодинамические свойства моделей натрия. В частности, можно рассчитать ударные адиабаты натрия при различных исходных пористостях образцов, как показано в [5, 33]. Результаты такого расчета для исходно компактного натрия показаны на рис. 3. Они хорошо согласуются с опытом.

В книге [5] были также рассчитаны таблицы термодинамических свойств натрия с применением потенциала ЕАМ-1 из [3, 6], отличающегося от принятого здесь. Очевидно, в состоянии на адиабате Гюгонио, общей для моделей в [3, 5, 6] и

Таблица 7. Свойства моделей натрия с потенциалом ЕАМ-2 при параметрах ударного сжатия

Z	$p, \text{ГПа}$ опыт (10)	$\Delta E, \text{кДж/моль}$ (11)	$E_{T^*}, \text{кДж/моль}$ Опыт	T, K моделей	T, K [35]	$p_{eT^*}, \text{ГПа}$ моделей	$E_{eT^*}, \text{кДж/моль}$	$p_{\text{МД}}, \text{ГПа}$ моделей	$E_{\text{МД}}, \text{кДж/моль}$	$p_{\text{МД}} + p_{eT^*}, \text{ГПа}$	$E_{\text{МД}} + E_{eT^*}, \text{кДж/моль}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.0 ^a	0	0	-101.3	298	298	0.000	0.000	-0.052	-99.98	-0.05	-99.98
1.3 ^a	3.31	9.06	-92.24	395	500	0.001	0.027	3.19	-92.33	3.19	-92.30
1.5 ^a	6.11	24.20	-77.10	590	830	0.005	0.111	6.34	-77.45	6.34	-77.45
1.7	10.64	52.05	-49.25	940	1550	0.015	0.313	10.34	-49.68	10.36	-49.37
1.8	13.84	73.02	-28.28	1330	2110	0.033	0.637	13.18	-29.00	13.21	-28.36
1.9	17.80	100.1	-2.43	2125	2840	0.086	1.617	17.39	-2.61	17.48	-0.99
2.0	22.64	134.4	33.10	3080	3780	0.186	3.311	22.44	29.37	22.61	32.58
2.1	28.47	177.1	75.8	4420	4920	0.390	6.604	28.12	69.30	28.51	75.90
2.3	43.57	292.4	191.1	8290	7980 ^b	1.388	21.50	41.86	169.72	43.25	191.22
2.5	63.99	455.9	354.6	13980	—	3.850	54.82	59.46	300.26	63.31	355.08
2.6	76.48	558.9	457.6	17605	—	5.93	81.20	69.87	376.51	75.80	457.71
2.7	90.64	677.7	576.4	21805	—	8.73	115.15	81.72	462.07	90.45	577.22

^a Кристаллические состояния,^b Экстраполяция.

Таблица 8. Энергия моделей натрия с учетом электронных вкладов, кДж/моль. Потенциал ЕАМ-2

T, К	Z									
	1	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	2.3	2.5	2.7
298	-99.98	-99.85	-94.45	-85.07	-72.23	-56.38	-33.02	-3.83	28.81	64.11
500	-92.52	-94.52	-89.37	-79.82	-66.65	-50.68	-27.77	1.09	33.78	69.67
700	-87.18	-86.43	-83.28	-74.19	-60.76	-44.80	-22.26	6.29	39.02	75.31
1000	-80.02	-78.85	-72.10	-61.68	-47.77	-30.74	-7.89	20.28	52.64	88.75
2000	-56.57	-54.69	-46.90	-35.58	-21.50	-4.22	18.60	46.59	78.30	114.05
3000	-33.67	-31.48	-23.18	-11.43	2.86	20.05	42.88	70.52	102.06	137.39
5000	12.55	15.09	24.12	35.16	49.50	66.82	89.11	116.33	147.97	182.60
10000	133.6	135.9	143.2	153.9	166.7	183.6	205.2	231.0	261.6	295.1
15000	258.2	260.4	267.4	276.2	288.1	304.2	325.1	349.5	379.4	412.4
20000	385.4	386.6	392.6	401.4	412.9	428.2	447.3	472.1	501.0	533.0

Примечание. Ячейки с ОЦК-моделями закрашены.

Таблица 9. Давление моделей натрия с учетом электронных вкладов, ГПа. Потенциал ЕАМ-2

T, К	Z									
	1	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	2.3	2.5	2.7
298	-0.05	0.93	3.06	5.86	9.18	14.79	24.44	34.47	45.32	57.83
500	0.45	1.21	3.36	6.21	9.58	15.02	24.29	34.40	45.64	58.42
700	0.73	1.77	3.70	6.50	9.91	15.34	24.33	34.42	45.80	58.69
1000	1.03	2.11	4.23	6.94	10.42	16.13	24.73	34.45	45.56	58.19
2000	1.93	3.04	5.24	7.95	11.44	17.33	25.75	35.38	46.43	59.05
3000	2.72	3.82	6.10	8.87	12.51	18.51	26.86	36.47	47.56	60.18
5000	4.14	5.31	7.74	10.66	14.68	20.87	29.21	38.91	50.06	62.78
10000	7.66	9.04	11.93	15.49	20.20	26.95	35.58	45.57	57.17	70.21
15000	11.16	12.83	16.36	20.60	26.07	33.39	42.43	52.93	64.87	78.55
20000	14.73	16.71	20.87	25.89	32.12	40.04	49.49	60.59	73.20	87.21

Примечание. Выделены цветом ячейки с аномалией давления. Слабо закрашены интервалы с уменьшением объема при плавлении.

в настоящей работе, эти свойства должны совпадать или быть близкими к рассчитанным здесь. Однако вдали от этой адиабаты могут появиться различия в значениях этих свойств. Сравнение данных показывает, что эти различия действительно наблюдаются. В табл. 10 приведены свойства моделей натрия, рассчитанные в [5] и в настоящей работе при степени сжатия $Z = 2.3$. При высоких температурах различия в свойствах невелики, но они заметно возрастают с понижением температуры. Следовательно, хорошая точность описания ударной адиабаты не гарантирует такой же точности расчета свойств вдали от нее.

Как уже упоминалось, в [3, 5, 6] была обнаружена аномалия парной корреляционной функции моделей ОЦК натрия – зависящий от температуры предпик 1-го пика ПКФ. При степенях сжатия Z от 2.00 до 2.78 и температурах до 1000–1500 К при изохорном нагревании давление убывало, а коэффициент теплового расширения был

отрицательным, то есть наблюдалась аномалия по типу воды. Этот эффект был связан с отмеченным выше наличием участка парного вклада в потенциал ЕАМ с отрицательной второй производной (см. рис. 2). Переход от потенциала ЕАМ-1 к потенциалу ЕАМ-2 привел к понижению давления в области высоких степеней сжатия на 4–8 ГПа, предпик 1-го пика ПКФ исчез, однако интервалы отрицательной производной $(\partial p / \partial T)_V$ по-прежнему видны (табл. 9). Плавление в этом интервале давлений происходит с уменьшением объема.

В [17] были построены методом *ab initio* модели натрия с плотностью 1.936–2.42 г/см³ (степени сжатия $Z = 2–2.5$) и исследованы в режиме изохорного нагрева. Авторы [17] не обнаружили у моделей ОЦК натрия областей с отрицательным термическим коэффициентом давления и с аномалией предпика ПКФ. Наши МД-результаты с потенциалом ЕАМ-2 (табл. 9) отличаются от

Таблица 10. Сравнение результатов расчетов давления p (ГПа) и энергии E (кДж/моль) моделей натрия с потенциалами ЕАМ-1 [5] и ЕАМ-2 при $Z = 2.3$. Электронные вклады не добавлены

Источник	298 К	500 К	700 К	1000 К	2000 К	3000 К	5000 К	8290 К	10000 К	15000 К	20000 К
p [5]	43.22	42.36	39.66	38.85	38.66	39.18	40.82	43.95	45.65	50.51	55.44
P ЕАМ-2	34.47	34.40	34.42	34.43	35.30	36.29	38.40	41.86	43.58	48.72	53.68
E [5]	-2.95	4.09	14.08	27.90	58.74	82.20	122.7	182.3	211.4	292.8	372.1
E ЕАМ-2	-3.83	1.04	6.16	19.99	45.33	67.66	108.4	170.2	200.2	284.3	365.0

Таблица 11. Холодное давление моделей натрия с потенциалами ЕАМ-2 и ЕАМ-3

$Z = V_0/V$	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	2.3	2.5	2.7
[26]	0.79	2.94	5.91	9.72	14.4	20.0	26.5	33.9	42.36
[35]	0.69	2.60	5.27	8.69	12.8	17.7	23.4	29.7	36.8
[17]	—	—	—	—	—	20.0*	26.8*	33.7	—
ЕАМ-1	0.83	3.12	4.94	6.37	14.8	32.5	45.0	56.4	67.0
ЕАМ-2	0.93	3.06	5.86	9.18	14.8	24.4	34.5	45.3	57.8
ЕАМ-3	0.93	2.93	5.86	9.31	13.82	19.52	25.16	32.30	40.70
[28]	0.72	2.74	5.56	9.22	13.73	19.11	25.38	32.55	40.63

* Интер/экстраполяция.

данных [17] в сторону завышения давления на 3–11 ГПа, причем расхождение растет с увеличением степени сжатия. Вопрос аномалий обсуждается ниже.

“Холодное давление”. На первом этапе анализа мы определили давление на изотерме 298 К (“холодное давление”), используя приведенный выше потенциал ЕАМ-2, рассчитанный по форме ударной адиабаты. Результаты приведены в табл. 11. В таблице приведены также значения холодного давления, полученные экспериментально методом статического сжатия [28], а также значения, полученные в [26, 35] при обработке данных ударного сжатия методом, при котором вводятся приближения для теплоемкости и энергии решетки, а тепловая энергия и давление электронов не учитываются. Наблюдается неплохое согласие между расчетами [26] (без учета электронных вкладов) и данными метода *ab initio* в [17]. В таблице приведены также значения холодного давления, рассчитанные с потенциалом ЕАМ-1 из [3, 5, 6]. Потенциал ЕАМ-2 завышает холодное давление при $Z = 2.7$ на 17 ГПа по отношению к статическим данным [28].

Потенциал ЕАМ-3. Во втором варианте анализа потенциал погружения рассчитывали по значениям холодного давления на изотерме 298 К, измеренной в [28] методом статического сжатия в алмазных ячейках до величины ~ 100 ГПа. Значения параметров потенциала погружения этого варианта, отличные от ЕАМ-2, приведены в табл. 12. Величины холодного давления моделей натрия при 298 К с потенциалом ЕАМ-3 показаны в

табл. 11. Они очень хорошо согласуются с опытом [28] (стандартное отклонение 0.23 ГПа).

На рис. 5 показана ударная адиабата, рассчитанная с потенциалом ЕАМ-3 и с учетом электронных добавок. В этом варианте давления на адиабате сильно занижены по отношению к фактическим (на 41 ГПа при $Z = 2.7$), т.е. потенциал ЕАМ-3 не пригоден для расчета свойств в условиях ударного сжатия.

Сравнение потенциалов ЕАМ-2 и ЕАМ-3. Поскольку парные вклады и коэффициенты c_1 – c_6 в этих потенциалах совпадают, то различия в свойствах могут наблюдаться только в сжатых состояниях моделей, то есть при $Z > 1$. Для определенности выберем состояния, исследованные методом *ab initio* в [17]. Свойства моделей в этих состояниях приведены в табл. 13. Давления в моделях с потенциалом ЕАМ-2 заметно выше рассчитанных методом *ab initio*, а с потенциалом ЕАМ-3 – немного ниже. Следовательно, при невысоких температурах потенциал ЕАМ-3 оказывается предпочтительным по сравнению с ЕАМ-2.

На рис. 6 показана ПКФ модели натрия с потенциалом ЕАМ-3 при нормальном давлении и температуре 823 К в сравнении с дифракционной ПКФ [20]. В соответствии со сказанным выше, здесь невязка R_g немного ниже, чем при использовании ЕАМ-2 (рис. 1). Однако характер отклонений от дифракционной ПКФ такой же, как и на рис. 1.

В табл. 14 приведены некоторые данные о поведении давления при нагреве моделей с потенциалом ЕАМ-3. Аномалия давления при $Z = 2.1$ – 2.3 по-прежнему видна в области ОЦК фазы на-

Таблица 12. Параметры потенциала погружения EAM-3 натрия

Параметр	Значение	Параметр	Значение, эВ	Параметр	Значение, эВ	Параметр	Значение, эВ
1	2	3	4	5	6	7	8
ρ_6	1.35	a_7	-0.311567	b_7	0.113330	c_7	-0.043
ρ_7	3.40	a_8	-0.170612	b_8	0.066530	c_8	0.042
m	1.05	—	—	—	—	—	—
n	1.80	—	—	—	—	—	—

Таблица 13. Сравнение результатов с использованием потенциалов EAM-2 и EAM-3 (с учетом электронных вкладов) и *ab initio* [17]

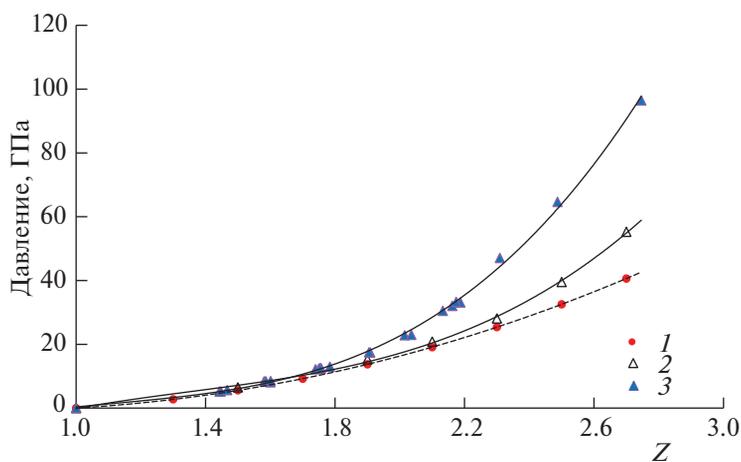
Свойства	EAM-2	EAM-3	[17]	EAM-2	EAM-3	[17]	EAM-2	EAM-3	[17]
Z		2.0			2.2			2.5	
T , К		900			900			900	
p , ГПа	20.37	16.98	17.6	29.33	22.06	24.3	45.51	32.25	34.0
E , кДж/моль	-21.08	-24.43	—	2.77	-4.12	—	49.72	29.90	—

трия. Сравнение с табл. 9 показывает, что интервалы параметров p и T с аномалией давления в случае потенциалов EAM-2 и EAM-3 совпадают. В [17] аномалия давления не обнаружена. Расхождение с данными [17] может быть связано с малостью эффекта (~ 0.1 ГПа), который метод *ab initio* не улавливает.

Эти результаты можно рассматривать как *ex-regimentim crucis* для модели погруженного атома. Очевидно, эта модель не справляется в должной мере с описанием температурной зависимости свойств. Поэтому расчетные параметры потенциала EAM оказываются различными при использовании экспериментальных данных, полученных при различных плотностях и температурах (например, как показано выше, при обычных условиях и при ударном сжатии). В случае данных табл. 13 температура 900 К гораздо ближе

к 298 К, чем к температурам на ударной адиабате ($\sim 10\,000$ К), и поэтому расчеты с потенциалом EAM-3 значительно ближе к данным опыта при 900 К, чем расчеты с EAM-2. Наоборот, для предсказания свойств при высоких температурах и давлениях более точным должен быть потенциал EAM-2.

Расчет линии плавления натрия. Температуру плавления моделей определяли методом отогрева [5, 19] при различных давлениях в режиме NpT . Изотермические прогоны длиной 5000 шагов по времени при длине шага $0.01t_0$ или $0.005t_0$ повторяли до тех пор, пока не становилось ясно, что при данной температуре плавление не наступит. Затем температуру немного повышали и снова повторяли прогоны. Факт плавления определялся по резкому возрастанию среднего квадрата

**Рис. 5.** Холодное давление и ударная адиабата натрия; 1 — статические данные при 298 К [28] и давление при 298 К с потенциалом EAM-3, 2 — ударная адиабата с потенциалом EAM-3, 3 — реальная ударная адиабата [26, 27].

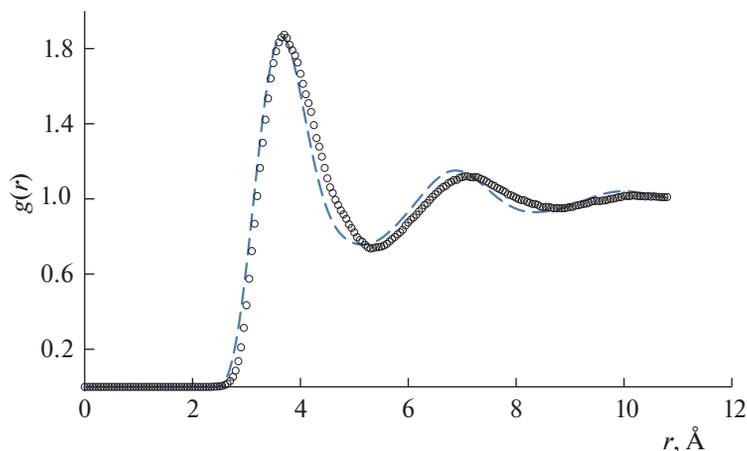


Рис. 6. Парные корреляционные функции натрия при 823 К и плотности 0.825 г/см^3 с потенциалом ЕАМ-3. Давление 0.031 ГПа. Невязка $R_g = 0.067$. Штриховые линии – дифракционные данные [20], маркеры – метод МД с потенциалом ЕАМ-3.

смещений частиц и по сильному падению максимальных значений структурного фактора $S(\mathbf{K})$:

$$S(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \left| \sum_i e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}_i} \right|^2, \quad (12)$$

где \mathbf{K} – вектор рассеяния, \mathbf{R}_i – координаты атомов, и усреднение по всем направлениям не проводится. В случае кристаллической структуры модели структурный фактор принимает максимальные значения в направлении векторов узлов обратной решетки. Для проверки степени изотропности модели следует рассчитать по выражению (12) структурный фактор при различных направлениях вектора \mathbf{K} . Максимальные значения $S(K)$ кристалла близки к числу атомов в основном кубе. При переходе в жидкое состояние эти значения резко убывают (до 15–20).

Найденные методом МД значения температур плавления T_m приведены в табл. 15.

Эти результаты показаны на рис. 7 в сравнении с экспериментальными данными по сжатию натрия в алмазных ячейках [21] и с расчетами температуры плавления T_m методом *ab initio* [12, 13]. Несмотря на значительный разброс, видно, что потенциал ЕАМ-2 завышает температуру плавления, а ЕАМ-3 ее занижает. Близкий к экспериментальным данным [21] максимум на расчетной линии плавления удалось получить при описанном выше выборе формы парного вклада в потенциал ЕАМ при $r < 2.90 \text{ \AA}$. Иной выбор парного вклада в потенциал на малых расстояниях, примененный в [5], приводил к значительному завышению температур плавления (до 1256 К в максимуме при давлении 20 ГПа).

Таблица 14. Давление моделей натрия с учетом электронных вкладов, ГПа; потенциал ЕАМ-3

T, К	Z					
	1.5	1.9	2.1	2.3	2.5	2.7
298	5.86	13.82	19.52	25.16	32.30	40.70
500	6.21	13.98	19.33	25.08	32.57	41.24
700	6.51	14.22	19.32	25.05	32.68	41.39
1000	6.95	14.74	19.52	24.93	32.28	40.72
2000	7.96	15.59	20.27	25.70	33.02	41.39
3000	8.88	16.47	21.17	26.69	34.03	42.40
5000	10.65	18.40	23.17	28.87	36.34	44.78
10000	15.29	23.78	29.06	35.20	42.99	51.80
15000	20.16	29.70	35.51	42.22	50.50	59.69
20000	25.25	35.93	42.28	49.52	58.46	68.19
25000	30.40	42.36	49.36	57.14	66.73	76.93

Примечание. Выделены цветом ячейки с аномалией давления. Слабо закрашены интервалы с уменьшением объема при плавлении.

Таблица 15. Температура плавления моделей натрия

Потенциал	Давление p , ГПа										
	0	5	10	20	30	40	50	60	75	80	100
[12]	–	620	–	770	900	850	–	710	550	500	400
[13]	–	–	790	870	920	940	–	910	–	900	840
ЕАМ-1	358	–	1206	1256	1047	806	–	–	–	–	–
ЕАМ-2	406	731	794	894	932	906	868	–	630 fcc	–	518 fcc
ЕАМ-3	406	735	768	872	832	768	706	644	556	–	–
[21]	370	625	700	915	990	960	860	725	690	690	425

В случае реальных металлов аналогичные максимумы наблюдаются не только у натрия, но и у лития [36], калия [37, 38], рубидия [37, 39] и цезия [37]. Причина этой особенности заключается в том, что сжимаемость жидкости выше сжимаемости кристалла, и при высоких давлениях объем жидкости становится меньше объема твердой фазы, так что получается изменение объема при плавлении $\Delta V_m < 0$. Эта особенность характерна для жидкостей с высокой сжимаемостью – щелочных металлов. С ростом крутизны отталкивательной ветви парного вклада в потенциал ЕАМ температура плавления моделей повышается. Поэтому согласие расчетных T_m натрия с опытом при давлении свыше 80 ГПа можно попытаться еще улучшить, изменяя эту крутизну в соответствующем интервале межчастичных расстояний.

Как видно из табл. 16, теплота плавления моделей $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ проходит через максимум вблизи давления 12 ГПа, а изменение объема при плавлении ΔV_m меняет знак при давлении около 30 ГПа, т.е. при $p > 30$ ГПа плотность жидкости на линии плавления выше плотности твердой фазы. В соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса, при $p > 30$ ГПа производная $dT_m/dp = T_m \Delta V/\Delta H < 0$, и температура плавления с ростом давления понижается в согласии с опытом. Рас-

четы температуры плавления методом *ab initio* [12, 13] также приводят к максимуму на линии плавления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из изложенного выше следует, что модель погруженного атома не дает согласия с опытом на широких интервалах температуры и поэтому имеет в этих условиях ограниченную предсказательную силу. В формальной схеме ЕАМ зависимость свойств модели от температуры обеспечивается изменением эффективной электронной плотности $\langle \rho \rangle$. Эта плотность меняется в случае 1) изменения объема металла и 2) изменений структуры жидкости. Ведущим фактором температурных изменений свойств в ЕАМ является тепловое расширение. И в том, и в другом случае давление изменяется пропорционально множителю $d\Phi/d\rho$ (формула (3)). Поэтому скорости изменения свойств при нагревании и при изотермическом сжатии внутренне связаны друг с другом. Если функция $\psi(r)$ задана, то функция $\Phi(\rho)$ определяется по данным для давления на изотерме 298 К или на ударной адиабате практически однозначно. Задачей дальнейших исследований является выяснение того, можно ли удачным выбором функций $\psi(r)$ и $\Phi(\rho)$ добиться согласования по-

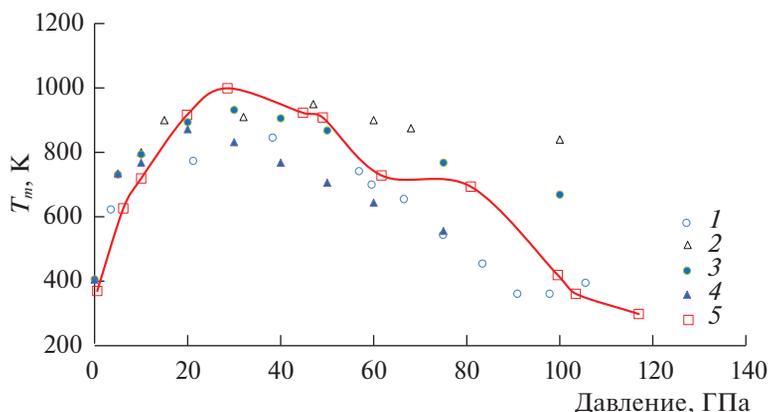


Рис. 7. Температура плавления натрия; 1 – расчеты методом *ab initio* [12], 2 – расчеты методом *ab initio* [13], 3 – метод МД с потенциалом ЕАМ-2, 4 – метод МД с потенциалом ЕАМ-3, 5 – сжатие в алмазных ячейках [21].

Таблица 16. Зависимость параметров плавления моделей ОЦК натрия от давления. Потенциал ЕАМ-2

p , ГПа	T_m , К	ΔV_m , см ³ /моль	ΔH_m , кДж/моль	dT_m/dp , К/ГПа
0	406	1.0359	2.565	164
5	731	0.0732	3.416	15.7
10	794	0.1382	8.462	13.0
20	894	0.0492	8.128	5.42
30	932	0.0039	5.341	0.68
40	906	-0.0176	4.966	-3.21
50	868	-0.0257	4.886	-4.56
75	768	-0.0276	4.441	-4.77
100	669	-0.0198	3.543	-3.73

тенциалов погружения, рассчитанных по данным для различных температур, и достичь тем самым реабилитации модели погруженного атома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Daw M.S., Baskes M.I.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6443.
2. *Norman G.E., Stegailov V.V.* // Math. Models and Computer Simulations. 2013. V. 5. № 4. P. 305.
3. *Белащенко Д.К.* // ТВТ. 2009. Т. 47. № 4. С. 522.
4. *Белащенко Д.К.* // Physics—uspekhi. 2013. V. 183. № 12. P. 1176.
5. *Belashchenko D.K.* Liquid metals. From Atomistic Potentials to Properties, Shock Compression, Earth's Core and Nanoclusters. 2018. Ed. Nova Science Publ.
6. *Белащенко Д.К.* // ТВТ. 2013. Т. 51. № 5. С. 697.
7. *Gonzalez Miranda J.M., Torra V.* // J. Phys. F: Metal Phys. 1983. V. 13. № 2. P. 281.
8. *Polukhin V.A., Bratkovskii A.M., Vaks V.G.* // Phys. Status Solidi B. 1985. V. 130. № 1. P. 87.
9. *Belashchenko D.K.* // Inorgan. Materials. 2012. V. 48. № 1. P. 79.
10. *Belashchenko D.K.* // High Temper. 2012. V. 50. № 3. P. 331.
11. *Metya A.K., Hens A., Singh J.K.* // Fluid Phase Equilibria. 2012. V. 313. P. 16.
12. *Raty J.Y., Schwegler E.R., Boney S.A.* Electronic and Structural Transitions in Dense Liquid Sodium // UCRL-TR-233403, 2007.
13. *Koči L., Ahuja R., Vitos L., Pinsook U.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. 132101.
14. *Kresse G.J.* // J. Non-Crystalline Solids. 1995. V. 192–193. P. 222.
15. *Silvestrelli P.L., Alavi A., Parrinello M.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1997. V. 55. № 23. P. 15515.
16. *Senda Y., Shimojo F., Hoshino K.* // J. Phys. Soc. Japan. 1998. V. 67. P. 2753.
17. *Левашов В.П., Минаков Д.В., Фокин Л.Р.* // Вестн. ОИВТ РАН. 2018. Т. 1. № 1. С. 47.
18. *Schommers W.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3599.
19. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ: Научное издание. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
20. *Waseda Y.* The Structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.
21. *Gregoryanz E., Degtyareva O., Somayazulu M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. 185502.
22. *Zha C.-S., Boehler R.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 3199.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. (М.: ГИТТЛ, 1951)
24. Данные на сайте: www.webelements.com
25. *Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э.* Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 264 с.
26. *Баканова А.А., Дудолодов И.П., Трунин Р.Ф.* // ФТТ. 1965. Т. 7. С. 1615.
27. LASL Shock Hugoniot Data. Ed. Marsh S.P. Berkeley: Univ. California Press, 1980.
28. *Hanfland M., Loa I., Syassen K.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 184109.
29. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика сплошных сред. М.: Гостехтеориздат, 1954. 796 с.
30. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 633.
31. *Fink J.K., Leibowitz L.* Thermodynamic and Transport Properties of Sodium Liquid and Vapor // Argonne Nat. Lab. ANL-RE-95/2, 1995.
32. *Meyer R.E., Nachtrieb N.H.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1851.
33. *Белащенко Д.К.* // ТВТ. 2017. Т. 55. № 1. С. 51.
34. *Ohse R.W.* Handbook of Thermodynamics and Transport Properties of Alkali Metals. 1st ed., Blackwell, Oxford, 1985.
35. *Grover R., Keeler R.N., Rogers F.J., Kennedy G.C.* // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 2091.
36. *Guillaume Ch.L., Gregoryanz E., Degtyareva O. et al.* // Nature Phys. 2011. V. 7. P. 211.
37. *Boehler R., Zha C.-S.* // Physica B+C. 1986. V. 139. P. 233.
38. *McBride E.E.* On Structural Studies of High-Density Potassium and Sodium. Thesis. Univ. of Edinburg. 2013.
39. *Bundy F.P.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. № 2. P. 274.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+543.544

СТРУКТУРА И ПОЛИМОРФИЗМ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА

© 2021 г. И. Н. Карасева^а, М. О. Карасев^а, С. В. Курбатова^{а,*}

^а Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

*e-mail: curbatsv@gmail.com

Поступила в редакцию 05.03.2020 г.

После доработки 05.03.2020 г.

Принята к публикации 24.04.2020 г.

Проведен кристаллохимический анализ структур некоторых производных имидазола, способных к полиморфным превращениям. С помощью характеристик молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле проанализированы невалентные внутри- и межмолекулярные взаимодействия в структурах кристаллов конформационных полиморфов имидазола.

Ключевые слова: азотсодержащие гетероциклы, полиэдры Вороного–Дирихле, межмолекулярные взаимодействия, кристаллохимический анализ

DOI: 10.31857/S0044453721010118

Развитие представлений о взаимосвязи структура–свойство в течение многих лет идет как минимум в двух направлениях [1, 2]. Одно из них связано с использованием молекулярно-статистических расчетов и молекулярного моделирования, значительно усовершенствованных благодаря расширившимся возможностям вычислительной техники и баз данных о строении и свойствах веществ в различных агрегатных состояниях. Другое направление определяется существенными достижениями в экспериментальном изучении структуры веществ и взаимодействиях в конденсированных системах. При этом теоретические исследования межмолекулярных взаимодействий идут как по пути развития строгих теорий, базирующихся на использовании потенциалов межмолекулярного взаимодействия, решении уравнений для функций распределения, так и по пути использования более простых моделей, основанных на применении некоторых упрощенных представлений о структуре и полумпирических методах расчета [3–5].

В конечном итоге основой разнообразных подходов и методов решения проблемы установления количественных соотношений между строением и свойствами веществ оказывается применение многопараметрических уравнений, включающих определенное множество дескрипторов, характеризующих межмолекулярные взаимодействия в описываемой системе и структуру молекул компонентов системы [6]. Однако, формирование единой системы таких дескрипторов для описания взаимосвязи между структурой и свойствами соединений вне зависимости от агрегат-

ного состояния компонентов системы наталкиваются на сложности, обусловленные особенностями каждой из таких систем, особенно конденсированных [7]. В случае растворов это необходимость учета межмолекулярных взаимодействий растворителя и растворенного вещества, способствующих протеканию ассоциативных, диссоциативных и других процессов. В случае твердых веществ – это возможность существования различных кристаллических форм, модификаций и т.п. В то же время история знает немало примеров общих подходов к описанию разнородных систем, например, различных конденсированных состояний (в качестве примера приведем лишь способ моделирования жидкостей как системы твердых сфер, или теория масштабной частицы, примененная Пьеротти к растворам, кинетическая теория жидкости, разработанная Я.И. Френкелем и рассматривающая жидкость как динамическую систему частиц, напоминающую отчасти кристаллическое состояние, и другие [8, 9]). Значительный интерес представляет моделирование сорбционных процессов (например, в рамках проблемы “строение–хроматографическое удержание”), при описании которых необходимо учитывать взаимодействия как на поверхности раздела фаз, так и в объеме фаз, особенно при адсорбции из растворов (например, в жидкостной хроматографии) [2]. Весьма острой эта проблема становится при изучении биологически активных соединений, для которых актуальными оказыва-

ются также взаимодействия, обуславливающие биодоступность и определяющие собственно фармакологический эффект [10].

Существенно возросло число публикаций, характеризующих влияние полиморфизма биологически активных веществ на их фармакологическое действие. Высказываются предположения о том, что полиморфизм лекарственных веществ может быть причиной фармацевтической и, как следствие, фармакокинетической и терапевтической неэквивалентности препаратов в твердой лекарственной форме, поскольку различия в растворимости полиморфных модификаций могут привести к различиям в кинетике их растворения *in vivo* и, как следствие, различиям в биодоступности лекарственных средств [11]. При этом некоторые авторы задают вопрос – чем обусловлен наблюдаемый фармакокинетический эффект конформационных полиморфных модификаций таких лекарственных средств – разницей в растворимости и скорости растворения отдельных модификаций, либо отчасти и сохранением конформационного различия этих соединений в водном растворе [12]. В целом конформационные полиморфы многие авторы рассматривают как перспективные объекты исследования взаимосвязи “структура–свойство”, предполагая, что понимание взаимосвязи кристаллической структуры, био- и фармацевтических свойств может позволить оптимизировать технологический процесс получения и состав лекарственной формы с заданными свойствами, обеспечивающими оптимальную биодоступность действующего вещества [13, 14].

Интересными объектами для установления подобной взаимосвязи являются азотистые ароматические гетероциклы, имеющие широкое практическое применение в самых разнообразных областях науки и техники [15]. Азолы, как известно, составляют значительную долю фармакологически активных соединений. Присутствие в молекулах азотистых гетероциклов одного или нескольких гетероатомов, наличие конденсированных или моноароматических систем и разнообразных функциональных групп способствует возможности реализации данными соединениями широкого диапазона межмолекулярных взаимодействий, определяемых не только их строением и химической природой, но и агрегатным состоянием, что делает их перспективными моделями при решении указанной проблемы [16]. Исследованию разнообразных свойств азотистых ароматических гетероциклов посвящен ряд публикаций и монографий, содержащих характеристики различных производных индола,

имидазола, триазолов и их производных в индивидуальном состоянии или в растворе [16–20].

Целью нашей работы явился кристаллохимический анализ структур некоторых производных имидазола и их полиморфных модификаций. Для выявления особенностей этих соединений нами использован метод кристаллохимического анализа невалентных взаимодействий в структурах кристаллов, базирующийся на применении характеристик молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД), развиваемый проф. В.Н. Сережкиным и его школой. Важнейшие принципы и основные понятия метода молекулярных ПВД достаточно подробно изложены в соответствующих публикациях [21, 22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования явились имидазолы состава $C_aH_bN_c$ (a, b, c – стехиометрические индексы), выбранные из базы данных [23] и удовлетворяющие следующим требованиям: существует не менее двух полиморфных модификаций вещества; для них определены координаты всех атомов, включая атомы водорода; статистическое размещение каких-либо атомов отсутствует. Названия соответствующих соединений представлены в табл. 1. Там же приведены следующие характеристики полиэдров Вороного–Дирихле: k – общее число межмолекулярных или межатомных контактов; d_{\min}, d_{\max} – минимальное и максимальное расстояния между атомами соприкасающихся молекул соответственно (Å); S – площадь грани ПВД (Å²); V – объем пирамиды, основанием которой служит грань ПВД, а высотой – перпендикуляр, опущенный к этой грани из ядра атома (Å³).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для соединений, брутто-формулы которых можно представить в виде $C_aH_bN_c$, теоретически возможны шесть типов взаимодействий – гомоатомные (C/C, H/H, N/N) и гетероатомные (C/H, C/N, N/H). При этом однозначно разделить валентные и невалентные, а также внутри- и межмолекулярные взаимодействия удается с использованием понятия ранга граней. Под рангом грани понимают минимальное число связей, соединяющих два атома, ПВД которых обладают общей гранью [24]. При этом все грани с рангом 0 интерпретируют как межмолекулярные невалентные взаимодействия, с рангом 1 – как химические связи, а с рангом больше 1 – как внутримолекулярные невалентные контакты.

Таблица 1. Характеристики внутримолекулярных невалентных взаимодействий

№	Вещество	RefCode	Внутримолекулярные контакты с $PG \geq 2$					Межмолекулярные взаимодействия				
			μ	$d_{\min}, \text{Å}$	$d_{\max}, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$	$V, \text{Å}^3$	k	$d_{\min}, \text{Å}$	$d_{\max}, \text{Å}$	$S, \text{Å}^2$	$V, \text{Å}^3$
I	Имидазол	IMAZOL06	20	2.126	2.743	14.0	5.7	108	1.808	3.923	118.7	56.7
II		IMAZOL14	20	2.006	2.463	18.1	6.9	104	1.981	4.127	117.3	58.2
III		IMAZOL25	20	1.984	2.433	14.9	5.6	99	2.041	3.737	111.4	53.7
IV	4-Фенилимидазол	NENJOF	66	1.982	2.952	62.3	24.9	192	1.923	5.207	230.1	122.3
V		NENJOF03	76	1.972	3.087	60.7	24.6	184	2.001	4.497	228.5	118.6
VI	4,5-Дифенилимидазол	OCUSUA	118	1.957	4.427	118.1	49.2	264	1.988	4.635	319.5	170.1
VII		OCUSUA03	131	1.965	5.012	110.6	45.9	277	1.987	4.969	309.5	162.1
VIII	2,4,5-Трифенил-имидазол	NORDII	154	1.947	3.087	157.6	63.4	376	2.371	4.707	401.5	213.6
IX		NORDII01	176	1.983	3.827	144.1	59.1	390	2.01	4.841	415.2	220.1
X	N,N'-Дициклогексил-2,4,5-триметил-имидазол-1-карбосамидин	BORVAG	432	1.599	4.346	462.5	176.1	302	2.283	4.651	435.1	211.9
XI		BORVAG01	430	1.599	4.166	441.8	167.0	304	2.174	4.079	430.0	207.2

Обозначения: RefCode – буквенный код под которым кристаллоструктурные и библиографические данные о веществе зафиксированы в базе данных Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2020); k – общее число межмолекулярных контактов; μ – общее число внутримолекулярных контактов; $d_{\min}, \text{Å}, d_{\max}, \text{Å}$ – характеризует кратчайшее и самое длинное расстояние между атомами ПВД которых имеют общую грань; $S, \text{Å}^2$ – площадь грани ПВД; $V, \text{Å}^3$ – объем пирамиды, основанием которой служит грань ПВД, а высотой – перпендикуляр, опущенный к этой грани из ядра атома.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что полиморфные модификации одного и того же вещества различаются в первую очередь количеством невалентных внутримолекулярных контактов. При этом для полиморфов имидазола величина k (общее число контактов) принимает одинаковые значения для всех трех модификаций, что, по-видимому, связано с относительной простотой строения молекулы в отсутствие заместителей, и, таким образом, ограниченной возможностью реализации большого числа внутримолекулярных взаимодействий.

В то же время некоторые параметры полиморфов имидазола оказываются различными, например, общая площадь граней ПВД атомов, характеризующая внутримолекулярные невалентные взаимодействия, для полиморфа II примерно на 4Å^2 больше, чем для полиморфа I. Усложнение молекулы путем введения одного, двух или трех заместителей в имидазольное ядро приводит к закономерному росту числа внутримолекулярных невалентных взаимодействий, что, в первую очередь, обусловлено увеличением числа возможных конформаций, которые могут быть реализованы за счет вращения заместителей по σ -связям. Так, число внутримолекулярных невалентных контак-

тов для незамещенного имидазола равно 20, в то время как для одного из полиморфов 2,4,5-трифенилимидазола обсуждаемый параметр равен 176, а для полиморфов N,N'-дициклогексил-2,4,5-триметилимидазол-1-карбосамидина эта величина возрастает примерно втрое. Аналогичные изменения наблюдаются и для величин S и V , также характеризующих внутримолекулярные невалентные взаимодействия.

В табл. 2 представлены значения парциальных вкладов межмолекулярных и внутримолекулярных невалентных контактов в кристаллах полиморфов имидазола и его производных. Парциальный вклад представляет собой отношение сумм площадей граней, отвечающих взаимодействиям A/Z , к суммарной площади граней, соответствующих внутримолекулярным ($\Delta\#$) и межмолекулярным (Δ) взаимодействиям. Из таблицы следует, что для полиморфов I–III незамещенного имидазола основной вклад в невалентные внутримолекулярные взаимодействия вносят контакты N/H, соответствующие слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям. Причем на их долю приходится более 60% всех подобных взаимодействий. На втором месте по значимости располагаются контакты N/H, составляющие примерно

Таблица 2. Парциальные вклады межмолекулярных (Δ) и внутримолекулярных ($\Delta^\#$) невалентных контактов в кристаллах полимеров I–XI в зависимости от природы соседних атомов A/Z

№	Природа соседних атомов A/Z											
	C/C		N/N		H/H		C/H		C/N		N/H	
	Δ	$\Delta^\#$	Δ	$\Delta^\#$	Δ	$\Delta^\#$	Δ	$\Delta^\#$	Δ	$\Delta^\#$	Δ	$\Delta^\#$
I	0.6	3.8	0.6	–	50.2	61.2	21.2	2.2	1.6	0.3	25.2	32.6
II	0.5	3.1	0.5	–	50.5	63.7	20.0	2.7	0.9	0.4	27.1	30.1
III	–	4.5	–	–	44.6	63.2	22.4	2.8	–	–	32.8	29.5
IV	0.6	1.6	0.6	–	51.3	70.0	34.0	16.1	1.7	0.5	11.8	11.8
V	0.3	0.9	0.3	–	48.0	71.2	35.7	16.1	–	1.9	15.7	9.9
VI	0.6	1.4	0.6	–	53.6	53.1	36.0	36.8	0.5	0.4	9.4	8.4
VII	1.5	1.2	1.5	–	54.2	57.1	34.2	34.4	1.3	0.8	8.9	6.5
VIII	2.0	1.3	2.0	–	53.3	59.3	38.5	26.3	2.9	0.8	2.8	12.3
IX	3.1	2.0	3.1	–	53.3	62.9	36.8	27.7	1.3	0.9	5.5	6.6
X	0.3	1.1	–	–	89.7	67.2	3.3	18.4	0.4	0.3	6.3	13.0
XI	0.6	1.2	0.3	–	88.0	68.1	3.4	18.4	0.3	0.3	7.5	12.1

Примечание. Значения Δ округлены с точностью до одной десятой. Прочерки означают отсутствие соответствующего типа невалентных взаимодействий в структуре кристаллов.

30% от общего числа внутримолекулярных невалентных взаимодействий.

Поскольку в обсуждаемых молекулах условно можно выделить атомы азота двух типов – протонированные и непротонированные – первые будем называть атомами азота пиррольного, а вторые – пиридинового типа. Заметим, что из двух атомов азота молекулы имидазола основное участие во внутримолекулярных взаимодействиях принимает азот пиридинового типа, что связано с отсутствием экранирования его неподеленной электронной пары атомом водорода, как в случае с атомом азота пиррольного типа.

На рис. 1 представлены ПВД обсуждаемых атомов азота в структуре полиморфа I, из которого следует, что во внутримолекулярных невалентных взаимодействиях N/H принимают участие атомы водорода, находящиеся в положениях 2 и 5 в случае пиррольного атома азота, и в положениях 2 и 4 в случае пиридинового атома азота. При этом граням N/H ПВД отвечает ранг, равный 2.

На долю внутримолекулярных невалентных взаимодействий с участием атомов углерода (C/C, C/N и C/H) в сумме приходится менее 10%, при этом у полиморфа III внутримолекулярные невалентные взаимодействия C/N вообще не реализуются.

Общей особенностью полиморфов имидазола является отсутствие внутримолекулярных контактов типа N/N, что, вероятно, связано с плоским строением молекулы имидазола, в которой атомы азота относительно удалены друг от друга, в результате чего огранка их ПВД реализуется без участия общих граней.

Введение в молекулу имидазола фенильных радикалов приводит к количественным изменениям в невалентных внутримолекулярных взаимодействиях. Несмотря на возможность сопряжения между ароматическими фенильным радикалом и имидазольным кольцом, молекулы фенилимидазолов в кристаллическом поле не являются плоскими. Фенильные радикалы повернуты друг относительно друга, а также относительно имидазольного кольца, что благоприятно сказывается на реализации C/H-взаимодействий. Значения соответствующих углов Θ между фенильным радикалом и имидазольным кольцом в исследованных структурах приведены в табл. 3, из которой следует, что полиморфы 4-фенилимидазола с точки зрения конформации различаются значениями углов между двумя ароматическими фрагментами молекулы. Таким образом, среди полиморфов рассматриваемых фенилимидазолов вполне выраженным оказывается конформационный полиморфизм, обусловленный свобод-

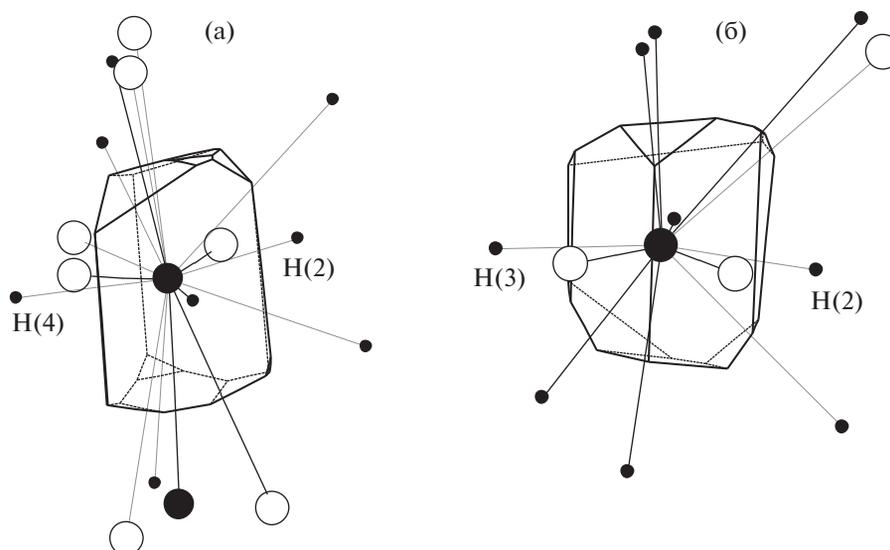


Рис. 1. ПВД атомов азота пиррольного типа $N(1)C_2H/C_5NH_7$ (а) и пиридинового типа $N(2)C_2/CH_9$ (б) в структуре полиморфа I (белыми кружками обозначены атомы С, большими черными кружками – атомы N, маленькими черными – атомы H).

ным вращением фенильных групп относительно имидазольного фрагмента по σ -связям С–С.

В соответствии с полученными данными (табл. 1) число граней молекулярных ПВД лежит в диапазоне значений от 99 до 390. В отличие от внутримолекулярных невалентных взаимодействий для трех полиморфов незамещенного имидазола число контактов в случае межмолекулярных взаимодействий для этих полиморфов становится различным. При этом наибольший вклад в межмолекулярные взаимодействия вносят контакты Н/Н, величина которых колеблется от 44.6% для полиморфа III, до 89.7% для полиморфа X.

Практически для всех структур характерны невалентные взаимодействия с участием атомов водорода Н/Н, С/Н и N/H, в сумме на них приходится от 94.6 до 99.8% величины S . Этот факт, по-видимому, отражает специфику рассматриваемых структур, для которых атомы водорода, составляющие от 41 до 58% общего числа атомов, располагаются на поверхности молекул.

Вклад Н/Н-взаимодействий в огранку молекулярных ПВД при переходе от незамещенных имидазолов к их фенилпроизводным практически не меняется, оставаясь на уровне 50–55%. В то же время вклад контактов Н/Н в межмолекулярные взаимодействия в случае полиморфов N,N'-дициклогексил-2,4,5-триметилимидазол-1-карбоксамида достигают практически 90%, что, прежде всего, связано с числом атомов водорода в молекуле (32 атома). Еще одна причина столь высокого значения $\Delta_{H/H}$ заключается в том, что 31 атом Н связан с sp^3 -гибридными атомами углерода, входящими в состав трех метильных групп и

двух циклогексильных фрагментов, в результате чего подавляющее большинство атомов, теоретически способных участвовать в образовании межмолекулярных контактов, практически полностью экранировано атомами водорода. Например, для полиморфа XI количество реализующихся межмолекулярных С/Н-взаимодействий равно 19. Однако, из этих 19 контактов только 5 приходится на контакт типа $H \cdots C^{sp^3}$. Остальные 14 С/Н-контактов отвечают межмолекулярным взаимодействиям, реализующимся за счет участия атомов

Таблица 3. Значения углов между фенильным радикалом и имидазольным кольцом в структурах фенилимидазолов

Полиморф	Название	Θ , град	
IV	4-Фенилимидазол	20.0	
		21.9	
V		39.6	
VI	4,5-Дифенилимидазол	29.8	
		42.8	
VII		39.8	41.8
		33.9	35.5
VIII	2,4,5-Трифенилимидазол	24.7	
		39.0	
		21.4	
IX		20.2	33.2
		33.7	18.9
		47.3	43.7

Таблица 4. Параметры водородных связей N—H...N в структурах полиморфов I—XI

Полиморф	$d(\text{N—H})$, Å	$\Omega(\text{N—H})$, %	$d(\text{N...H})$, Å	$\Omega(\text{N...H})$, %	$d(\text{N...N})$, Å	Угол N—H...N, °	Размерность
I	1.045	33.6	1.808	22.4	2.849	173.3	1D
II	0.880	35.7	1.981	21.1	2.853	170.3	1D
III	0.860	35.7	2.041	20.0	2.854	157.3	1D
IV	0.899	35.2	1.923	21.5	2.814	170.8	1D
	0.897	35.5	1.954	21.7	2.851	178.8	
V	0.851	36.2	2.001	21.8	2.846	171.4	1D
VI	0.893	35.1	1.988	19.7	2.875	172.1	1D
VII	0.867	36.3	2.042	20.1	2.886	164.2	1D
	0.864	35.8	1.987	20.3	2.850	178.7	1D
VIII	—	—	—	—	—	—	—
IX	0.881	36.2	2.045	17.9	2.879	157.9	1D
X	0.881	33.9	2.283	17.8	3.102	154.7	0D
	0.880	34.1	2.341	17.1	3.114	146.8	
XI	0.880	33.9	2.174	18.1	2.981	152.4	0D

Обозначения: $d(\text{A—X})$ — межъядерное расстояние (Å); $\Omega(\text{N—H})$, — величина телесного угла, отвечающего соответствующим граням в молекулярных ПВД (%); 1 D — цепочки; 0 D — островные группировки.

водорода и sp^2 -гибридных атомов углерода имидазольного цикла.

Вторым существенным вкладом в межмолекулярные взаимодействия незамещенных имидазолов является вклад N/H, включающий две составляющие — водородные связи средней силы N—H...N и слабые водородные связи C—H...N. В еще меньшей степени реализуются межмолекулярные контакты C/H, представленные двумя вкладами — C—H...C и N—H...C. У полиморфов имидазола вклады C/C, N/N и C/N крайне малы и, как правило не превышают 1%. В случае полиморфа III межмолекулярные контакты типа C/C, N/N и C/N вообще не реализуются.

Отметим, что полиморфы I—III различаются взаимной упаковкой молекул. Так, углы между плоскостями молекул имидазола у полиморфов I и II равны 60.1 и 60.6° соответственно, в то время как для полиморфа III эта величина равна 73.4°. Изменение угла между плоскостями молекул имидазола обуславливает качественное и количественное изменение характера межмолекулярных взаимодействий, в частности, его возрастание приводит к исчезновению межмолекулярных контактов N/N у полиморфа III.

Введение в молекулу имидазола фенильных радикалов приводит к росту вклада $\Delta_{\text{C/H}}$ примерно с 20% для незамещенного имидазола до 37–39% для 2,4,5-трифенилимидазола. В то же время значимость контактов $\Delta_{\text{N/H}}$ для фенилимидазолов

уменьшается с ростом числа фенильных радикалов. Вклад $\Delta_{\text{N/H}}$, как было указано выше, включает водородные связи двух типов: N—H...N и C—H...N.

Водородная связь N—H...N характеризуется большей энергией по сравнению с энергией связи C—H...N. В табл. 4 приведены параметры водородных связей N—H...N в структурах полиморфов I—XI, из которой следует, что наиболее чувствительным параметром к полиморфным превращениям является угол N—H...N. Для имидазола и фенилимидазолов величина угла N—H...N лежит в диапазоне 157.3–178.8°.

В случае полиморфов X и XI углы N—H...N принимают значения в диапазоне 146.8–154.7°. Такое различие по сравнению с полиморфами I—VII и IX связано с разной природой атомов, участвующих в образовании водородных связей. У полиморфов I—VII и IX в образовании водородных связей принимают участие атомы азота гетероциклической системы и атомы водорода, связанные с одним из атомов N имидазольной системы. В то же время полиморф VIII вообще не образует водородных связей, а у полиморфов X и XI водородные связи образуются за счет атомов N гетероцикла и атомов H, принадлежащих аминок группам. Согласно классификации Штайнера [25] водородные связи в обсуждаемых структурах относятся к средним по силе.

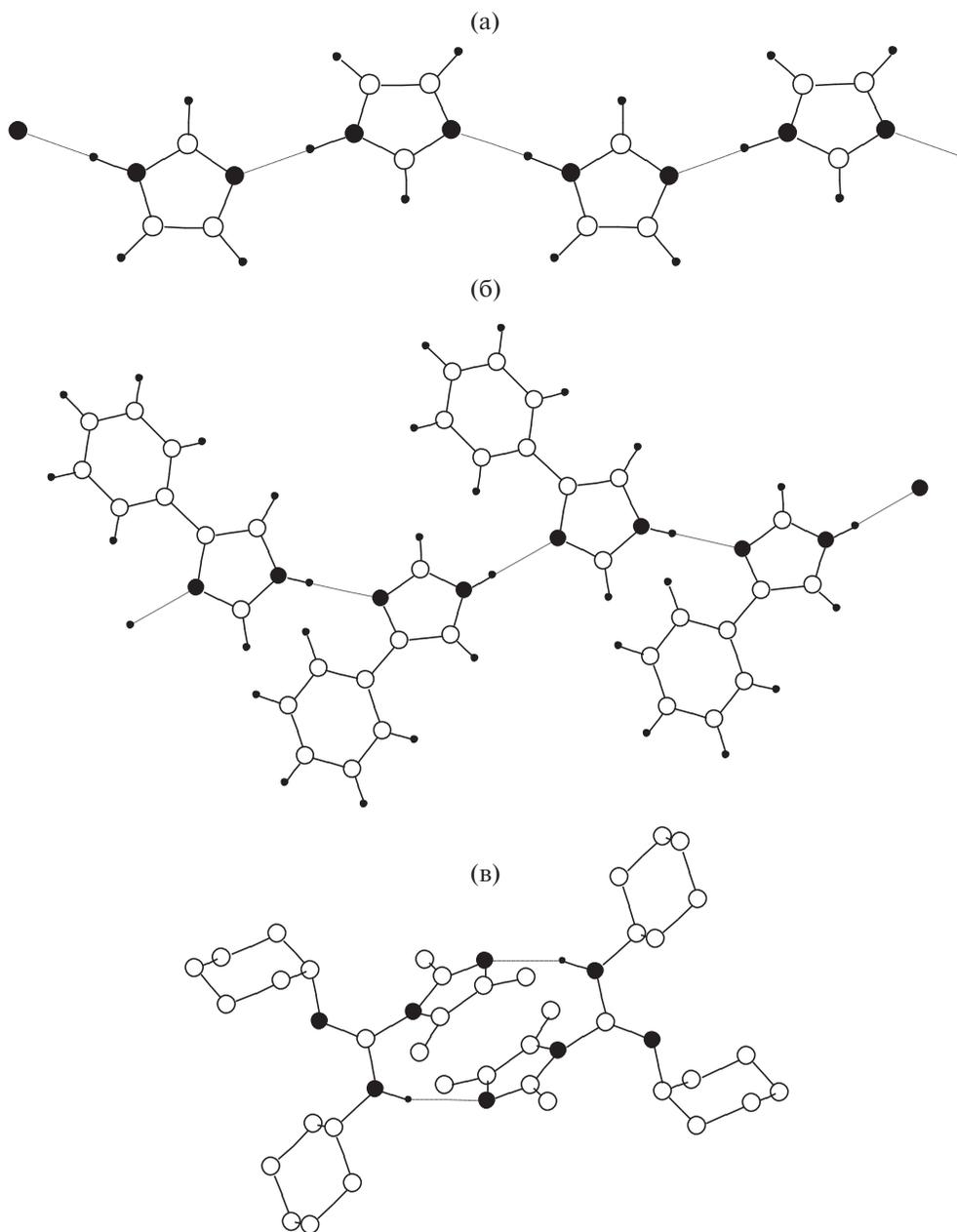


Рис. 2. Водородные связи в полиморфах I (а), V (б) и X (в). Белыми кружками обозначены атомы С, большими черными кружками – атомы N, а маленькими черными – атомы H.

Полиморфы I–VII и IX за счет водородных связей образуют бесконечные цепи, что иллюстрируют представленные на рис. 2 примеры.

На рис. 3 изображены соответствующие структуры полиморфов VIII и IX, которые отличаются способом упаковки молекул 2,4,5-трифенилимидазолов. В ромбическом полиморфе VIII молекулы упаковываются в виде стопок, керном которых является имидазольное ядро. Структура образована за счет стэкинг-взаимодействий между четырьмя ароматическими системами. При этом имидазольные фрагменты располагаются друг над другом с небольшим смещением, а фениль-

ные радикалы обрамляют образующиеся имидазольные столбики. Благодаря такому способу упаковки водородные связи не реализуются вовсе. В случае моноклинного полиморфа IX наблюдается паркетный способ упаковки молекул, благодаря которому имидазольные ядра располагаются под углом 74° по отношению друг к другу. Такое расположение молекул благоприятно складывается на образовании водородных связей.

Таким образом, из полученных кристаллоструктурных данных для производных имидазола следует, что каждый полиморф характеризуется определенным сочетанием типов межмолекулярных нева-

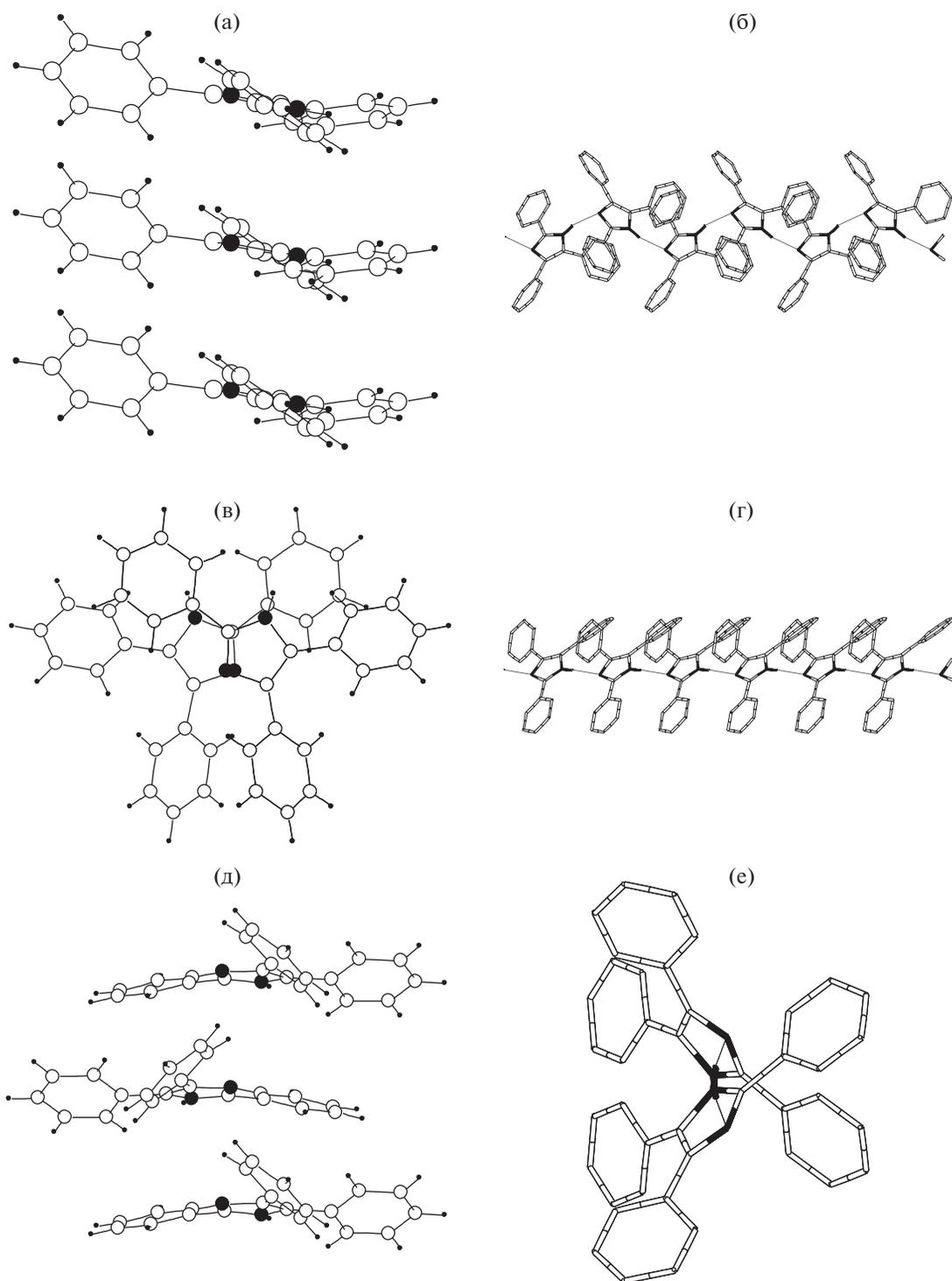


Рис. 3. Структуры полиморфов VIII (а, в, д) и IX (б, г, е); а, б – проекция на плоскость (100), в, г – проекция на плоскость (010), д, е – на плоскость (001). Для упрощения атомы водорода на рис. б, г, е не показаны.

лентных контактов. Будут ли изменяться подобные контакты при взаимодействии с растворителем? Оптимизм в возможности получения ответа на этот вопрос вселяют результаты исследований, опубликованные многими авторами в качестве этапов решения проблемы установления связи между типом

кристаллической структуры вещества и характером взаимодействия с растворителем [11, 26, 27].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Katritzky A., Lobanov V., Karelson M.* // Chem. Soc. Rev. 1995. V. 24. № 4. P. 279.
2. *Kaliszan R.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3212.
3. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
4. *Буряк А.К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 788.
5. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
6. *Katritzsky A.R., Maran U., Labanov V.S., Karelson M.* // J. Chem. Inf. & Comput. Sci. 2000. V. 40. P. 1.
7. *Зоркий П.М.* // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV. № 2. С. 3.
8. *Белусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
9. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
10. *Радченко Е.В., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.* // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. № 2. С. 76.
11. *Банару А.М., Зоркий П.М., Ободовская А.Е.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 661.
12. *Gu C.H., Young V., Grant D.J.W.* // J. Pharm. Sci. 2001. V. 90. P. 1878.
13. *Price S.L.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 7. P. 2098.
14. *Rogalski M., Doman'ska U., Czorny D., Dyczko D.* // Chemical Physics. 2002. V. 285. P. 355.
15. *Aromi G., Darrios L.A., Roubeaou O., Gamez P.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 485.
16. *Polyakova Y., Jin L.M., Row K.H.* // J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol. 2006. V. 29. P. 533.
17. *Doman'ska U., Pobudkowska A. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. № 4. P. 1082.
18. *Li X., Du C., Zhao H.* // J. Chem. Thermodynamics. 2017. V. 104. P. 189.
19. *Ланин С.Н., Рычкова С.А., Виноградов А.Е. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 1. С. 110.
20. *Савченкова А.С., Курбатова С.В., Буряк А.К.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1450.
21. *Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б., Шевченко А.П., Пушкин Д.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1058.
22. *Серезжин В.Н., Пушкин Д.В., Серезжина Л.Б.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 597.
23. Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2020).
24. *Шевченко А.П., Серезжин В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817.
25. *Steiner T.* // Angew. Chem. 2002. V. 41. № 1. P. 48.
26. *Gu C.H., Young V., Grant D.J.W.* // J. Pharm. Sci. 2001. V. 90. P. 1878.
27. *Богданов Н.Ю., Горчаков К.А., Пучнин В.С. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 653.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 548.73 + 54-165.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕДОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОПОРИСТЫХ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© 2021 г. М. Н. Ефимов^{a,*}, А. А. Васильев^a, Д. Г. Муратов^a, Н. А. Жилиева^a,
Э. Л. Дзидзигури^b, Г. П. Карпачева^a

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

^b Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 16.04.2020 г.

Принята к публикации 24.04.2020 г.

Разработан метод синтеза металл-углеродных наноконкомпозитов, представляющих собой железосодержащие наночастицы, распределенные в высокопористом углеродном носителе на основе пиролизованного полиакрилонитрила. Показано, что формирование металлических наночастиц происходит *in situ* в процессе пиролиза полимера и формирования пористой углеродной матрицы. Исследованы особенности формирования железосодержащих частиц в зависимости как от температуры предварительной обработки (200, 500 и 800°C), так и от конечной температуры синтеза, которая варьировалась от 500 до 900°C. Показано изменение удельной площади поверхности углеродного носителя в зависимости от условий получения. Помимо образования наночастиц карбидов железа обнаружено формирование фаз α -Fe, γ -Fe и $KFeO_2$.

Ключевые слова: металл-углеродные наноконкомпозиты, химическая активация, ИК-излучение, полиакрилонитрил, аустенит

DOI: 10.31857/S0044453721010064

Пористые углеродные материалы привлекают внимание исследователей благодаря своим структурным и функциональным свойствам [1, 2]. Углеродные материалы известны своими механическими свойствами, стойкостью к агрессивным средам, биосовместимостью, низкой стоимостью. Помимо этого, многие их функциональные свойства определяются удельной площадью и химией поверхности. Пористые углеродные материалы способны адсорбировать и удерживать различные вещества, что делает их применение перспективным в самых разных областях науки и промышленности. Так, пористые углеродные материалы находят применение в качестве адсорбентов при фильтрации жидких и газовых сред, электродных материалов в суперконденсаторах, носителей гетерогенных катализаторов, в хранении водорода [3–8]. Для некоторых из этих применений. В некоторых случаях пористые углеродные материалы подвергают модификации металлическими наночастицами, нанося их на поверхность углеродного носителя. Например, использование наночастиц благородных металлов в составе металл-углеродных наноконкомпозитов обеспечивает эффективность таких материа-

лов в качестве катализаторов химических реакций [9]. Наночастицы таких металлов как железо, кобальт, никель или их сплавы способны придать пористым углеродным материалам магнитные свойства, что способно расширить спектр функциональных свойств материалов [10–12].

Среди предлагаемых исследователями путей синтеза пористых углеродных материалов, содержащих наночастицы металлов, основным является метод приготовления, включающий отдельную стадию нанесения металлических наночастиц на углеродный носитель [13–15]. Другим способом является одностадийный метод одновременного получения металлических наночастиц и углеродного носителя, где смесь углеродсодержащего прекурсора и соединений металлов подвергают термической обработке [16]. Такой подход имеет ряд преимуществ, к которым относятся технологичность и энергоэффективность (за счет исключения дополнительной стадии формирования носителя), большой выбор углеродсодержащих прекурсоров (широкий ряд синтетических и природных полимеров), возможность регулирования структуры и свойств за счет изменения условий синтеза. Недавно нами был предложен

новый метод синтеза металл-углеродных нанокомпозитов, особенностью которого является формирование *in situ* пористого углеродного носителя [17, 18]. В зависимости от условий и задач, увеличение удельной площади поверхности может обеспечить более равномерное распределение наночастиц металла на носителе, доступ реагентов к каталитическим центрам или совершенно новые свойства материала. В разработанном нами способе предлагается после предварительной термообработки при 200°C пропитать порошок водным раствором щелочи с последующим основным отжигом. Температура предварительной обработки может стать важным элементом регулирования конечных структурных характеристик и функциональных свойств синтезируемых металл-углеродных нанокомпозитов. Данная работа посвящена исследованию влияния температуры предварительной и основной обработки на структурные особенности и изменение фазового состава нанокомпозитов C/Fe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались: ПАН (C_3H_3N)_n ($M_n = 73.6 \times 10^3$, $M_w = 232.3 \times 10^3$), синтезированный по методике [19], диметилформамид C_2H_5NO , ацетилацетонат железа $Fe(C_5H_7O_2)_3$, гидроксид калия КОН. Полимер и ацетилацетонат железа растворяли в диметилформамиде (ДМФА). Содержание металлов в прекурсор составляло 15 мас. % относительно углерода, содержащегося в полимере. Было синтезировано три серии образцов, которые отличались температурами предобработки. Первая готовилась следующим образом. Совместный раствор полимера и ацетилацетоната железа в ДМФА сушили до образования сухой пленки при 80°C, после чего измельчали ее и подвергали предварительной термической обработке под действием инфракрасного (ИК) излучения при 200°C на воздухе в течение 20 мин, в результате чего происходит формирование циклической структуры ПАН с развитой системой полисопряжения (стадия стабилизации). Затем образец измельчали в ступке до порошкообразного состояния и пропитывали водным раствором гидроксида калия. Массовое соотношение порошка образца к КОН составляло 1:1. Полученную суспензию сушили до постоянного веса сначала в сушильном шкафу при 80°C, затем в вакуумном шкафу при 120°C. Основная стадия термообработки проводилась с использованием ИК-нагрева в диапазоне температур 500–900°C с шагом 100°C в инертной атмосфере. Время выдержки при заданной температуре составляло 2 мин. Полученный образец промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и сушили до постоянного веса в вакууме при 120°C.

Две другие серии получали аналогичным образом, но температура предобработки составляла 500 и 800°C, которой предшествовала стадия стабилизации при 200°C на воздухе в течение 20 мин. Щелочную обработку проводили после отжига при 500 и 800°C. Образцы маркировались как ИК-ПАН-Fe-x-y, где x – температура предобработки, y – температура основного отжига. Термическая обработка проводилась в печи ИК-отжига [20]. Скорость нагрева составляла 3000°C/ч.

Изучение фазового состава и структуры нанокомпозитов проводилось на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 при комнатной температуре на $CuK\alpha$ -излучении. Расчет распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам проводился по методике Селиванова–Смылова [21]. Количественный анализ проводился методом градуировочной кривой, который заключается в определении объемной доли фаз путем сравнения пиков отражений каждой из фаз друг с другом. Площадь поверхности определяли с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по адсорбции азота при –196°C на приборе Micromeritics ASAP 2020N.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанный метод одновременного формирования наночастиц металла, углеродного носителя и его активации позволяет сократить количество стадий приготовления металл-углеродных нанокомпозитов. Кроме этого использование для нагрева ИК-излучения позволяет сократить и продолжительность операций по пиролизу и карбонизации полимерного компонента прекурсора нанокомпозитов [20]. Известно, что при пиролизе полиакрилонитрила выделяются водород и монооксид углерода, которые способствуют восстановлению металла из солей. В случае присутствия щелочи химических превращений, идущих последовательно и параллельно больше [7].

Для исследования изменения фазового состава и структурных характеристик синтезированных металл-углеродных нанокомпозитов в зависимости от температуры предобработки и конечного отжига был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) образцов. На рис. 1 представлены дифрактограммы серий полученных нанокомпозитов.

По результатам РФА можно отметить, что на всех дифрактограммах присутствует фаза углерода в районе ~39°, но при низких температурах синтеза и неполной карбонизации полимера она представлена в виде аморфного гало. Из рис. 1а, 1б видно, что аморфное гало углеродной фазы превращается в пик графита при температуре синтеза выше 600°C, что свидетельствует о фор-

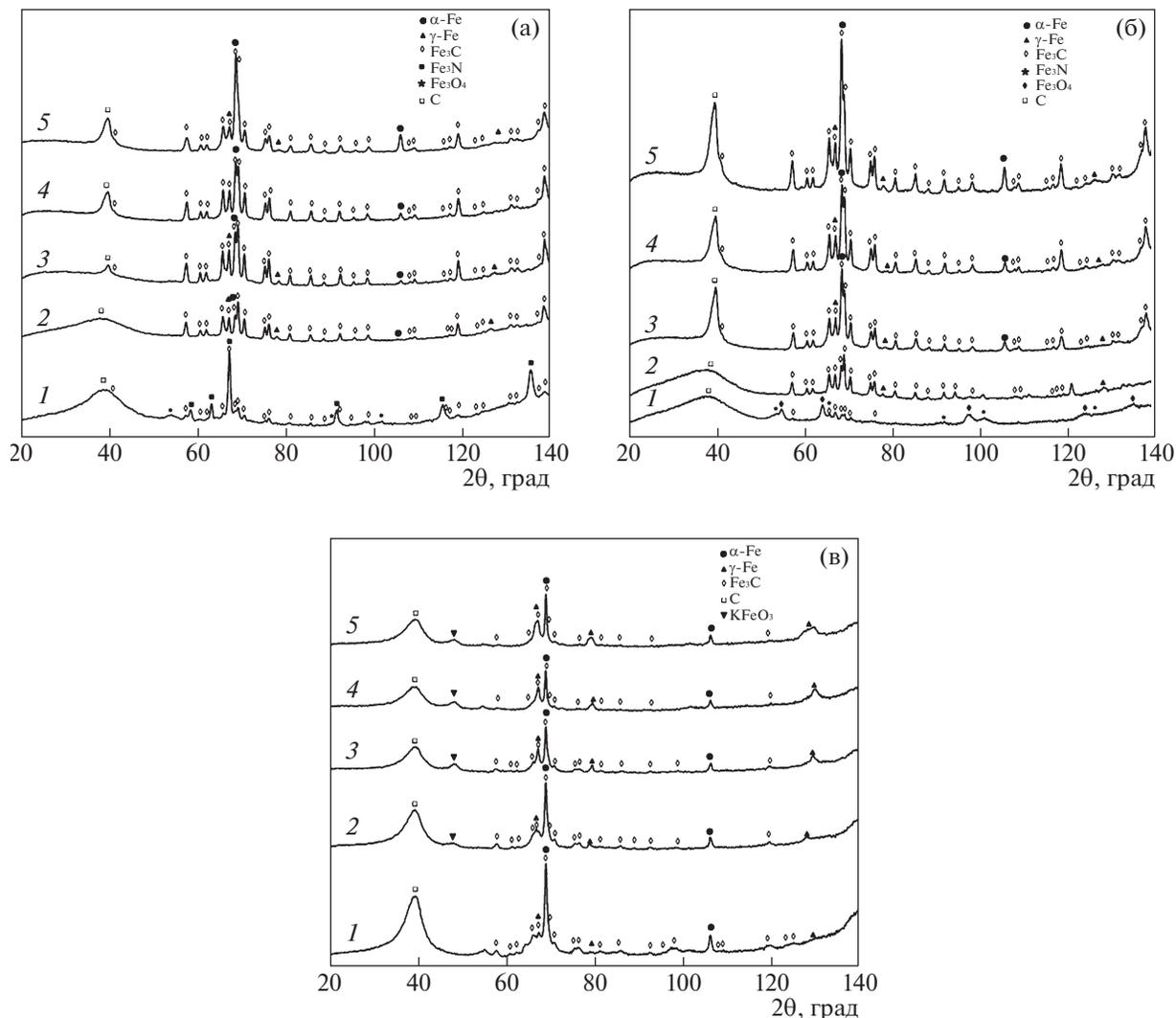


Рис. 1. Дифрактограммы образцов металл-углеродных наноконкомпозитов с температурой предобработки 200 (а), 500 (б) и 800°C (в) и различной температурой основной стадии синтеза: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900°C.

мировании графитоподобной структуры углеродного носителя. По сравнению с активацией чистого полимера [20] присутствие железа оказывает большое влияние на формирующийся углеродный носитель. Как и в случае с кобальтом [18], железо способно превращать аморфный углерод в графитовую фазу [22], которая меньше подвержена химической активации и сохраняет свою структуру при взаимодействии щелочи и ее продуктов разложения с пиролизуемым полимером. На рис. 1в представлены дифрактограммы для серии образцов, полученных при температуре предобработки 800°C, что и объясняет наличие графитового пика при $\sim 39^\circ$ во всем температурном интервале синтеза. Предварительная термическая обработка образцов при 800°C обеспечивает практически полную карбонизацию полимера и образование графитоподобной структуры, которую труднее разрушить с помощью химиче-

ской активации, происходящей в присутствии щелочи при основном отжиге.

Согласно РФА в образцах серии Fe-C-200-а, синтезированных при температурах 500, 700, 800 и 900°C, сформировались металлические фазы карбида железа Fe_3C , железа с объемно-центрированной кубической решеткой (α -Fe) и железа с гранецентрированной кубической решеткой (γ -Fe) (рис. 1а). В образце, полученном при 800°C, пики отражения фазы γ -Fe отсутствуют, либо интенсивность пиков очень мала, что ставит под сомнение присутствие данной фазы. Фазовый состав образца, синтезированного при 500°C данной серии, сильно отличается. Пики отражения соответствуют фазам Fe_3N , Fe_3O_4 , а также Fe_3C . Формирование нитрида железа возможно при невысоких температурах ввиду достаточно большого количества в полимере азота, содержание которого сильно снижается с ростом темпе-

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа, объемная доля определенных фаз и значения удельной площади поверхности полученных образцов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	Объемная доля фазы, %							
		C_a/C_g	α -Fe	γ -Fe	Fe ₃ C	Fe ₃ N	FeO	Fe ₃ O ₄	KFeO ₂
Fe-C-200-a-500	166	52.8/–	–	–	8.8	35.7	–	2.7	–
Fe-C-200-a-600	639	68.1/–	0.5	0.3	31.1	–	–	–	–
Fe-C-200-a-700	1506	–/10.8	18.0	8.5	62.7	–	–	–	–
Fe-C-200-a-800	1511	–/18.8	18.3	–	62.9	–	–	–	–
Fe-C-200-a-900	1406	–/12.7	70.8	2.2	14.3	–	–	–	–
Fe-C-500-a-500	67	80.3/–	–	–	3.4	–	13.9	2.4	–
Fe-C-500-a-600	515	69.8/–	–	2.5	27.7	–	–	–	–
Fe-C-500-a-700	1065	–/25.0	21.8	4.0	49.2	–	–	–	–
Fe-C-500-a-800	1300	–/19.9	24.5	1.7	53.9	–	–	–	–
Fe-C-500-a-900	1109	–/19.8	53.9	4.7	21.6	–	–	–	–
Fe-C-800-a-500	47	–/48.9	46.2	2.9	2.0	–	–	–	–
Fe-C-800-a-600	70	–/42.6	45.3	5.7	4.3	–	–	–	2.1
Fe-C-800-a-700	193	–/29.8	37.8	18.7	5.5	–	–	–	8.2
Fe-C-800-a-800	209	–/37.4	35.7	19.1	1.2	–	–	–	6.7
Fe-C-800-a-900	172	–/36.9	35.1	20.8	1.9	–	–	–	5.3

Обозначения: C_a и C_g – аморфная и графитоподобная фаза углерода соответственно.

ратуры термообработки. Поскольку восстановление магнетита в композитах происходит в диапазоне температур 400–500°C, азот и углерод могут растворяться в наночастицах фазы α -Fe с образованием фазы, которая на дифрактограмме идентифицируется как Fe₃N. С дальнейшим ростом температуры термообработки происходит удаление азота, а углерод растворяется в большем количестве с образованием фазы карбида железа.

Исходя из анализа полученных дифрактограмм, образцы серии Fe-C-500-a, синтезированные в диапазоне температур 700–900°C, характеризуются однотипным фазовым составом, а именно присутствием фаз Fe₃C, α -Fe и γ -Fe. На рентгенограмме образца, полученного при 600°C, присутствуют только фазы карбида и γ -Fe, а образец, полученный при 500°C, помимо карбидной фазы характеризуется присутствием оксидных фаз (FeO, Fe₃O₄).

Образцы серии Fe-C-800-a, полученные при температурах 800 и 900°C, характеризуются практически полным отсутствием карбидной фазы и формированием α -Fe и γ -Fe. При понижении температуры синтеза появляется и постепенно увеличивается доля фазы Fe₃C, а также уменьшается доля фазы γ -Fe. Следует отметить, что для образцов с температурой активации 600–900°C наблюдается фаза KFeO₄. Наличие этой фазы обусловлено тем, что в данных нанокompозитах на момент активации уже присутствуют наночастицы железа или карбида, с которыми щелочь

вступает в реакцию наряду с взаимодействием с углеродной матрицей. Тогда как в других сериях нанокompозитов на момент активации присутствует в основном магнетит, с которым взаимодействие может протекать только путем спекания, для чего температуры активации недостаточно. Поэтому КОН взаимодействует преимущественно с углеродной матрицей нанокompозитов.

В таблице 1 представлены результаты рентгенофазового анализа, объемные доли найденных фаз углерода и железосодержащих частиц и величины удельной площади поверхности ($S_{уд}$) полученных нанокompозитов согласно методу БЭТ. Из представленных результатов следует, что величина удельной площади поверхности нанокompозитов зависит как от температуры синтеза, так и температуры предварительной обработки перед активацией.

Следует отметить, что образцы всех серий с температурой синтеза выше 700°C обладают достаточно развитой поверхностью по сравнению с образцом, полученным без гидроксида калия, величина удельной площади поверхности которого составила 56 м²/г. Однако величина удельной площади поверхности этих образцов уступает площади поверхности углеродного материала на основе карбонизованного ПАН, полученного без металла [20].

На рис. 2 в качестве примера приведена микрoфотография ПЭМ образца Fe-C-800-a-800, на которой хорошо видна графитовая оболочка вокруг железосодержащей наночастицы. Толщина

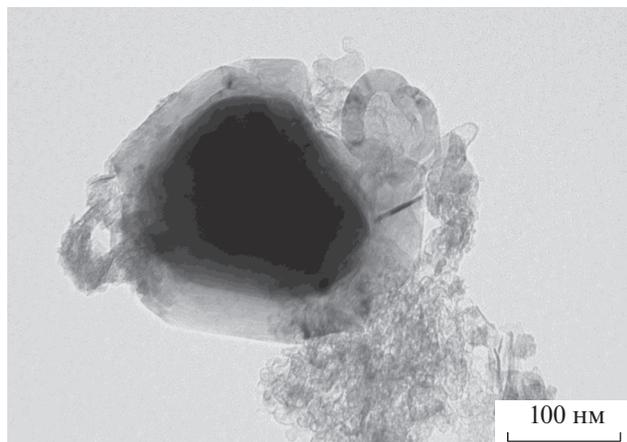


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ образца Fe-C-800-a-800.

подобных углеродных оболочек и степень графитизации тем выше, чем выше температура синтеза. Именно поэтому образцы серии Fe-C-800-a имеют наименьшую среди остальных образцов удельную площадь поверхности, так как графит менее подвержен окислению и активации, чем аморфный углерод.

При формировании пористого углеродного носителя образующиеся железосодержащие частицы при высоких температурах могут катализировать процесс графитизации с образованием вокруг себя упорядоченных углеродных оболочек [16, 23].

Максимальная удельная площадь поверхности образцов серии Fe-C-800-a составляет 209 м²/г. Значения площади удельной поверхности для двух других серий намного больше и достигают 1511 и 1300 м²/г для Fe-C-200-a и Fe-C-500-a соответственно. Такая разница объясняется тем, что при более низких температурах предварительной обработки карбонизация полимера еще не закончилась, и не сформировалась графитоподобная углеродная структура, вследствие чего взаимодействие углерода с калием и его соединениями протекает более интенсивно.

Таким образом, разработан эффективный метод формирования железосодержащих наночастиц и высокопористого углеродного носителя. Показано, что при одновременном формировании железосодержащих частиц, углеродного носителя и его активации возможно регулирование структурных характеристик полученных наноматериалов, их фазового состава и пористости путем изменения температуры предобработки и конечной температуры отжига.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН. Работы по синтезу и характеристизации исходного ПАН выполнены в рамках проекта Российского научного фонда (проект № 18-79-10260). Работа выполнена с использова-

нием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee J., Kim J., Hyeon T. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 2073.
2. Borchardt L., Zhu Q.-L., Casco M.E. et al. // *Mater. Today.* 2017. V. 20. P. 592.
3. Bi Z., Kong Q., Cao Y. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 16028.
4. Wang L., Hu X. // *Chem. Asian J.* 2018. V. 13. P. 1518.
5. Marrakchi F., Auta M., Khanday W.A. et al. // *Powder Technol.* 2017. V. 321. P. 428.
6. Fujiki J., Yogo K. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. P. 186.
7. Wang J., Kaskel S. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 23710.
8. Yang Y., Chiang K., Burke N. // *Catal. Today.* 2011. V. 178. P. 197.
9. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др. // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
10. Wu A., Yang X., Yang H. // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 513. P. 193.
11. El-Gendy A.A., Ibrahim E.M.M., Khavrus V.O. et al. // *Carbon N. Y.* 2009. V. 47. P. 2821.
12. Livani M.J., Ghorbani M., Mehdipour H. // *New Carbon Mater.* 2018. V. 33. P. 578.
13. Wang Q., Liu Y., Meng Q. et al. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2019. V. 290. P. 109672.
14. Fatehi M.H., Shayegan J., Zabihi M. et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 1754.
15. He Q., Dai J., Zhu L. et al. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 687. P. 326.
16. Муратов Д.Г., Васильев А.А., Ефимов М.Н. и др. // *Физика и химия обработки материалов.* 2018. № 6. С. 26.
17. Ефимов М.Н., Васильев А.А., Муратов Д.Г. и др. // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 9. С. 1559.
18. Efimov M.N., Mironova E.Y., Vasilev A.A. et al. // *Catal. Commun.* 2019. V. 128. P. 105717.
19. Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Васильев А.А. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2017. Т. 59. № 6. С. 548.
20. Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G. et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. P. 103514.
21. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. // *Кристаллография.* 1993. Т. 38. № 3. С. 174.
22. Marsh H., Crawford D., Taylor D.W. // *Carbon N. Y.* 1983. V. 21. P. 81.
23. Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2019. V. 730. P. 8.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.422

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И КИНЕТИКА
ОКИСЛЕНИЯ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© 2021 г. А. Ю. Оленин^{a,b,*}, А. С. Коротков^a, В. В. Ягов^a, Г. В. Лисичкин^b

^a Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского, 119991, Москва, Россия

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия
*e-mail: olan@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 23.03.2020 г.

Принята к публикации 24.04.2020 г.

Получены гидрозоли наночастиц серебра, химически модифицированных цистеином и цистеамином, и исследовано их окисление растворами, содержащими активные формы кислорода и хлора. Показано, что привитый слой модификатора не влияет на окисление металлического ядра гипохлоритом натрия, но обладает защитным эффектом в реакции с пероксидом водорода. Порядки реакции, как для исходного, так и для химически модифицированных наночастиц по гипохлориту натрия составляют 1, а по пероксиду водорода – 0. Химически модифицированные наночастицы склонны к формированию агрегатов.

Ключевые слова: наночастицы серебра, химическое модифицирование поверхности, цистеин, цистеамин, кинетика окисления, гипохлорит натрия, пероксид водорода

DOI: 10.31857/S0044453721010210

В последние 15–20 лет наблюдается интенсивный рост работ в области синтеза и использования гидрозолей серебра. Наночастицы серебра, как в виде гидрозолей, так и нанокомпозитов, нашли широкое применение в медицинской диагностике и терапии [1–6], в визуализации биологических объектов [7–9], а также в получении бактерицидных материалов [10–13]. Это обусловлено тем, что адсорбированные на поверхности наночастицы серебра молекулы вызывают эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. ГКР позволяет реализовать рекордные по своим характеристикам методики химического анализа [14]. При этом весьма существенно, что синтез гидрозолей серебра относительно прост и хорошо воспроизводим.

Фактором, сдерживающим применение серебряных частиц в биомедицине *in vivo*, является их токсичность [15–17]. Ее можно понизить путем инкапсуляции наночастиц в полимерную оболочку [18]. Однако это приводит к полному экранированию поверхности металла и ослаблению эффекта ГКР. Поэтому представляет интерес поиск низкомолекулярных химических модификаторов поверхности, которые бы, с одной стороны, стабилизировали наночастицы в гидрозоле, а с другой – защищали бы поверхность от окисления.

Необходимым условием выбора молекулы-модификатора является наличие в ней функциональных групп, имеющих высокое сродство к серебру. При этом модификатор должен быть растворим в воде, т.е. должен содержать ионогенные функциональные группы, (амины, карбоксилы и т.п.). Всем необходимым требованиям соответствуют два доступных относительно простых соединения: цистеамин и цистеин. Поэтому целью настоящей работы было получение гидрозолей наночастиц серебра, модифицированных цистеином и цистеамином, и исследование их окисления при контакте с растворами, содержащими активные формы кислорода и хлора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и используемые реагенты

В работе использовали следующие реагенты: нитрат серебра (Реахим 98%), бромид цетилтриметиламмония (Helicon Chemical Company, 99.5%), боргидрид натрия (Acros Organics, 99%), гидрохлорид L-цистеина (Reanal, ч.), гидрохлорид цистеина (Fluka, 98%), пероксид водорода (Химсервис, “ос.ч.”, 35%), гипохлорит натрия (ООО Аквахим, марка А). Реакции восстановления нитрата серебра, последующего химического модифицирования поверхности металлических

наночастиц проводили в ультразвуковой ванне ПСБ-2855-05м (рабочий объем 1.5 л, частота 35 кГц, акустическая мощность 100 Вт). Спектральные и кинетические исследования осуществляли с использованием спектрофотометра Jenway 6310 в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см, в диапазоне 320–1000 нм. Рабочие образцы готовили путем разбавления исходных коллоидов дистиллированной водой. Образцом сравнения во всех случаях служила дистиллированная вода. Гидродинамический размер наночастиц определяли с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern; Германия).

Получение исходных наночастиц серебра

Растворили 34 мг (0.2 ммоль) нитрата серебра и 87 мг (0.24 ммоль) бромиды цетилтриметиламмония в 4 мл дистиллированной воды, после чего полученную массу, содержащую золь бромида серебра, подвергали воздействию ультразвуковой обработке в течение 10 мин с использованием микродозатора по каплям объемом 10 мкл добавляли 1 мл свежеприготовленного раствора, содержащего 7.6 мг (0.2 ммоль) боргидрида натрия. При этом цвет системы изменялся от светлокремowego до коричневого. По окончании введения восстановителя полученный гидрозоль дополнительно выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 20 мин.

Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра

Непосредственно перед химическим модифицированием золь серебра готовили растворы, содержащие 0.1 ммоль (15.8 мг гидрохлорида L-цистеина, либо 11.4 мг гидрохлорида цистеина) в 1 мл дистиллированной воды.

Химическое модифицирование производили путем введения 0.2 мл раствора модификатора в 1.5 мл золь наночастиц серебра с последующим выдерживанием в ультразвуковом поле в течение 10 мин. При добавлении раствора цистеина видимых глазом изменений не наблюдалось, цистеина происходило изменение окраски коллоида от коричневой до темно-зеленой.

Исследование кинетики окисления наночастиц серебра

Рабочие растворы окислителей (гипохлорита натрия и пероксида водорода) готовили путем разбавления дистиллированной водой непосредственно перед проведением эксперимента.

В типовом исследовании кинетики окисления в кварцевую кювету $1 \times 1 \times 4$ см помещали 3 мл водного раствора окислителя, а затем одно-

ментно вводили 0.02 мл (в случае NaClO) или 0.03 мл (в случае H₂O₂) золь наночастиц серебра, полученную массу перемешивали и непрерывно с интервалом 0.01 от времени эксперимента фиксировали оптическую плотность. Отсчет времени начинали с момента введения золь наночастиц. Время задержки начала фиксирования оптической плотности 10 с. Каждый эксперимент при фиксированных концентрациях окислителя и золь наночастиц серебра повторяли минимум 3 раза до достижения воспроизводимости. По окончании записи кинетической кривой регистрировали спектр поглощения конечной реакционной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химическое модифицирование поверхности гидрозолей наночастиц серебра

Для синтеза наночастиц серебра был использован метод боргидридного восстановления нитрата серебра в присутствии бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАБ). Этой методике свойственны хорошая воспроизводимость, устойчивость золь наночастиц малого размера (до 10 нм) в области достаточно высоких (40 мМ в расчете на серебро) концентраций [19]. Главным фактором, обеспечивающим стабилизацию этих золь, является электростатический эффект. Катионы четвертичных солей аммония и анионы бромида формируют двойной электрический слой на поверхности наночастиц. Кроме того, вокруг металлических наночастиц происходит образование самоорганизованного двойного слоя ПАВ, придающего им гидрофильность. В области углеводородных радикалов ПАВ этого слоя может происходить солюбилизация неполярных соединений, например полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), что может быть положено в основу методик их концентрирования и дальнейшего люминесцентного определения [20]. Такие золи мы условно назовем химически немодифицированными, понимая, что “голой” поверхности наночастиц в конденсированной среде не может существовать.

Ковалентные взаимодействия поверхностных атомов металлических наночастиц, приводящие к снижению избытка энергии, лежат в основе альтернативного механизма их стабилизации. Необходимым условием для молекулы-модификатора является наличие в ней функциональных групп, имеющих высокое сродство к серебру, такой как тиольная (-SH), сульфидная (-S-), дисульфидная (-S-S-), амино (-NH₂), тиокарбок-си (-C(O)SH, -C(S)SH) и подобных им. Исходные объекты химического модифицирования представляют собой гидрозоли серебра. Поэтому растворимость соединений-модификаторов в во-

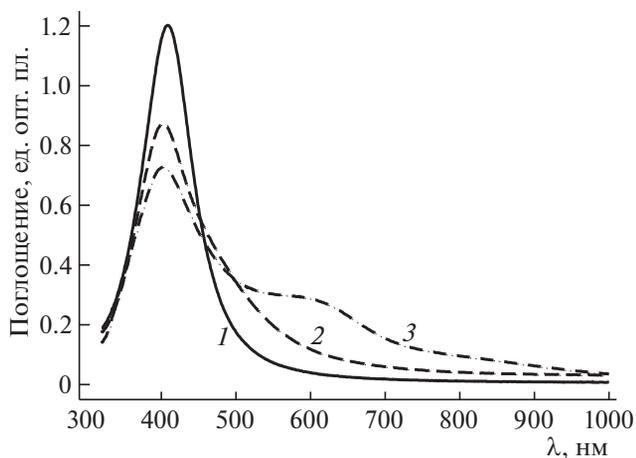


Рис. 1. Спектры поглощения исходного (1), химически модифицированного цистеином (2) и цистеамином (3) гидрозолей наночастиц серебра.

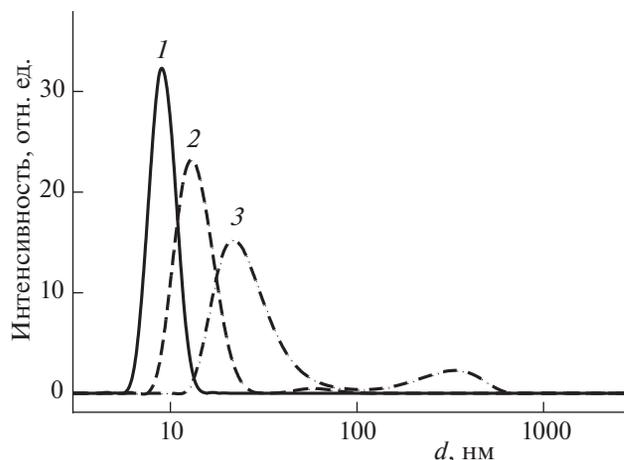
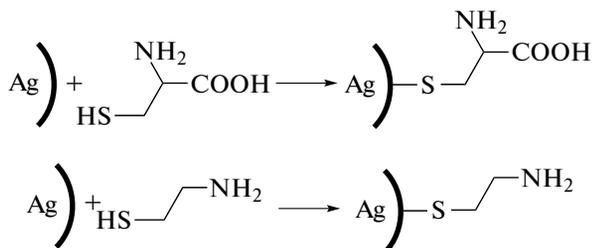


Рис. 2. Распределение гидродинамических размеров *d* наночастиц серебра, полученное методом динамического лазерного светорассеяния. Исходные (1), химически модифицированные цистеином (2) и цистеамином (3) наночастицы.

де ограничивает их выбор. Кроме представленных выше фрагментов такого рода соединение не должно включать в себя достаточно длинного углеводородного радикала и желательно содержать функциональные группы, способные формировать катионы (анионы), такие как амины (в том числе азотсодержащие гетероциклы), карбоксилы и т.п. Всем необходимым требованиям соответствуют два доступных относительно простых соединения: цистеамин и цистеин. Их структура удовлетворяет требованиям к химическому модификатору поверхности [21].

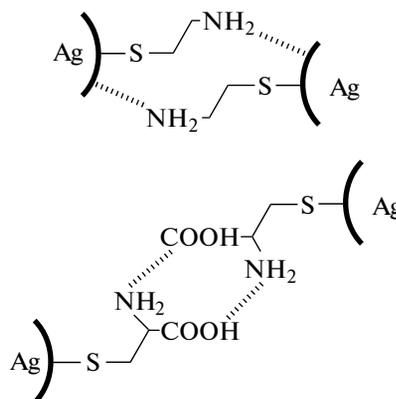
При взаимодействии растворов цистеина и цистеамина с наночастицами серебра происходит химическое модифицирование поверхности:



Этот процесс может быть зафиксирован с использованием метода оптической спектроскопии (рис. 1). В результате химического взаимодействия поверхностных атомов серебра с тиольными группами в спектрах поглощения наблюдается незначительное смещение максимума полосы ППР. Одновременно с этим в области 500–800 нм происходят изменения, зависящие от природы модификатора. При аналогичных концентрациях модификаторов в случае цистеина происходит асимметризация ниспадающей ветви полосы ППР, в то время как для цистеамина появляется новый пик поглощения с максимумом в области 620–630 нм.

Изменение спектральных свойств золей серебра может быть объяснено как образование агрегатов за счет межчастичного взаимодействия с участием функциональных групп модификатора. Данные динамического лазерного светорассеяния (рис. 2) подтверждают факт формирования агрегатов наночастиц. Если максимум распределения гидродинамических размеров частиц исходного золя находится в области 9 нм, то для модифицированных образцов он смещается до 14 и 21 нм для цистеина и цистеамина соответственно. Кроме того, в них появляются дополнительные пики распределений при 60 и 350 нм.

В случае цистеамина может происходить координация электронной пары азота аминогрупп на вакантных орбиталях поверхностных атомов серебра, в то время как для цистеина наряду с этим нельзя исключить кислотно-основных взаимодействий между амино- и карбоксильными фрагментами:



Несмотря на то, что в молекуле цистеина содержатся два активных центра — амино- и карбоксильные группы, агрегация для этих образцов су-

Таблица 1. Численные значения линейных функций градуировочных зависимостей $y = ax + b$, полученных для золей наночастиц серебра (r – коэффициент корреляции)

Модификатор	a	b	r
–	0.0354 ± 0.0005	0.035 ± 0.009	0.9995
Цистеин	0.0421 ± 0.0002	-0.003 ± 0.003	0.9999
Цистеамин	0.0141 ± 0.0001	0.002 ± 0.001	0.9999

шественно ниже аналогов, содержащих цистеамин. Вероятно здесь сказывается влияние двух факторов: экранирования внешними функциональными группами и образованием заряженных центров за счет кислотно-основных взаимодействий. Молекула цистеамина содержит всего одну внешнюю функциональную группу, в то время как цистеина – две. Это обстоятельство снижает вероятность образования межчастичных комплексов с участием поверхностных атомов. В терминах кислотно-основных превращений молекула цистеина амфотерна. В ней одновременно присутствуют кислотный и основной центры. Практически во всем интервале рН в поверхностном слое наночастицы содержатся заряженные фрагменты. Специфика боргидридного метода получения наночастиц серебра заключается в том, что конечный золь имеет щелочную реакцию среды, в которой аминогруппа электронейтральна.

Кинетика окисления химически модифицированных гидрозолей наночастиц серебра

Кинетика окисления гидрозолей исходных и химически модифицированных наночастиц серебра может быть исследована методами оптической спектроскопии как временная функция концентрации. В качестве аналитического сигнала обычно используется интенсивность поглощения максимума полосы ППР. Коэффициенты молярной экстинкции для золей наночастиц серебра порядка 10^4 – 10^5 моль⁻¹ см⁻¹ [22]. Вместе с тем, золи наночастиц серебра, стабилизированные солями четвертичных аммониевых оснований, имеют свои особенности. Существует равновесие между катионами стабилизатора, находящимися в приповерхностном слое и объеме дисперсионной среды. При разбавлении системы удельная поверхностная концентрация стабилизатора снижается, а при достижении критического значения золь теряет устойчивость. Поэтому перед исследованием кинетики окисления наночастиц серебра проведена проверка соблюдения закона Бугера–Ламберта–Бера как для исходного, так и химически модифицированных золей. Для всех трех образцов в области концентраций рабочих растворов 2×10^{-8} – 2×10^{-4} моль/л на-

блюдается линейность градуировочных зависимостей в координатах С–А (табл. 1).

Реакции окисления наночастиц серебра являются гетерогенными. Их скорость пропорциональна площади контакта фаз. Поэтому на основании распределений частиц по размерам (рис. 2) в соответствии с формулой (см. ниже) была проведена оценка удельной поверхности наночастиц:

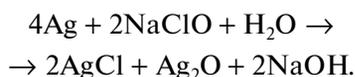
$$S_{\text{уд}} = \frac{1.5}{\rho} \sum \frac{v_i}{d_i}, \quad (1)$$

где d – размер частиц, ρ – плотность вещества дисперсной фазы, а v_i – массовая доля частиц определенного размера. Согласно этим расчетам, удельная поверхность составляет 64, 43 и 21 м²/г для исходных, цистеин- и цистеамин-модифицированных наночастиц серебра.

Для проведения кинетических экспериментов использовались золи наночастиц серебра, с момента приготовления которых прошло от 1 до 4 суток, так как в ходе работы наблюдалась низкая воспроизводимость кинетических параметров реакций окисления, как для образцов, подвергшихся длительному (более недели) хранению, так и для их свежеполученных аналогов, в которых не успели пройти до конца процессы формирования частиц.

Взаимодействие наночастиц серебра с гипохлоритом натрия

Химическая реакция взаимодействия наночастиц серебра с гипохлоритом натрия описывается уравнением:



Экспериментальным путем установлено, что для проведения кинетических исследований оптимальные концентрации в рабочих растворах составляют 0.25 и 5 мМ для золей наночастиц серебра и гипохлорита натрия соответственно. Гипохлорит натрия находится в многократном избытке относительно стехиометрии реакции. В подобных условиях принимается гипотеза постоянства его концентрации в ходе реакции. Типичные кинетические кривые окисления наночастиц серебра представлены на рис. 3. Во всех трех случаях происходит монотонное снижение интенсивности поглощения, выходящее в течение 5 мин на плато. При более длительном фиксировании такого рода кинетических кривых в дальнейшем наблюдается медленный рост интенсивности поглощения, наиболее вероятно обусловленный рассеянием на коллоидных частицах хлорида и оксида серебра, являющихся продуктами реакции. Аппроксимация экспериментальной

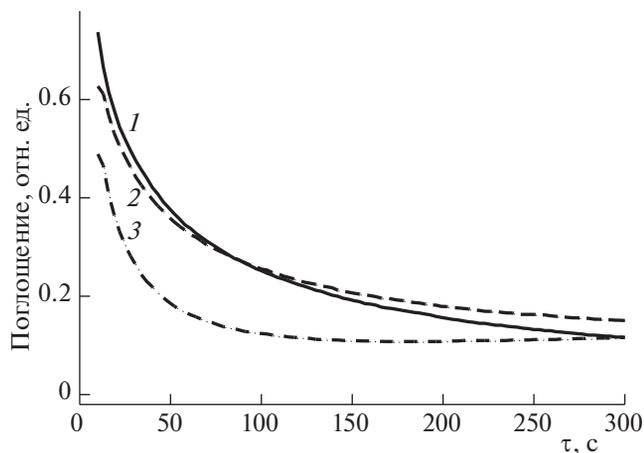
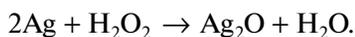


Рис. 3. Кинетические кривые интенсивности максимума поглощения при взаимодействии наночастиц серебра с раствором гипохлорита натрия. Исходные (1), химически модифицированные цистеином (2) и цистеамином (3) наночастицы.

зависимости интенсивности поглощения от времени в виде степенной функции $y = y_0(1 - 1/t^n)$ дает показатель $n = 1 \pm 0.04$ во всех случаях. Особенность методики, исследования кинетики взаимодействия золь наночастиц серебра с окислителями, состоит в том, что моменты начала химической реакции и измерения оптической плотности не совпадают. Формирование реакционной массы производится непосредственно в кювете спектрофотометра. Получить численное значение начальной скорости реакции при использовании данной методики не представляется возможным.

Взаимодействие наночастиц серебра с пероксидом водорода

Окисление наночастиц серебра пероксидом водорода может быть описано следующим уравнением:



Кинетика окисления наночастиц серебра пероксидом водорода существенным образом отличается от таковой при использовании гипохлорита натрия. Типичные кинетические кривые окисления наносеребра раствором пероксида водорода представлены на рис. 4. Концентрации компонентов несколько отличаются от предыдущей серии и составляют 0.4 и 60 мМ для золь наночастиц серебра и пероксида водорода соответственно. Так же как и для гипохлорита натрия по отношению к стехиометрии пероксида водорода находится в многократном избытке, а его концентрация считается в первом приближении постоянной. Для немодифицированного образца

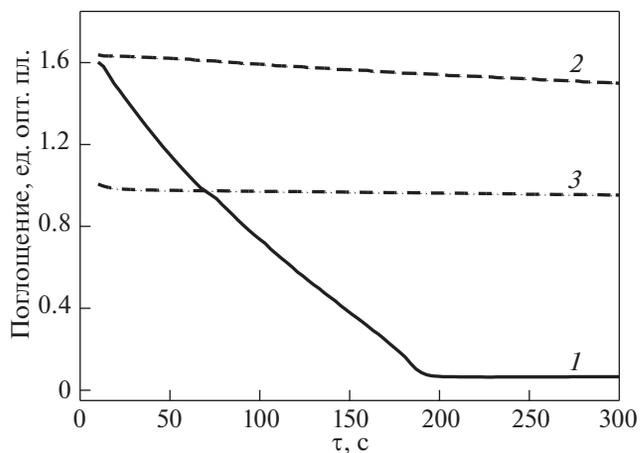


Рис. 4. Кинетические кривые интенсивности максимума поглощения при взаимодействии наночастиц серебра с раствором пероксида водорода. Исходные (1), химически модифицированные цистеином (2) и цистеамином (3) наночастицы.

наблюдается монотонное снижение оптической плотности практически до нулевых значений в течение примерно 3 мин. Вместо характерного пика в области 400 нм в конечном продукте присутствует широкая полоса с максимумом около 520 нм. Кроме этого наблюдается тренд нарастания оптической плотности в коротковолновой области, характерный для коллоидных систем, в основе которого лежит рассеяние на дисперсных частицах. Похожий эффект зарегистрирован авторами [23], считающими источником сигнала в спектре с максимумом при 519 нм частично окисленные наночастицы серебра.

Наличие поверхностного слоя модификатора существенным образом предотвращает окислительную деградацию серебряных наночастиц. Для обоих типов модификаторов не наблюдается полного обесцвечивания гидрозоля. Вид спектров поглощения химически модифицированных наночастиц до и после взаимодействия с пероксидом водорода совпадают.

Кинетические кривые достаточно хорошо описываются линейной функцией для немодифицированного образца в области времен реакции 10–250 с, а для обоих модифицированных образцов в интервале 30–300 с. Во всех случаях в области линейности можно считать, что по серебру порядок реакции 0. Аппроксимация линейных участков кинетических кривых взаимодействия золь наночастиц серебра с пероксидом водорода приведена в табл. 2. Если скорость реакции пропорциональна угловому коэффициенту линейной зависимости динамики оптической плотности от времени, то скорость реакции окисления пероксидом водорода может быть выстроена в следующий ряд: исходный золь > золь, модифи-

Таблица 2. Численные значения линейных функций кинетических кривых взаимодействия золь наночастиц серебра с пероксидом водорода

Образец	Модификатор	Δt , с	$-a \times 10^4$	b	r
1	—	10–180	65 ± 2	1.761 ± 0.004	0.9995
2			62 ± 2	1.775 ± 0.003	0.9995
3			64 ± 3	1.780 ± 0.004	0.9994
4	цистеин	30–300	3.0 ± 0.4	1.521 ± 0.008	0.9901
5			3.0 ± 0.3	1.541 ± 0.006	0.9951
6			3.0 ± 0.4	1.532 ± 0.007	0.9944
7	цистеамин	30–300	3.7 ± 0.5	0.870 ± 0.001	0.9914
8			3.0 ± 0.3	0.976 ± 0.003	0.9839
9			4.0 ± 0.7	1.016 ± 0.006	0.9899

Обозначения: Δt – интервал времени реакции, a , b – коэффициенты уравнения $y = ax + b$, r – коэффициент корреляции.

цированный цистеином ~ золь, модифицированный цистеамином.

Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что введение в гидрозоль наночастиц серебра, стабилизированные бромидом цетилтриметиламмония, тиолсодержащих соединений – цистеина и цистеина – позволяет получать на поверхности наносеребра химически привитый слой модификатора. Вследствие наличия в приповерхностном слое amino- и карбоксильных функциональных групп наночастицы склонны к образованию агрегатов.

Кинетические исследования взаимодействия наночастиц серебра с гипохлоритом натрия и пероксидом водорода показывают, что реакция с гипохлоритом натрия имеет первый порядок по серебру, а с пероксидом водорода – нулевой. Привитый слой модификатора практически не влияет на окисление наночастиц серебра гипохлоритом натрия, но обладает защитным эффектом в реакции с пероксидом водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malik P., Mukherjee T.K. // Int. J. Pharm. 2018. V. 553. № 1–2. P. 483.
2. di Pietro P., Strano G., Zuccarello L., Satriano C. // Curr. Top. Med. Chem. 2016. V. 16. № 27. P. 3069.
3. Bai T., Lu P., Zhang K. et al. // J. Biomed. Nanotechnol. 2017. V. 13. № 10. P. 1178.
4. Arvizo R.R., Bhattacharyya S., Kudgus R.A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 7. P. 2943.
5. Anjum S., Abbasi B.H., Shinwari Z.K. // Pakist. J. Botan. 2016. V. 48. № 4. P. 1731.
6. Chung I.-M., Park I., Seung-Hyun K. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. Art. 40.
7. Salunke B.K., Sathiyamoorthi E., Tran T.K., Kim B.S. // Kor. J. Chem. Eng. 2017. V. 34. № 4. P. 943.
8. Vilela D., González M.C., Escarpa A. // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 751. P. 24.
9. Kalishwaralal K., BarathManiKanth S., Pandian S.R.K., et al. // J. Control. Rel. 2010. V. 145. P. 76.
10. Sadasivuni K.K., Rattan S., Waseem S. et al. Silver Nanoparticles and its polymer nanocomposites – Synthesis, optimization, biomedical usage, and its various applications. Polymer Nanocomposites in Biomedical Engineering K.K. Sadasivuni et al. (eds.), Springer Nature Switzerland AG. 2019. P. 331.
11. Shahid-ul-Islam, Butola B.S., Mohammad F. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 50. P. 44232.
12. Khodashenas B. // Ind. Chem. Eng. 2016. V. 58. № 3. P. 224.
13. Rizzello L., Pompa P.P. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 5. P. 1501.
14. Еремичина О.Е., Семенова А.А., Сергеева Е.А. и др. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 8. С. 741.
15. Pandiarajan J., Krishnan M. // Env. Chem. Lett. 2017. V. 15. № 2. P. 387.
16. Akter M., Sikder T., Rahman M. et al. // J. Adv. Res. 2018. V. 9. P. 1.
17. de Lima R., Seabra A.B., Durán N. // J. Appl. Toxicol. 2012. V. 32. № 11. P. 867.
18. Sharma V.K., Siskova K.M., Zboril R., Gardea-Torresdey J.L. // Adv. Coll. Interface Sci. 2014. V. 204. P. 15.
19. Оленин А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 542.
20. Романовская Г.И., Оленин А.Ю., Васильева С.Ю. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 327.
21. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина М.: Физматлит, 2003. 592 с.
22. Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S. // Analyst. 2014. V. 139. № 19. P. 4855.
23. Оленин А.Ю., Оленина Е.Г. // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 187.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.26,546.57

АССОЦИАТЫ ПИРЕНА – НОВЫЙ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ
СЕНСОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ НАНОЧАСТИЦ
СЕРЕБРА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2021 г. Г. И. Романовская^{а,*}, М. В. Королева^а, Б. К. Зуев^а

^а Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия

*e-mail: Gromanovskaya@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.02.2020 г.

После доработки 26.02.2020 г.

Принята к публикации 24.03.2020 г.

Изучены люминесцентные свойства молекул пирена, солюбилизованных в супрамолекулярной упорядоченной структуре, образованной в результате самоорганизации молекул катионного поверхностно-активного вещества – бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАБ), в присутствии следовых количеств агрегированных наночастиц (НЧ) серебра. Исследование проводилось как в разбавленных водных растворах ЦТМАБ, так и при концентрации молекул ЦТМАБ, превышающих значение критической концентрации мицеллообразования. Обнаружено образование ряда ассоциатов пирена (высокоэнергетических эксимеров), обладающих свечением в коротковолновой области оптического спектра по сравнению со свечением низкоэнергетического димера (470 нм), причем интенсивность свечения образованных ассоциатов зависела от концентрации аквазоля серебра, вводимого в исследуемый раствор. Наблюдаемое явление объясняется расположением молекул пирена вблизи поверхности агрегированных наночастиц серебра, обладающих электромагнитными полями повышенной плотности, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом. Установлено, что ассоциаты пирена могут быть использованы как сенсоры для определения следовых количеств НЧ серебра в водных средах.

Ключевые слова: супрамолекулярные упорядоченные структуры, ассоциаты пирена (высокоэнергетические эксимеры), сенсор, агрегированные наночастицы серебра, молекулы бромида цетилтриметиламмония, цитрат-ионы, электромагнитные поля повышенной плотности, поверхностный плазмонный резонанс

DOI: 10.31857/S0044453721010246

В настоящее время интенсивное развитие нанотехнологий и наноплазмоники позволяет расширить область применения люминесцентных методов анализа на основе фотолюминесценции и существенно повысить их эффективность. Это стало возможным как за счет повышения технических возможностей аналитического оборудования, так и использования новых типов сред, так называемых организованных наногетерогенных сред [1]. Особое внимание привлекают организованные среды, содержащие мицеллярные супрамолекулярные системы. Такие системы представляют собой ансамбли из поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других дополнительно введенных активных компонентов. Известно [2], что образование таких ансамблей происходит в результате самоорганизации компонентов без возникновения новых химических связей как в объеме водного или неводного растворителя, так и на соприкасающейся с раствором твердой поверхности с формированием адмицелл. В таких органи-

зованных средах наблюдается изменение физико-химических и спектральных характеристик присутствующих в них веществ. Благодаря особым свойствам этих ансамблей (упорядоченным структурам), зависящим от природы и концентрации ПАВ, становится возможным управление величиной аналитического сигнала, чувствительностью и селективностью фотолюминесцентного определения содержания активных компонентов, дополнительно введенных в эти системы.

Особого внимания заслуживают упорядоченные структуры, содержащие в качестве дополнительно введенных активных компонентов органические и неорганические люминофоры и наночастицы (НЧ) серебра.

Известно [3], что вблизи поверхности металлических наночастиц (НЧ) и их агрегатов образуются электромагнитные поля повышенной плотности, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом, причем наиболее активные

электромагнитные поля возникают вблизи агрегатов НЧ. Наличие таких полей существенно меняет протекание ряда оптических процессов, в том числе люминесценции люминофоров, находящихся вблизи этих НЧ [4]. Ранее нами было обнаружено увеличение интенсивности флуоресценции молекул пирена, сорбированных на целлюлозной матрице, модифицированной НЧ серебра, и в концентрированных растворах ионных ПАВ в присутствии НЧ серебра различной морфологии [5].

Целью настоящей работы было изучение возможности создания сенсора для определения следовых количеств НЧ серебра по свечению ассоциатов одного из представителей полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) — пирена, образующихся в условиях его солюбилизации в супрамолекулярных системах на основе молекул катионного ПАВ — бромиды цетилтриметиламмония (ЦТМАБ) различной концентрации в присутствии дополнительно введенных аквазолей серебра.

Выбор люминофора — пирена ($\text{Fluka} > 99\%$ для флуоресценции) обусловлен эффективностью его использования в качестве зонда для изучения различных физико-химических свойств его микроокружения по изменению спектра флуоресценции. Аквазоли НЧ серебра, стабилизированные цитрат-ионами, получали предложенным ранее нами фотохимическим способом [6]. Концентрацию аквазолей НЧ серебра варьировали в пределах от 1×10^{-9} М до 1×10^{-6} М. Для образования супрамолекулярных упорядоченных структур использовали водные растворы ЦТМАБ (Acros, 99%) при концентрациях от 1×10^{-5} М до 1×10^{-2} М. В таких структурах исследовали водные растворы пирена (5×10^{-8} М), флуоресцирующие в фиолетовой (360–400 нм) области спектра. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре SpecordM40. Спектры возбуждения и флуоресценции — на спектрофлуориметре JobinYvon 3CS. Относительная суммарная погрешность при регистрации оптических спектров не превышала 2%. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Обнаружено, что при введении аквазоля серебра в водный раствор пирена (5×10^{-8} М) происходит некоторое уменьшение интенсивности свечения мономеров пирена в фиолетовой области спектра (360–400 нм) (рис. 1, спектры 1, 2). Установлено, что в случае введения аквазоля серебра в водные растворы пирена (5×10^{-8} М), содержащие катионный ПАВ ЦТМАБ, исходные спектры сдвигаются в длинноволновую область. В случае разбавленных растворов ЦТМАБ (2×10^{-5} – 5×10^{-4} М) в синей области оптического спектра 400–500 нм) появляются интенсивные полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 400, 420, 450$ нм (рис. 1, спектр 4),

а в растворах ЦТМАБ с концентрацией, превышающей значение ККМ (1×10^{-3} М– 1×10^{-2} М) — полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 405, 425, 455$ нм (рис. 1, спектр 6). Согласно литературным данным [7], новые наблюдаемые полосы характерны для излучения ассоциатов пирена (высокоэнергетических эксимеров) сэндвичевой конфигурации. Следует заметить, что на рис. 1–4, в качестве примеров, приведены типичные спектры, наблюдаемые в данном исследовании.

Возникновение ассоциатов пирена обусловлено солюбилизацией молекул пирена в углеводородную часть супрамолекулярных самоорганизующихся структур, образованных молекулами ЦТМАБ в результате их гидрофобного взаимодействия с молекулами воды без возникновения новых химических связей [8]. Подтверждением солюбилизации может служить уменьшение значения индекса полярности (J_1/J_5) пирена в исследуемых растворах при увеличении концентрации ЦТМАБ. Из сравнения спектра пирена в воде (рис. 1, спектр 1) со спектрами пирена в разбавленном растворе ЦТМАБ (5×10^{-5} М) (рис. 1, спектр 3) и в растворе ЦТМАБ с концентрацией большей ККМ (1.5×10^{-3} М) (рис. 1, спектр 5) видно уменьшение значения отношения интенсивностей полос (J_1/J_5) с 0.94 до 0.90 и 0.78 соответственно, где J_1 — интенсивность свечения на длине волны 370 нм и J_5 — на длине волны 392 нм. Известно [9], что значение индекса полярности (J_1/J_5) пирена уменьшается при переходе от полярного окружения его молекул к неполярному. Можно предположить, что в зависимости от концентрации ЦТМАБ в исследуемом растворе солюбилизация молекул пирена осуществляется в разные супрамолекулярные структуры.

Следует отметить, что агрегирование НЧ серебра, стабилизированных цитрат-ионами, происходит в результате адсорбции на них молекул ЦТМАБ (при всех исследуемых концентрациях), изменения значения дзета-потенциала поверхности исходных наночастиц и дестабилизации исходной коллоидной системы [8]. Интенсивность свечения образующихся ассоциатов пирена обусловлена их нахождением в электромагнитном поле, создаваемом локальным поверхностным плазмонным резонансом именно агрегированных НЧ серебра [1, 4].

В первом случае, при концентрациях ЦТМАБ от 2×10^{-5} М до 5×10^{-4} М молекулы катионного ПАВ, адсорбируясь на поверхности агрегированных НЧ серебра, делают ее гидрофобной, позволяя солюбилизироваться молекулам пирена. Подобное явление наблюдали авторы [8].

Во втором случае, при концентрациях ЦТМАБ от 1×10^{-3} М до 1×10^{-2} М, равных или превышающих значение критической концентрации ми-

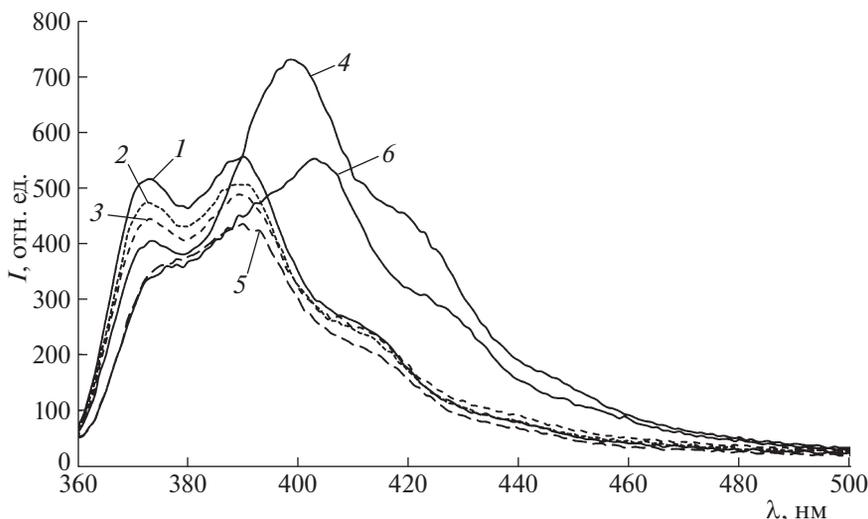


Рис. 1. Спектры флуоресценции систем, содержащих пирен (5×10^{-8} М) в воде в отсутствие (1) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (2); в разбавленном водном растворе ЦТМАБ (5×10^{-5} М) в отсутствие (3) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (4); в концентрированном водном растворе ЦТМАБ (1.5×10^{-3} М) в отсутствие (5) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (6), измеренные при $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм.

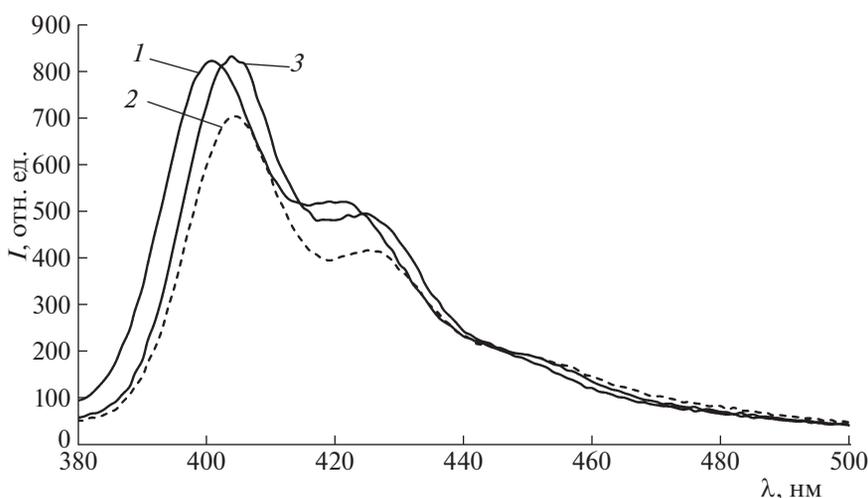


Рис. 2. Спектры флуоресценции систем, содержащих пирен (5×10^{-8} М) и аквазол серебра (1×10^{-6} М) в разбавленном водном растворе ЦТМАБ (5×10^{-5} М), измеренный при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм (1); в концентрированном водном растворе ЦТМАБ (1×10^{-3} М), измеренный при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм (2); в концентрированном водном растворе ЦТМАБ (1.5×10^{-3} М), измеренный при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм (3).

целлообразования, солюбилизация молекул пирена из водных растворов происходит в углеводородное ядро мицеллы, находящейся вблизи агрегированных НС серебра.

Наличие нескольких полос свечения пирена в обоих случаях (рис. 2) обусловлено как неполным перекрыванием орбиталей ароматических ядер молекул пирена, так и различным пространственным расположением этих молекул [7, 9, 10]. Не-

большое батохромное смещение полос ассоциатов пирена во втором случае (рис. 2, спектры 2, 3) можно объяснить наличием невалентного (трансаннулярного) взаимодействия между π -электронами бензольных колец молекул пирена в концентрированных растворах ЦТМАБ [11]. Также следует отметить, что во всех исследуемых супрамолекулярных структурах молекулы пирена находятся на некотором оптимальном расстоянии от

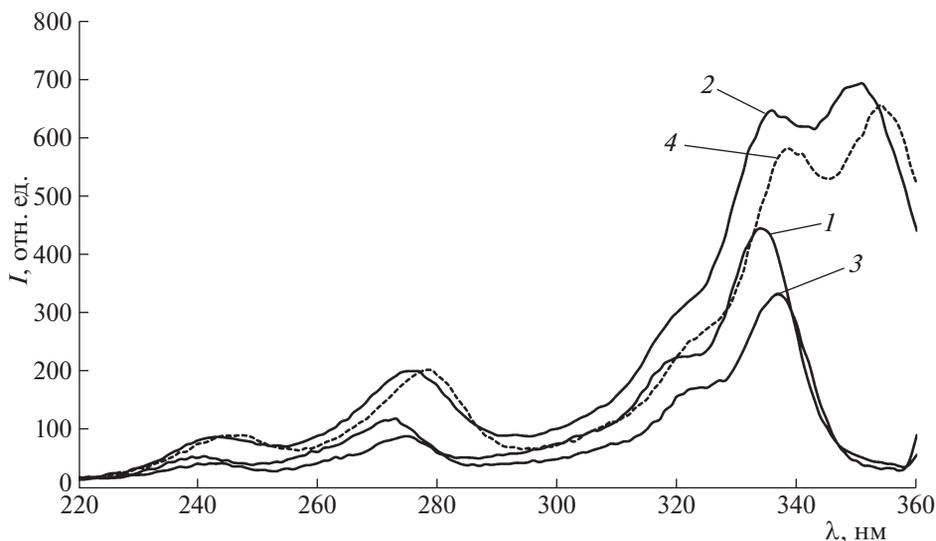


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции систем, содержащих пирен (5×10^{-8} М) в разбавленном растворе ЦТМАБ (5×10^{-5} М) в отсутствие (1) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (2); в концентрированном растворе ЦТМАБ (1.5×10^{-3} М) в отсутствие (3) и в присутствии аквазоля серебра (1×10^{-6} М) (4), измеренные при длинах волн флуоресценции: $\lambda_{\text{фл}} = 373$ (1), 400 (2), 373 (3), 405 нм (4).

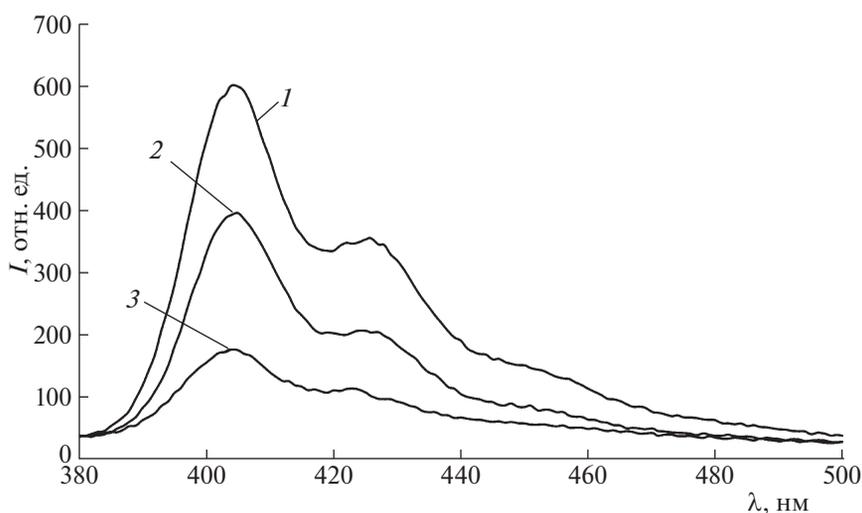


Рис. 4. Спектры флуоресценции систем, содержащих пирен (5×10^{-8} М) в концентрированном растворе ЦТМАБ (1.5×10^{-3} М) в присутствии аквазоля серебра при концентрациях: 1×10^{-6} М (1), 1×10^{-7} М (2), 1×10^{-8} М (3), измеренные при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм.

НЧ серебра, на котором отсутствует тушение возбужденных молекул пирена и проявляется влияние поверхностного плазмонного резонанса агрегированных НЧ серебра. Тушение флуоресценции мономерных молекул пирена исходными неагрегированными НЧ серебра наблюдается только в отсутствие ЦТМАБ при введении аквазоля серебра в водный раствор пирена (рис. 1, спектры 1, 2).

Доказательством образования новых эксимерных конфигураций пирена служит появление в спектрах возбуждения флуоресценции пирена новых полос с $\lambda_{\text{макс}} = 350$ нм на длинах волн 400, 420, 450 нм (рис. 3, спектр 2), и с $\lambda_{\text{макс}} = 355$ нм на длинах волн 405, 425, 455 нм (рис. 3, спектр 4). Такие характерные полосы обычно присутствуют в спектрах возбуждения флуоресценции как высокоэнергетических, так и низкоэнергетических ассоциатов пирена [7]. На рис. 3 приведены спек-

тры возбуждения флуоресценции, относящиеся к мономерным молекулам пирена на $\lambda_{\text{фл}} = 373$ нм (спектры 1, 3) и спектры возбуждения флуоресценции на одной из полос, характерных для высокоэнергетических ассоциатов пирена на $\lambda_{\text{фл}} = 400$ нм для разбавленных (2×10^{-5} М– 5×10^{-4} М) (спектр 2), на $\lambda_{\text{фл}} = 405$ нм для концентрированных растворов ЦТМАБ (1×10^{-3} М– 1×10^{-2} М) (спектр 4). В спектрах возбуждения флуоресценции мономерных молекул пирена (спектры 1, 3) такие полосы отсутствуют.

Установлено, что интенсивность флуоресценции ассоциатов пирена при возбуждении на длине волны, относящейся к их поглощению ($\lambda = 350$ нм, либо 355 нм) и не затрагивающей возбуждение мономеров пирена, зависит от концентрации вводимых в исследуемые растворы аквазолей серебра (1×10^{-9} – 1×10^{-6} М), содержащих НЧ, стабилизированные цитрат-ионами (рис. 4). Необходимо отметить, что при количественной оценке интенсивности свечения ассоциатов пирена на длинах волн 400 и 405 нм следует учитывать некоторый вклад интенсивности полос комбинационного рассеяния (КР) воды на $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм и на $\lambda_{\text{макс}} = 405$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм, который существенно уменьшается при увеличении концентрации пирена.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые обнаружено, что введение в водные растворы ЦТМАБ пирена (5×10^{-8} М) и малых количеств аквазоля серебра (1×10^{-9} М– 1×10^{-6} М) приводит к образованию самоорганизующейся супрамолекулярной упорядоченной структуры, включающей в себя агрегированные наночастицы серебра, молекулы ЦТМАБ и ассоциаты пирена, для которой характерно появление новых полос флуоресценции в длинноволновой области спектра (400–500 нм), относящихся к высокоэнергетическим эксимерам пирена. Показано, что ассоциаты пирена могут служить сенсорами для определения содержания наночастиц серебра, стабилизированных цитрат-ионами, так как интенсивность флуоресценции эксимеров пирена (аналитический сигнал) зависит от концентрации вводимых в исследуемые растворы аквазолей серебра (1×10^{-9} – 1×10^{-6} М). Кроме то-

го, эксимерная флуоресценция в присутствии агрегированных наночастиц серебра может быть применена для определения веществ, влияющих на агрегацию аквазолей серебра.

Данные результаты могут быть также использованы для разработки новых способов получения высокоэнергетических эксимерных конфигураций различных монокромофорных молекул (например, ароматических углеводородов плоского строения, соединений с гетероатомами, некоторых координационных соединений с органическими лигандами) для создания эффективных устройств, концентрирующих излучение [7]. Также следует отметить повышенный интерес к подобным системам при решении различных прикладных задач, основанных на анализе эксимерной флуоресценции, например, при исследовании структуры полимеров и определении различных свойств биологических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штыков С.Н. Люминесцентный анализ в организованных средах. С. 121. В кн. Люминесцентный анализ / Под ред. Г.И. Романовской. Проблемы аналитической химии. Т. 19. М.: Наука, 2015. 285 с.
2. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018.
3. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Наука, 2010. 480 с.
4. Lacowicz J.R., Malicka J., Gryczynski J. et al. // J. Phys. D: 2003. V. 36. P. 240.
5. Романовская Г.И., Казакова С.Ю., Королева М.В., Зуев Б.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 429.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418030238>
6. Романовская Г.И., Королева М.В., Зуев Б.К. // Докл. АН. 2018. Т. 480. № 3. С. 300.
<https://doi.org/10.1134/S0012500818050075>
7. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 6. С. 579.
8. Li-Qing, Xiao-Dong Yu., Jing-Juan Xu., Hong-Yuan Chen // Talanta. 2014. V. 118. P. 90.
9. Kalyanasundaram K., Thomas J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2039.
10. Winnik F.M. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 587.
11. Vala M.T., Hillier I.H., Ric S.A. et al. // Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 23.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723

АДСОРБЦИЯ ЛИЗОЦИМА КРЕМНЕЗЕМНЫМИ
И АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

© 2021 г. Л. Ф. Атякшева^{а,*}, О. С. Пилипенко^а, Б. Н. Тарасевич^а

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

*e-mail: Atyaksheva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

После доработки 08.06.2020 г.

Принята к публикации 23.06.2020 г.

Исследована адсорбция лизоцима на бипористом кремнеземе, силикалите-1 (кремнезем со структурой цеолита MFI), цеолите ZSM-5 и двух образцах галлуазита (природные алюмосиликатные нанотрубки). Получены изотермы адсорбции, определены предельные величины адсорбции и площади на поверхности адсорбента, приходящиеся на одну молекулу фермента. Максимальная величина адсорбции в расчете на единицу массы адсорбента (350 мг/г) получена на бипористом кремнеземе, а в расчете на единицу поверхности (0.962 мг/м²) – на галлуазите.

Ключевые слова: лизоцим, галлуазит, силикалит-1, цеолит ZSM-5, бипористый кремнезем, изотермы адсорбции

DOI: 10.31857/S0044453721010039

Интерес к иммобилизованным ферментам обусловлен их применением в качестве гетерогенных катализаторов, компонентов биосенсоров, в медицине для направленной доставки лекарств. В качестве носителей для ферментов используют органические и неорганические материалы, в том числе различные кремнеземные и алюмосиликатные адсорбенты. Среди исследуемых ферментов лизоцим занимает особое положение по нескольким причинам. Молекула лизоцима компактна и достаточно устойчива. Размеры боковой части молекулы 3×4.5 нм, а концевой – 3×3 нм, газокинетический диаметр молекулы 3.5 нм [1]. Топография поверхности белковой глобулы неоднородна: на различных участках формируются полярные или гидрофобные области [2], создавая соответствующие контактные участки для адсорбционного взаимодействия. Небольшой размер молекулы ($M_R \sim 14000$), неоднородность топографии поверхности и наличие различных контактных участков, способных взаимодействовать с поверхностью адсорбента, обеспечивает лизоциму хорошие перспективы в качестве адсорбата. Лизоцим интересен также тем, что разрушает оболочку стенок бактерий и его можно использовать для получения антибактериальных препаратов. Например, для ферментативного разрушения бактериальных клеток использован лизоцим, адсорбированный на цеолите NaY [3]. Композит, полученный адсорбцией лизоцима на цеолите MFI, синтезированном на поверхности

пластины из кремния, предложено использовать как антибактериальное покрытие для имплантируемых устройств [4]. В качестве антибактериального средства использовали также композит на основе полилактида и лизоцима, инкорпорированного в нанотрубки галлуазита [5]. К настоящему времени опубликованы результаты исследований адсорбции лизоцима на мезопористых молекулярных ситах [6–9], наночастицах кремнезема [10], силихроме [11], кремнеземных адсорбентах с бимодальным распределением пор [12–14], на цеолитах [3, 15, 16], алюмосиликатных [5] и углеродных [17] нанотрубках. Цель данного исследования – провести адсорбцию лизоцима в одинаковых условиях и сравнить адсорбционные свойства нескольких алюмосиликатных и кремнеземных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты. В работе исследовали адсорбенты, некоторые свойства которых приведены в табл. 1.

Силикалит-1 и кремнезем с бимодальным распределением пор (бипористый) были синтезированы по стандартным методикам. Образцы галлуазита получены от ООО “МТиМ”. Использовали также высококремнистый цеолит ZSM-5 и широкопористый силихром промышленного производства. На рис. 1 показаны электронные микрофотографии некоторых исследованных образцов.

Таблица 1. Параметры пористой структуры исследованных адсорбентов

Адсорбент	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}} - S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}^*$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Силикалит-1	370	240	130	0.25	0.11
Цеолит ZSM-5	405	240	165	0.27	0.12
Бипористый кремнезем	800	50	750	1.8	0.01
Галлуазит (Hal-1)	28	2	26	0.14	0.001
Галлуазит (Hal-2)	50	7	43	0.15	0.003
Силохром	40	—	40	—	—

* Использована при расчете адсорбции белков на единицу поверхности.

Остановимся кратко на их характеристиках. Силикалит-1 — это кремнеземный материал со структурой цеолита MFI, обладающий гидрофобными свойствами. Размер кристаллов исследованного образца 0.3 мкм (рис. 1а). Галлуазит — глинистый минерал, обладающий уникальной кристаллической структурой. Он состоит из слоев оксидов алюминия и кремния, закрученных в трубки, причем слой кремнезема находится на внешней стороне нанотрубки, а слой оксида алюминия — на внутренней.

Исследованные образцы галлуазита различаются по длине и диаметру нанотрубок, а также по

величине удельной поверхности. Длина нанотрубок образца Hal-1 (рис. 1в) находится в пределах 0.4–4 мкм, а образца Hal-2 (рис. 1г) — в пределах 0.2–2 мкм. Внутренние диаметры нанотрубок составляют 20–60 нм и 10–40 нм соответственно для Hal-1 и Hal-2. Полученное из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота распределение объемов пор по их размерам (рис. 2б), согласуется с этими результатами. Максимумы на кривых соответствуют 50 нм для образца Hal-1 и 12.5 нм — в случае образца Hal-2. Кремнезем с бимодальным распределением пор состоит из агломератов сферических частиц (рис. 1б), размеры

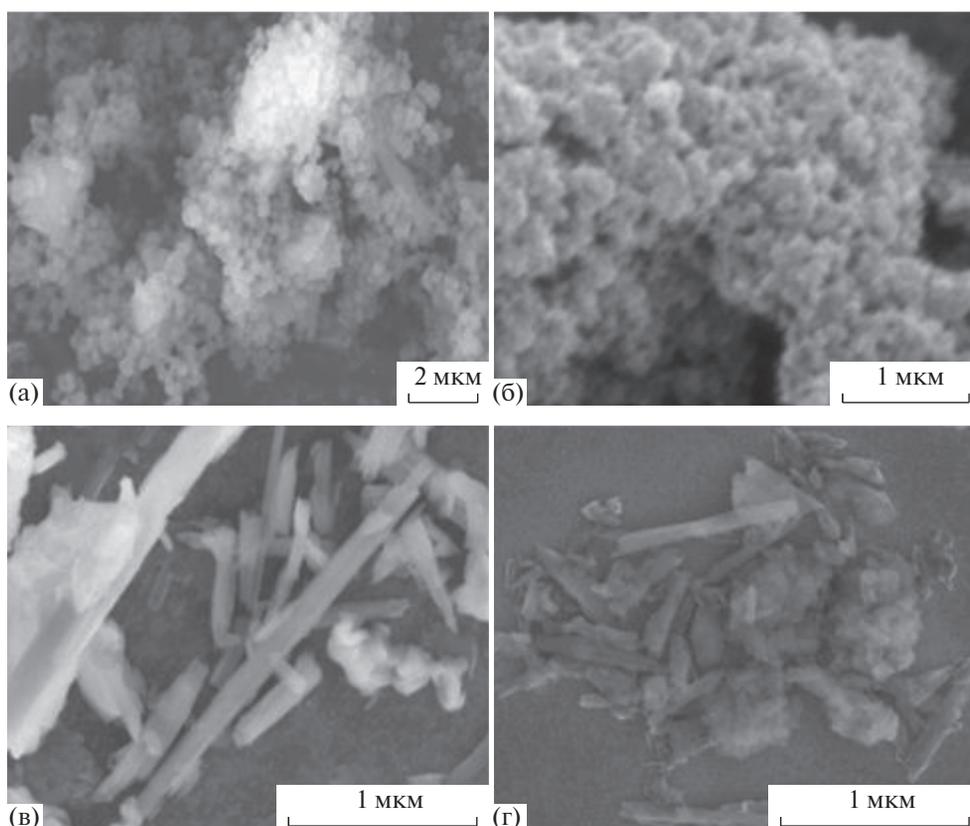


Рис. 1. Электронные микрофотографии адсорбентов: а — силикалит, б — бипористый кремнезем, в — галлуазит-1, г — галлуазит-2.

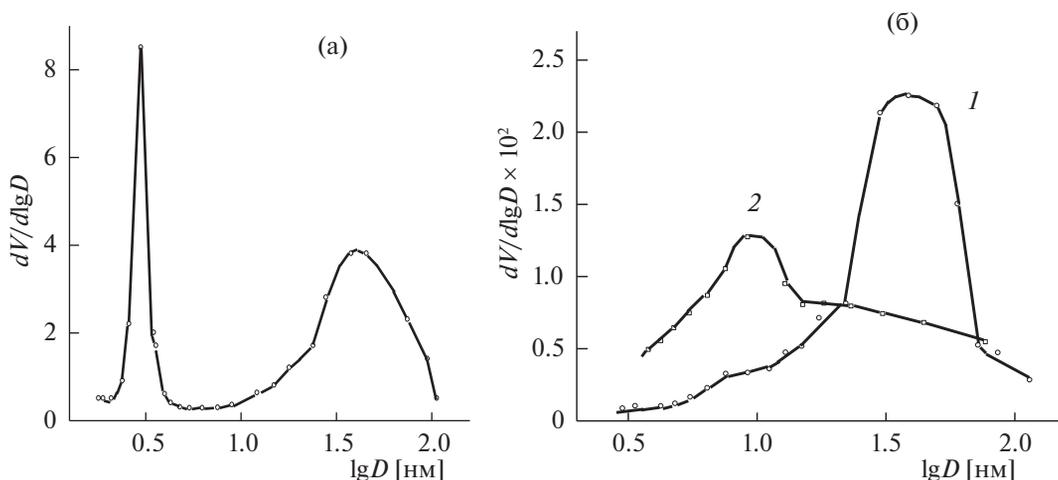


Рис. 2. Распределение объемов пор по их размерам: а – бипористый кремнезем, б – галлуазит-1 (1) и галлуазит-2 (2).

которых 100–350 нм. Максимумы на кривых распределения объемов пор по их размерам (рис. 2а) соответствуют порам 3 и 45 нм.

Адсорбция. Исследована адсорбция лизоцима (КФ 3.2.1.17), выделенного из яичного белка ($M_R = 14300$, рИ 11). Использовали препарат производства НПО “Биохимреактив”, полученный в виде лиофильного порошка. Содержание белка в препарате, определенное нами методом Брэдфорда, составляет 52%.

Адсорбционные измерения. Адсорбцию проводили из водных растворов лизоцима при температуре $6 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 3 суток. Концентрацию фермента в исходных растворах варьировали в пределах 0.05–2 мг/мл. Навески адсорбента массой 50–100 мг помещали в стеклянные бюксы, добавляли по 3–5 мл раствора с разным содержанием белка и оставляли в холодильнике. По достижению адсорбционного равновесия определяли концентрацию белка в контактном растворе. Величину адсорбции находили исходя из начальной и текущей концентраций белка. Полученные гетерогенные образцы отделяли от раствора, промывали несколько раз небольшими порциями воды, добавляли по 5 мл воды и оставляли в холодильнике на трое суток для проверки обратимости адсорбции. Из концентрации белка в контактном растворе рассчитывали величину десорбции. Величина десорбции белка возрастает с увеличением степени заполнения поверхности и зависит от природы адсорбента. Полученные величины лежат в пределах 1–4% с поверхности силикалита-1 и цеолита ZSM-5, не превышает 8% в случае бипористого кремнезема и достигают 10–20% с поверхности нанотрубок галлуазита.

Определение концентрации белков в растворе. Для определения концентрации белка использовали спектрофотометрический метод анализа.

Измерение оптической плотности (A_{280}) проводили в пластиковых кюветах 0.5 см при $\lambda = 280$ нм на спектрофотометре GENESIS-5. Калибровочные графики строили, используя растворы бычьего сывороточного альбумина.

Физико-химические методы исследования. Характеристики пористой структуры исходных образцов галлуазита и образцов после адсорбции лизоцима определяли из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, полученных на порометре ASAP 2020 (Micromeritics, США). Электронно-микроскопические изображения образцов получены методом сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Leo Supra 50VP (Германия). ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье IR200 (ThermoNicolet), разрешение 2 см^{-1} . Образцы прессовали в таблетки с KBr.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных на рис. 3 изотерм адсорбции видно, что максимальные количества лизоцима адсорбируется на галлуазите, а минимальные – на цеолитах. На силикалите-1 (кремнезем со структурой цеолита MFI), цеолите ZSM-5 и галлуазите (Hal-2) получены изотермы L-типа, обработкой которых в линейных координатах уравнения Ленгмюра рассчитаны предельные величины адсорбции (табл. 2). В случае бипористого кремнезема и образца галлуазита Hal-1 получены ступенчатые изотермы адсорбции. Сложный вид изотерм может быть обусловлен присутствием на поверхности адсорбента нескольких типов адсорбционных центров. Спрямлением этих изотерм в интервале концентраций после перегиба также определены предельные адсорбции.

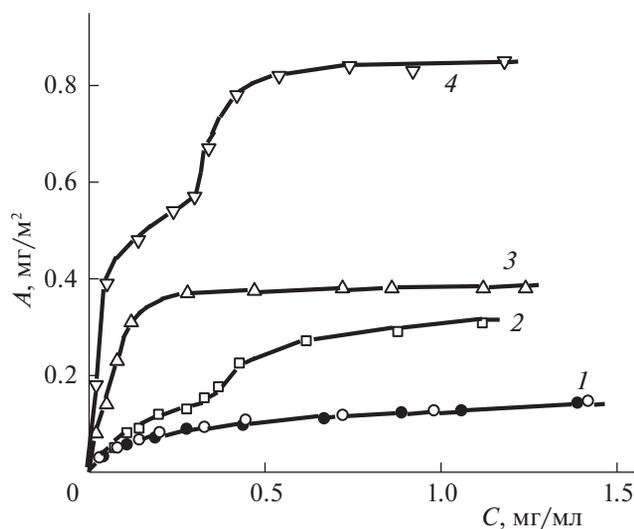


Рис. 3. Изотермы адсорбции (A) лизоцима из водных растворов: 1 - на цеолите ZSM-5 (○) и силикалите-1 (●), 2 - на бипористом кремнеземе, 3 - на галлуазите-2, 4 - на галлуазите-1.

Двухступенчатые изотермы получены нами ранее при адсорбции гемоглобина на бипористых кремнеземах [18]. Изотермы L-типа получены при адсорбции лизоцима на цеолитах NaY [3, 15]. Предельные величины адсорбции, найденные авторами [3, 15] обработкой изотерм в линейных координатах уравнения Ленгмюра, близки к полученным нами результатам и изменяются от 13.5 мг/г [3] до 35 мг/г [15].

В табл. 2 приведены площадки, приходящиеся на одну молекулу лизоцима на поверхности исследованных адсорбентов, рассчитанные из предельной величины адсорбции и поверхности ($S_{\text{БЭТ}} - S_{\text{микро}}$). Минимальные значения (24 и 25 nm^2) получены при адсорбции лизоцима на силохроме и галлуазите со средним диаметром нанотрубок 50 нм. При pH 11 (изоэлектрическая точка фермента) площадка молекулы лизоцима

составляет 13.5 nm^2 (теоретический размер боковой грани), и возрастает до 26.6 nm^2 при значении pH 4 [19]. При адсорбции лизоцима на силохроме ($S_{\text{БЭТ}}$, 120 $\text{m}^2/\text{г}$) при различных значениях pH площадка молекулы на поверхности, рассчитанная из величины адсорбции, уменьшается от 24 nm^2 (pH 6) до 14 nm^2 (pH 10) [11]. Полученные нами результаты свидетельствуют, что на галлуазите с достаточно большим диаметром нанотрубок, так же, как и на широкопористом силохроме, вся поверхность адсорбента доступна для адсорбции лизоцима. На силикалите-1 и цеолите лишь незначительная часть поверхности (менее 20%) доступна для адсорбции молекул белка.

Остановимся более подробно на адсорбции лизоцима на двух образцах галлуазита. Предельные величины адсорбции на образцах в расчете на единицу поверхности отличается вдвое. Различный вид изотерм адсорбции на этих образцах может свидетельствовать о наличии нескольких типов взаимодействия белка с поверхностью адсорбента. Особенность строения алюмосиликатных нанотрубок приводит к тому, то внутренняя поверхность (оксид алюминия) заряжена положительно, а внешняя (оксид кремния) — отрицательно [20]. Считается, что молекулы с избыточным отрицательным зарядом адсорбируются на внутренней поверхности нанотрубок галлуазита, а заряженные положительно — на его внешней поверхности [21]. В нейтральных водных растворах молекула лизоцима заряжена положительно (pH < pI), поэтому адсорбция на внешней поверхности предпочтительнее. Можно предположить, что на образце Hal-2 адсорбция идет только на внешней поверхности. В случае образца Hal-1 при небольших концентрациях белка (до точки перегиба на изотерме) адсорбция также происходит в основном на внешней поверхности нанотрубки. Однако адсорбция белков обусловлена не только электростатическими взаимодействиями. Нельзя не учитывать ван-дер-ваальсовы силы, гидрофобные взаимодействия и возможность об-

Таблица 2. Предельные величины адсорбции и площадки, приходящиеся на молекулу лизоцима на поверхности адсорбента

Адсорбент	Предельная адсорбция		$S_{\text{молек}}$, nm^2	Δ , %
	мг/г	мг/ m^2		
Силикалит-1	24	0.185	128	19
Цеолит ZSM-5	30	0.182	130	19
Бипористый кремнезем	350	0.467	50	48
Галлуазит (Hal-1)	25	0.962	25	98
Галлуазит (Hal-2)	19	0.442	54	45
Силохром	39	0.975	24	100

Обозначения: Δ — доля занятой поверхности.

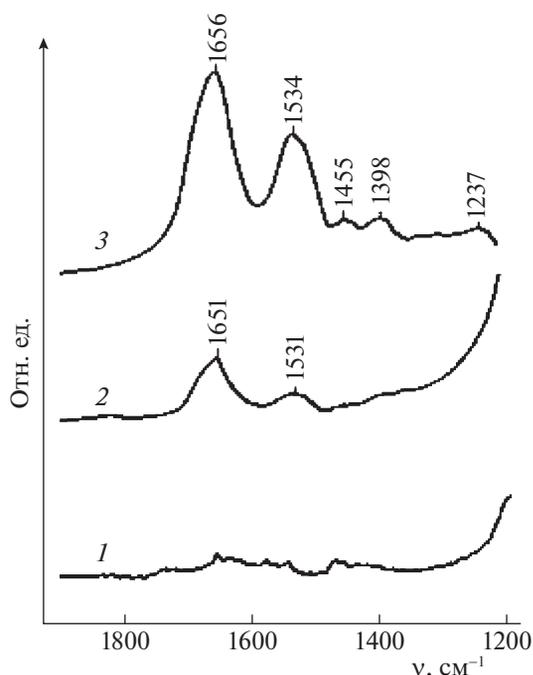


Рис. 4. ИК-спектры галлаузита до (1) и после (2) адсорбции лизоцима и лизоцима (3) в области полос Амид I и Амид II.

разования водородных связей с гидроксильными группами на внутренней поверхности нанотрубки галлаузита. Внутренний диаметр нанотрубок образца Hal-2, по-видимому, препятствует свободному проникновению молекул лизоцима внутрь нанотрубки. Диаметр нанотрубок образца Hal-1 позволяет молекулам белка проникать внутрь нанотрубки и адсорбироваться на внутренней поверхности. В результате меняется вид изотермы и величина адсорбции белка.

На рис. 4 показаны спектры лизоцима и галлаузита до и после адсорбции в области 1900–1200 см^{-1} . В спектре лизоцима (спектр 3) присутствуют полосы Амид I (1656 см^{-1}) и Амид II (1534 см^{-1}). Полоса Амид I возникает в результате взаимодействия валентных колебаний C=O и деформационных колебаний N–H в пептидной группе, на контур этой полосы влияет вторичная структура белковых макромолекул. Полоса Амид II возникает по причине деформационных колебаний связей N–H и также чувствительна к вторичной структуре макромолекул белка. В результате адсорбции макромолекул лизоцима на галлаузите в ИК-спектре образца (спектр 2) появляются полосы поглощения Амид I и Амид II. При этом наблюдается смещение максимумов поглощения в длинноволновую сторону – к 1651 и 1531 см^{-1} . Смещение максимумов Амид I и Амид II в ИК-спектре на 3–5 см^{-1} свидетельствует о незначи-

тельных изменениях во вторичной структуре белка в результате адсорбции.

Таким образом, проведенное исследование показало, что наибольшей адсорбционной емкостью в отношении лизоцима (0.962 $\text{мг}/\text{м}^2$) обладает образец галлаузита Hal-1, диаметр нанотрубок которого позволяет молекулам белка адсорбироваться на внешней и на внутренней поверхности. При адсорбции только на внешней поверхности нанотрубок (образец Hal-2) предельная адсорбция составляет 0.442 $\text{мг}/\text{м}^2$. Это близко к величине адсорбции на бипористом кремнеземе (0.467 $\text{мг}/\text{м}^2$), который адсорбирует максимальное количество лизоцима в расчете на единицу массы адсорбента – 350 $\text{мг}/\text{г}$. При адсорбции на цеолите ZSM-5 и силикалите-1 белок занимает менее 20% доступной поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kharakoz D.P., Sarvazzyan A.P. // Biopolymers. 1993. V. 33. P. 11.
2. Lee B., Richards F.M. // J. Mol. Biol. 1971. V. 55. P. 379.
3. Lee S.Y., Show P.L., Ko C.-M., Chang J.-K. // Biochem. Eng. J. 2019. V. 141. P. 210. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.10.116>
4. Avery K.L., Peixoto C., Barsellona M. et al. // Materials Today Communications. 2019. V. 19. P. 352. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.03.004>
5. Bugatti V., Sorrentino A., Gorrasi G. // Eur. Polym. J. 2017. P. 495. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.06.24>
6. Vinu A., Murugesan V., Hartmann M. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 7323. <https://doi.org/10.1021/jp037303a>
7. Diao X., Wang Y., Zhao J., Zhu S. // Chin. J. Chem. Eng. 2010. V. 18. P. 493. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60248-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60248-0)
8. Katiyar A., Ji L., Smirniotis P., Pinto N.G. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1069. P. 119. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.077>
9. Santos S.M.L., Cecilia J.A., Vilarrasa-García E. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 232. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.004>
10. Galdino F.E., Picco A.S., Sforca M.L. et al. // Colloid and Surfaces B: Biointerfaces. 2020. V. 186. P. 110677. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110677>
11. Пилипенко О.С., Атякшева Л.Ф., Крючкова Е.В., Чухрай Е.С. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. С. 1417. Pilipenko O.S., Atyaksheva L.F., Kryuchkova E.V., Chukhray E.S. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. P. 1401. <https://doi.org/10.1134/S0036024412080109>
12. Tortajada M., Ramon D., Beltran D., Amoros P. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 3859. <https://doi.org/10.1039/b504605j>
13. Yang X., Liao Z.-X., Li Y.-X., Du. L. // Microporous Mesoporous Mater. 2011. V. 143. № 1–2. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.027>

14. *Li J., Fan N., Wang X., He Z.* // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 76. P. 509.
<https://doi.org/10.1016/j.jmsec.2017.03.096>
15. *Chang Y.-K., Hiang R.-Z., Lin S.-Y. et al.* // Biochem. Engineering J. 2006. V. 28. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.029>
16. *Matsui M., Kiyozumi Y., Mizushima Y. et al.* // Separation and Purification Technology. 2015. V. 149. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.023>
17. *Enayatpour B., Rajabi M., Moradi O. et al.* // J. Molecular Liquids. 2018. V. 254. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01/079>
18. *Атякшева Л.Ф., Добрякова И.В., Иванова И.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. С. 539.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412030041>
19. *Su T.I., Lu J.R., Thomas R.R. et al.* // Langmuir. 1998. V. 4. P. 438.
20. *Joussein E., Churchman J., Petit S., Theng B.K.G.* // Clay Miner. 2005. V. 40. P. 383.
<https://doi.org/10.1180/0009855054040180>
21. *Tully J., Yendluri R., Lvov Y.* // Biomacromol. 2016. V. 17. P. 615.
<https://doi.org/10.1021/asc.biomac.5b01542>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.64;544.023.2;541.138

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПЛЕНОК ХИТОЗАН/ПОЛИАНИЛИН

© 2021 г. Е. Ю. Розова^{a,*}, З. Ф. Зоолшоев^a, И. С. Курьиндин^a,
Н. Н. Сапрыкина^a, Г. К. Ельяшевич^{a,**}

^a Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: rosova@hq.macro.ru

**e-mail: elyashevich@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 28.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Разработаны методы модификации пленок хитозана электропроводящим полимером — полианилином — на основе процессов полимеризации *in situ*. Получены композиционные системы с различным распределением фазы проводящего полимера в матрице хитозана и его количественным содержанием в композите. Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы структура и морфологические особенности композитов. Проанализированы процессы набухания образцов в средах с различной кислотностью. Исследовано влияние метода модификации на структуру и физико-химические свойства полученных композиционных систем. Показано, что электропроводность, механические и сорбционные свойства композитов зависят как от количества, так и от характера распределения фазы проводящего полимера в матрице хитозана, в то время как величина электромеханического отклика определяется содержанием полианилина в системе.

Ключевые слова: полианилин, хитозан, композиты, электропроводность, прочность, набухание

DOI: 10.31857/S0044453721010258

Прогресс в современной технике связан с развитием методов получения новых материалов, поскольку известные к настоящему времени природные и синтетические соединения уже не отвечают возрастающим требованиям химической технологии и промышленности. Одно из основных направлений в материаловедении — разработка новых композиционных материалов, сочетающих свойства составляющих их компонентов и/или обладающих новыми функциональными свойствами. Особый интерес представляет использование в качестве матриц для таких материалов природных биоразлагаемых полимеров, поскольку они безопасны для окружающей среды и не требуют решения проблем их утилизации [1–4]. Одним из наиболее многообещающих природных полимеров является хитозан благодаря таким его свойствам как биodeградируемость, химическая инертность, биосовместимость, хорошая пленкообразующая способность, низкая стоимость и доступность сырья. Кроме того, его способность к набуханию позволяет использовать его в виде нетоксичных полиэлектролитных гидрогелей в качестве искусственных мускулов, чув-

ствительных к изменению pH, температуры и составу растворителя [5].

В настоящее время одно из перспективных направлений физической химии — разработка электроуправляемых устройств, таких как сенсоры, актуаторы, органические электронные механизмы и т.п. При изготовлении такого рода систем актуальная задача состоит в получении пленочных набухающих, но не растворимых в воде, материалов, демонстрирующих электропроводность и электромеханический отклик (механическую деформацию под действием электрического поля) [6–8]. Известно [9–11], что композиционные системы на основе хитозана проявляют выраженную деформацию в электрическом поле, причем характер и величина деформации зависят от типа и pH электролита, в котором проводится активация. Электромеханический отклик в подобных системах инициируется относительно небольшим потенциалом, а изменение формы (изгиб) образца происходит за счет увеличения его объема вблизи одного из электродов и сжатия вблизи другого.

Важным направлением является использование материалов на основе хитозана в качестве

биосенсоров [12] и средств для доставки лекарств [13]. Однако, сам по себе хитозан обладает низкой проводимостью, что потребовало бы высоких электрических напряжений на управляющих приборах. Композиционные материалы, полученные модификацией матрицы хитозана проводящим компонентом, дают возможность повысить чувствительность композита как сенсора. Поведение хитозана в процессе доставки лекарств регулируется его способностью к набуханию в водных средах, а проводимость в этом случае обеспечивает контролируемость процесса. Выбор проводящих полимеров (главным образом, полианилина и полипиррола) для модификации хитозана связан с возможностью получать желаемый материал различными способами, такими как химическая полимеризация, электрополимеризация и смешение, что позволяет в широких пределах варьировать структуру и, как следствие, функциональные свойства композитов.

Проводящие полимеры способны проявлять также электромеханический отклик, обусловленный электрохимически индуцированными конформационными переходами в макромолекулах [14]. Один из перспективных материалов в качестве электроактивного компонента в управляемых устройствах — полианилин, поскольку он обладает рядом исключительных свойств: высокая собственная проводимость ($\sim 5\text{--}10$ См/см), стабильность по отношению к воздействию окружающей среды, простота синтеза и низкая стоимость сырья [15–20].

Однако электропроводящие полисопряженные полимеры, будучи жесткоцепными соединениями, характеризуются низкой пленко- или волокнообразующей способностью, высокой хрупкостью, низкой механической прочностью. Использование пленок хитозана в качестве матрицы для проведения синтеза электропроводящего полимера — перспективное направление, так как дает возможность в композиционной системе хитозан/полианилин (ХИТ/ПАНИ) соединить свойства обоих компонентов и получить материал, обладающий одновременно электроактивностью, способностью к набуханию, механической прочностью и эластичностью.

Ранее был выполнен ряд работ по получению композитов с помощью модификации хитозана полианилином различными методами. В работе [21] такие образцы были получены химической полимеризацией анилина в растворе хитозана, охарактеризована их структура и термостабильность с помощью ДСК, термогравиметрии, ИК- и УФ-спектроскопии. Электропроводность композитов не превышала 10^{-4} См/см, но могла быть увеличена формированием пространственно непрерывной фазы проводящего компонента в объеме композита.

В работе [22] композиты хитозан/полианилин были получены методом смешения растворов полианилина и хитозана с последующим отливом пленок. Авторам удалось достичь очень высокого содержания ПАНИ в смеси (до 50%), но при этом объемная проводимость образцов была очень низкой (10^{-11} См/см). Было проведено дополнительное допирование приготовленных пленок раствором соляной кислоты, которое повысило проводимость на 6 порядков, но привело к значительному ухудшению механических свойств — падению прочности и модуля упругости.

В работе [23] модификация пленок хитозана полианилином была проведена с целью преодолеть недостатки хитозановых пленок как биодegradуемых антимикробных упаковочных материалов, а именно, ухудшение их механических свойств под действием воды и влажных сред, хрупкость, низкая термическая устойчивость. Авторы отмечают, что при добавлении ПАНИ повышается антимикробная активность, увеличиваются прочность и модуль упругости пленок, а также снижается их электрическое сопротивление. В то же время присутствие жесткоцепного ПАНИ естественным образом приводит к возрастанию хрупкости образцов — падению разрывного удлинения до 1–2%.

Таким образом, повышение проводимости, определяемой методом получения и структурой композита, остается актуальной задачей, так как от нее зависит эффективность работы управляющих устройств и биосенсоров.

Цель данного исследования — разработка новых методов получения пленок хитозана, модифицированных полианилином, способных к набуханию в средах с различными рН и обладающих электроактивностью при сохранении механической прочности и эластичности. В задачу входило исследование обратимости процесса набухания композитов хитозан/ПАНИ и их сорбционных свойств в зависимости от способа модификации их поверхности (ранее эти свойства, а также электромеханический отклик, не изучались другими авторами для подобных систем), определение морфологической структуры и установление влияния способа ее формирования на функциональные характеристики полученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционных образцов ХИТ/ПАНИ были разработаны два метода (методы I и II), основанные на процессе полимеризации анилина на пленках хитозана. В работе использовали хитозан фирмы Aldrich Chemical Company, Inc, (США) с $M_w = 2.5 \times 10^5$.

Матричные пленки хитозана отливали на стекле из 1.5%-го раствора хитозана в 2%-й уксус-

ной кислоте. Раствор готовили при комнатной температуре в режиме постоянного перемешивания в течение 1 суток. Полученный раствор отливали на стеклянную подложку и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 1 недели. Затем пленки снимали со стекла и сушили в свободном состоянии под вакуумом в течение 1 суток для удаления остатков влаги.

При получении по методу I (одностадийному) пленку хитозана помещали непосредственно в полимеризационную смесь сразу после смешивания растворов окислителя (0.25 М раствор перокси-дисульфата аммония в 1 М HCl) и мономера (0.2 М раствор гидрохлорида анилина в 1 М HCl) и выдерживали в течение 1 суток. После этого образцы извлекали из полимеризационной среды и промывали до полного удаления гомополимера с поверхности композита, высушивали на воздухе, а затем под вакуумом до постоянной массы.

Метод II (двухстадийный) включал в себя следующие стадии: набухание исходной пленки хитозана в растворе окислителя и затем выдерживание набухшей пленки в растворе мономера. Для этого исходную (матричную) пленку хитозана погружали в 0.25 М раствор окислителя – перокси-дисульфата аммония в 1 М HCl и выдерживали в нем 30 мин, затем набухший образец помещали в 0.2 М раствор мономера анилина в 1 М HCl на 24 ч. Полученный композит извлекали из полимеризационной среды, промывали до полного удаления остатков гомополимера. После этого сушили сначала на воздухе, затем под вакуумом.

Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе SUPRA-55VP (ZEISS, Германия). Поперечные сечения пленок (сколы) получали методом хрупкого разрушения при раскалывании их в жидком азоте.

Исследование механических свойств проводили при комнатной температуре на разрывной машине 2166 P-5 (“Точприбор”, Иваново). Исходные (“сухие”) и набухшие в парах воды до равновесного состояния пленочные образцы хитозана и композитов ХИТ/ПАНИ длиной 20 мм и шириной 2 мм подвергали одноосному растяжению со скоростью 20 мм/мин. Механические характеристики (модуль упругости, разрывное напряжение и относительную деформацию при разрыве) определяли по кривым напряжение–деформация. При расчете модуля упругости использовали область малых деформаций (до 3%), в которой зависимость напряжения от деформации близка к линейной (область упругих деформаций). Проводили не менее 5 измерений, разброс значений которых не превышал 10% от рассчитанных величин.

Изучение процессов набухания пленок ХИТ/ПАНИ, полученных указанными выше способами, проводили в растворах 2 М NaCl, 1 М

NaOH и 0.1 М HCl. Равновесную степень набухания Q (г/г) рассчитывали по формуле:

$$Q = (m_{\text{eq}} - m_{\text{ini}})/m_{\text{ini}},$$

где m_{eq} – масса образца по достижении равновесной степени набухания, m_{ini} – масса исходного образца.

Для оценки обратимости процесса набухания образцы ХИТ/ПАНИ после достижения равновесной степени набухания высушивали на воздухе, контролируя изменение их массы во времени (X). Для полного удаления растворителя, образцы выдерживали под вакуумом в течение 1 суток. Изменение массы рассчитывали по формуле:

$$X = [(m_{\text{dr}} - m_{\text{ini}})/m_{\text{ini}}] \times 100\%,$$

где m_{dr} – масса высушенного образца, m_{ini} – масса исходного образца.

Электрические свойства композиционных систем характеризовали проводимостью, которую измеряли при комнатной температуре стандартным четырехточечным методом Ван-дер-По с помощью потенциостата Р-30 (“Элинс”, Россия).

Электромеханический отклик образцов исследовали в среде электролита (2 М водный раствор NaCl) с использованием специально сконструированной ячейки. Образец, набухший до равновесного состояния, помещали в электролит в пространство между парой стеклоуглеродных пластин – электродов, находящихся на расстоянии 10 мм от образца. Электроды присоединяли к лабораторному блоку питания HY5002 (“Mastech”, Китай). На образцы подавали постоянное напряжение 1 В и фиксировали их изгибную деформацию с помощью видеорегистрации. Изгибную деформацию определяли как угол между исходным вертикальным положением образца и положением после достижения равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведение модификации пленок хитозана проводящим ПАНИ двумя разными способами позволило получить композиты ХИТ/ПАНИ с различным характером распределения проводящей фазы в композите. Измерения показали, что более высокое количество ПАНИ (10%) содержали образцы, полученные методом II. В этом случае исходная пленка хитозана сначала набухла в растворе окислителя, что позволяло раствору не только смочить поверхность пленки, но и проникнуть в глубину матрицы, а затем шла полимеризация анилина в матрице хитозана, набухшей в растворе окислителя. Следовательно, реакция полимеризации проходила во всем объеме, занятом мономером, и слой ПАНИ образовывался как на поверхности пленки, так и в части объема матрицы, содержащей мономер. При использова-

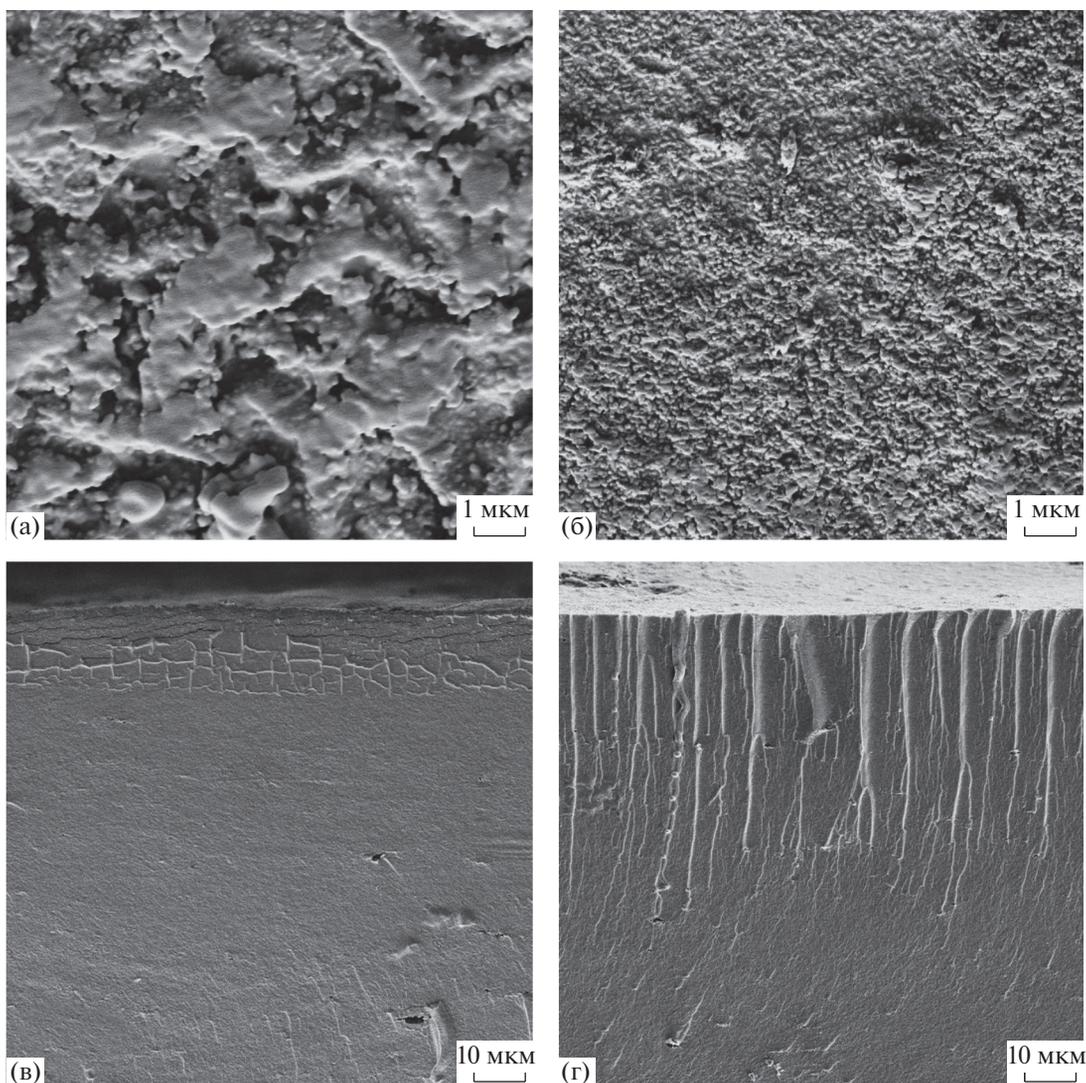


Рис. 1. Электронно-микроскопические картины поверхности (а, б) и скола (в, г) образцов ХИТ/ПАНИ, полученных методами I (а, в) и II (б, г).

нии метода I пленку хитозана помещали непосредственно в полимеризационную смесь, и реакция полимеризации шла только на поверхности пленки, что приводило к образованию однородного, но достаточно тонкого слоя ПАНИ и, соответственно, меньшему содержанию ПАНИ в композите ХИТ/ПАНИ-I (6%), чем в ХИТ/ПАНИ-II.

Морфология и электропроводность композитов ХИТ/ПАНИ

Морфологическая структура композитов и расположение в них проводящего компонента видны на электронно-микроскопических (СЭМ) снимках образцов ХИТ/ПАНИ. На рис. 1 представлены картины поверхности и поперечного сечения (скола) композитов, полученных использованными методами. Поверхность образца

ХИТ/ПАНИ-II состоит из частиц ПАНИ чешуйчатой формы с размерами 50–100 нм, полимеризованного в матрице набухшего хитозана. На поверхности композитов ХИТ/ПАНИ-I видны крупные, связанные между собой образования микронного размера, имеющие характерную для проводящего ПАНИ морфологию. Пространство между ними заполнено более мелкими частицами, по форме аналогичными морфологическим образованиям, встроенным в матрицу хитозана в образцах ХИТ/ПАНИ-II.

На микрофотографиях скола видно, что композиционные системы ХИТ/ПАНИ-I содержат слой ПАНИ только на поверхности пленки хитозана, в то время как в композитах ХИТ/ПАНИ-II он образуется не только на поверхности пленки, но и в прилегающей к поверхности части объема с высокой степенью ее заполнения.

Морфологические особенности структуры проводящей фазы ПАНИ в композитах, полученных разными методами, определяют различия в электрических свойствах композиционных систем ХИТ/ПАНИ. Измерения показали, что образцы ХИТ/ПАНИ-I содержат меньшее количество проводящего компонента, но при этом они характеризуются более высокой проводимостью, чем пленки ХИТ/ПАНИ-II: величины поверхностной и объемной проводимости составили соответственно 1.32×10^{-1} и 1.5×10^{-5} См/см для ХИТ/ПАНИ-I и 9.4×10^{-2} и 5.0×10^{-6} См/см для ХИТ/ПАНИ-II. Этот результат объясняется тем, что синтез полианилина на высушенной пленке хитозана приводит к формированию пространственно непрерывной фазы ПАНИ и образованию сплошного проводящего покрытия (рис. 1а). В то же время при полимеризации анилина на набухшей пленке хитозана частицы проводящего компонента распределены в среде хитозана, что нарушает связь между элементами проводящей фазы и снижает проводимость композитов ХИТ/ПАНИ-II по сравнению с ХИТ/ПАНИ-I.

Механические характеристики исследуемых образцов

Распределение фазы жесткоцепного ПАНИ в матрице хитозана определяет механические свойства полученных композиционных образцов. Деформационно-прочностные характеристики были рассчитаны из кривых напряжение–деформация для исходных пленок хитозана и композитов в “сухом” состоянии, а также для пленок, набухших в парах воды, поскольку поведение в водных средах – важная характеристика способных к набуханию систем. Данные представлены в табл. 1. Время набухания до равновесного состояния было практически одинаково для всех образцов и составляло ~10 суток.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что формирование тонкого однородного слоя ПАНИ на поверхности исходной пленки в результате полимеризации по методу I приводит к увеличению прочности и модуля упругости композита при незначительном падении разрывного удлинения по сравнению с данными для пленок хитозана. Слой ПАНИ в данном случае играет роль упрочняющей сетки и уменьшает количество дефектов хитозановой пленки вследствие заполнения их полианилином при полимеризации. Для сухих образцов ХИТ/ПАНИ-II наблюдается значительное падение прочности и разрывного удлинения при одновременном возрастании модуля упругости. Формирующийся в результате данного метода модификации слой ПАНИ имеет большую толщину (по сравнению со слоем ПАНИ в образцах ХИТ/ПАНИ-I) и, заполняя приповерхностную часть матричной пленки, вызывает ча-

Таблица 1. Механические свойства композиционных систем ХИТ/ПАНИ в сухом и набухшем состояниях (d – толщина, σ – прочность, E – модуль упругости, ϵ – удлинение при разрыве)

Образец	d , мкм	σ , МПа	E , МПа	ϵ , %
Хитозан	102/136	100/43	3000/1200	8.0/41
ХИТ/ПАНИ-I	121/125	120/54	3700/1800	7.5/23
ХИТ/ПАНИ-II	116/118	85/51	4100/1900	2.5/17

Примечание. В числителе помещены данные для сухих пленок, в знаменателе – для образцов, набухших в парах воды до равновесного состояния.

стичное разрушение ее поверхности, что и приводит к падению прочности и эластичности. Увеличение модуля упругости обоих композитов по сравнению с данными для пленок хитозана происходит в результате введения жесткоцепного компонента, и соответственно связано с количественным его содержанием в композиционной системе.

Измерения, проведенные для набухших образцов (табл. 1), показали, что жесткоцепной ПАНИ оказывает упрочняющее действие на набухшие пленки хитозана. Несмотря на то, что набухание приводит к некоторому снижению механических характеристик по сравнению с этими величинами для сухих пленок (что естественно), все набухшие образцы сохраняют прочность и модуль упругости на достаточно высоком уровне, и при этом они приобретают эластичность: если для сухих пленок разрывное удлинение составляет несколько процентов (табл. 1), то для набухших образцов его величина измеряется десятками процентов, несмотря на присутствие в композите ненабухающего жесткоцепного компонента.

Сорбционные свойства пленок хитозана и композитов ХИТ/ПАНИ

Сорбционные свойства исходных пленок хитозана и композиционных систем ХИТ/ПАНИ были исследованы методом измерения степени набухания в растворах 2 М NaCl, 0.1 М HCl, 1 М NaOH, по кривым кинетики набухания (табл. 2). Время набухания до равновесного состояния составляло 4, 5 и 2 ч для указанных выше сред, соответственно.

Как видно в табл. 2, введение ПАНИ в матрицу хитозана приводит к снижению степени набухания всех композиционных систем, независимо от способа модификации, по сравнению с исходной хитозановой пленкой, что связано с образованием фазы жесткоцепного полимера ПАНИ, оказывающего фиксирующее действие на матрицу. Измерения показали, что равновесные степени на-

Таблица 2. Сорбционные свойства пленок хитозана и композитов ХИТ/ПАНИ в различных средах

Образец	2 М (NaCl)		0.1 М (HCl)		1 М (NaOH)	
	Q, г/г	X, %	Q, г/г	X, %	Q, г/г	X, %
Хитозан	1.5	+13.3	2.5	-17	1.9	-5.7
ХИТ/ПАНИ-I	1.4	+9.8	2.0	-8	1.6	-7.3
ХИТ/ПАНИ-II	1.2	+7.7	1.7	-16	1.4	-13.7

бухания образцов ХИТ/ПАНИ в кислоте выше, чем в растворах соли и щелочи, и зависят от способа их получения. Приведенные в табл. 2 данные показывают, что для пленок, полученных одностадийным методом, наблюдаются более высокие степени набухания, чем для ХИТ/ПАНИ-II. Поскольку основным набухающим компонентом в композитах является хитозан, то его количество и определяет степень набухания – содержание хитозана в ХИТ/ПАНИ-II меньше, чем в ХИТ/ПАНИ-I.

Для полученных композитов была исследована обратимость процессов набухания в средах с разными рН. В табл. 2 приведены изменения массы пленок после высушивания по отношению к массе исходных образцов. Время высушивания для всех образцов в несколько раз превышало время набухания и составляло ~1 сутки.

Как видно в табл. 2, для всех образцов наблюдалось увеличение массы после процесса набухания в растворе соли, что может быть вызвано сорбцией ионов соли хитозаном, о чем свидетельствует уменьшение величины X с понижением доли хитозана в композите. Уменьшение массы образцов в случае сорбции в растворе HCl объясняется известными процессами деструкции хитозана под действием кислоты, что наблюдалось нами ранее [24]. Особенно сильное снижение массы имеет место для образцов ХИТ/ПАНИ-II, в которых матрица хитозана более доступна для кислоты вследствие особенностей структуры слоя, сформированного включением частиц ПАНИ в матрицу хитозана. В то же время в пленках ХИТ/ПАНИ-I, где сплошной слой ПАНИ препятствует доступу кислоты, это снижение выражено значительно слабее. Уменьшение массы образцов, подвергнутых набуханию в растворе щелочи, можно объяснить тем, что в щелочи происходит дедопирование ПАНИ, т.е. переход иона допанта из образца в раствор, поэтому снижение массы тем больше, чем выше содержание ПАНИ в образце. Повторное проведение циклов набухания/контракция показало, что в кислой среде композиты, в отличие от хитозана, демонстрируют полную обратимость указанных процессов, что свидетельствует о стабильности данных си-

стем в этой среде. В остальных растворах на последующем цикле образцы показывают более низкую степень набухания и незначительную потерю массы.

Электромеханический отклик композиционных систем ХИТ/ПАНИ

Электропроводность композиционных систем ХИТ/ПАНИ и их способность к набуханию в электролитах позволяют наблюдать в них электромеханический отклик. В данной работе в качестве электролита использовали водный раствор NaCl. Выбор электролита основывался на предварительно проведенных экспериментах, которые показали, что электромеханический отклик, а именно, угол отклонения, достигает более высоких значений в нейтральной среде, чем в кислоте, и характеризуется более высокой скоростью проявления эффекта.

Электромеханический отклик был определен для образцов, достигших равновесного набухания в используемом растворе. Измерения показали, что при включении электрического поля образцы демонстрируют изгибную деформацию в сторону положительного электрода (анода) (рис. 2). В проведенном эксперименте для образцов, полученных двухстадийным методом, наблюдается более высокое значение угла изгиба (35°); чем для образцов ХИТ/ПАНИ-I (20°). Данные результаты свидетельствуют о том, что хотя композиты ХИТ/ПАНИ, полученные методом I, характеризуются более высокими значениями электропроводности, величина электромеханического отклика определяется содержанием проводящего полимера в композите, которое в ХИТ/ПАНИ-II выше, чем в ХИТ/ПАНИ-I (10 и 6% соответственно).

Существенно отметить, что электромеханический отклик в полученных композитах проявляется уже при приложении очень низких напряжений (1 В); при увеличении напряжения до 2.5 В угол отклонения достигает значения 43°.

Таким образом, разработаны методы модификации пленок природного полисахарида (хитозана) введением в них электропроводящего компонента, обладающих способностью к деформации под действием электрического поля. Проведенные исследования показали, что композиты, полученные одностадийным методом, обладают наилучшим комплексом физико-механических свойств (электропроводность, механическая прочность и эластичность, сорбционная способность) благодаря морфологическим особенностям их структуры. В то же время образцы, полученные двухстадийным методом, демонстрируют более высокую величину электромеханического отклика вследствие содержания в них большей

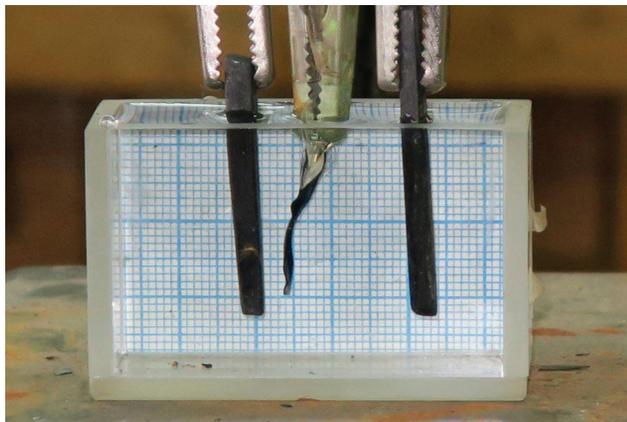


Рис. 2. Измерительная ячейка для определения электромеханического отклика.

доли проводящего компонента. Данные материалы ХИТ/ПАНИ могут быть использованы в системах управляемой подачи функционального вещества, предварительно иммобилизованного в их объеме, а также в мини- и микрогабаритных исполнительных устройствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khairkar S.R., Raut A.R.* // Amer. J. Materials Science and Engineering. 2014. V. 2. № 4. P. 62. <https://doi.org/10.12691/ajmse-2-4-3>
2. *Yang J., Hou J., Zhu W. et al.* // Synth. Met. 1996. V. 80. № 3. P.283.
3. *Majeti N.V., Kumar R.* // Reactive & Functional polymer. 2000. V. 46. P. 1.
4. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
5. *Kim S.J., Yoon S.G., Kim I.Y., Kim S.I.* // J. Applied Polymer Science. 2004. V. 91. P. 2876.
6. *Sun S., Mak A.F.T.* // J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 2001. V. 39. P. 236.
7. *Дмитриев И.Ю., Иванов В.П., Боброва Н.В. и др.* // Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1472.
8. *Osada Y., Gong J.* // Prog. Polym. Sci. 1993. V. 18. P. 187.
9. *Kim S.J., Kim M.S., Shin S.R. et al.* // Smart Material Structure. 2005. V. 14. P. 889.
10. *He Q., Yu M., Xu Y. et al.* // Smart Material Structure. 2015. V. 24. P. 065026
11. *Altinkaya E., Seki Y.S., Yilmaz O.C. et al.* // Composites Science and Technology. 2016. V. 129. P. 108.
12. *Tsai Y., Chen S., Liaw H.W.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2007. V. 125. P. 474.
13. *Nunthanid J., Laungtana-anan M., Sriamornsak P. et al.* // J. Controlled Release. 2004. V. 99. P. 15.
14. *Otero T.F.* // Polymer Reviews. 2013. V. 53. № 3. P. 311.
15. *Skotheim T.A.* Handbook of Conducting Polymers. Second Edition. New York: Marcel Dekker Inc., 1997. 1120 p.
16. *Ельяшевич Г.К., Смирнов М.А.* // Высокомолекул. соед. 2012. Т. 54А. № 11. С. 1675.
17. *Gok A., Sari B., Talu M.* // Synthetic Metals. 2004. V. 142. P. 41.
18. *Gamgopadhyay R., De A., Ghosh G.* // Ibid. 2001. V. 123. P. 21.
19. *Cho M.S., Park S.Y., Hwang J.Y., Choi H.J.* // Materials Science and Engineering C. 2004. V. 24. P. 15.
20. *Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu.* // Polym. for Advanced Technologies. 2002. V. 13. № 10–12. P. 725.
21. *Yavuz A.G., Uygun A., Bhethanabotla V.R.* // Carbohydrate Polymers. 2009. V. 75. P. 448.
22. *Thanpitcha T., Sirivat A., Jamieson A.M., Rujiravanit R.* // Ibid. 2006. V. 64. P. 560.
23. *Mohammadi B., Pirsas S., Alizadeh M.* // Polymers and Polymer Composites. 2019. P. 1. [journals.sagepub.com/home/ppc](https://doi.org/10.1177/0967391119851439) <https://doi.org/10.1177/0967391119851439>
24. *Belnikevich N., Rosova E., Malakhova I. et al.* // J. Research Updates in Polymer Science. 2016. V. 5. № 2. P. 80.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.5 + 544.723.23

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО УДЕРЖИВАНИЯ
ХИРАЛЬНЫХ ОКСАЗОЛОПИРРОЛОХИНОЛОНОВ НА НЕПОДВИЖНОЙ
ФАЗЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ РИСТОЦЕТИНОМ А

© 2021 г. М. В. Степанова^а, Л. Д. Аснин^{а,*}, А. А. Ботева^а, О. П. Красных^а, И. В. Фефилова^а

^а Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990 Пермь, Россия

*e-mail: asninld@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2020 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Изучены механизмы удерживания и разделения энантиомеров ряда хиральных оксазолопирролохинолонов на неподвижной фазе с привитым макроциклическим антибиотиком ристоцетином А в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии с подвижными фазами состава вода–ацетонитрил. Установлено, что зависимость фактора удерживания от концентрации CH_3CN в подвижной фазе имеет U-образную форму, дано объяснение этого явления. Изучена термодинамика адсорбции оксазолопирролохинолонов на разных участках указанной зависимости. Предположено, что адсорбционный комплекс образуется путем вхождения оксазольного фрагмента молекулы адсорбата внутрь хиральной полости привитого селектора. Обсуждено влияние природы заместителя у хирального атома углерода оксазолопирролохинолонов на энантиоразделение.

Ключевые слова: хиральная хроматография, 4-хинолоны, энантиомеры, механизм удерживания, ристоцетин

DOI: 10.31857/S0044453721010271

Хиральные неподвижные фазы (ХНФ) с привитыми гликопептидными макроциклическими антибиотиками используются для хроматографического разделения оптических изомеров разных классов хиральных соединений [1–4]. Наиболее подробно исследованы механизмы удерживания и закономерности хроматографического поведения на этих адсорбентах аминокислот и их производных [4], арилпропановых кислот [5, 6] и гидроксикарбоновых кислот [7, 8]. Обсуждался механизм энантиораспознавания антибиотиковыми селекторами дипептидов [9]. Недавно была продемонстрирована возможность разделения на ХНФ с привитыми макроциклическими антибиотиками эремомицином [10] и ристоцетином А [11] энантиомеров оксазолопирролохинолонов (далее для краткости пирролохинолонов) – производных аннелированного с пирролом 4-хинолона (табл. 1). По-видимому, это первые примеры энантиоразделения аннелированных хинолонов на подобных ХНФ и одни из немногих примеров энантиоразделения данной группы соединений [12], привлекая внимание исследователей благодаря перспективам применения в лекарственных средствах [10, 12]. В этой связи представляло интерес изучить механизмы удерживания и энантиораспознавания пирролохинолонов на антибиотиковых адсорбентах. Дополни-

тельный интерес вызывало расположение асимметрического атома углерода – в месте сочленения двух циклов, что обуславливало особую “жесткую” структуру хирального центра. Такие вещества редко становились предметом исследований в хиральной хроматографии.

В качестве исследуемого адсорбента в представленной работе мы выбрали силикагель с привитым ристоцетином А (Nautilus-R) (рис. 1), поскольку он характеризовался более высокой энантиоселективностью по отношению к рассмотренным соединениям, чем эремомициновая неподвижная фаза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли на жидкостном хроматографе LC-20 ADXR (Shimadzu, Япония), оснащенном прецизионным насосом, диодно-матричным детектором, автодозатором и термостатом колонок. Измерения проводили на колонке Nautilus-R (4.6 × 250 мм) с привитым ристоцетином А с размером частиц насадки 6 мкм производства ЗАО “БиоХимМак СТ” (Москва). Подвижными фазами (ПФ) служили смеси деионизованной воды с ацетонитрилом (“х.ч.”). Концентрацию ацетонитрила варьировали в диапазоне от 20 до 100% (здесь и далее указаны объ-

Таблица 1. Факторы удерживания и коэффициент разделения энантимеров пирролохинолонов для различных составов подвижной фазы

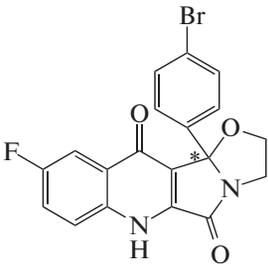
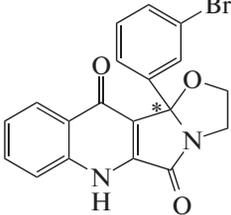
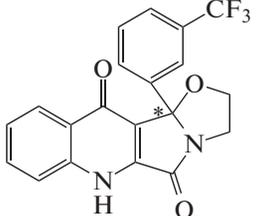
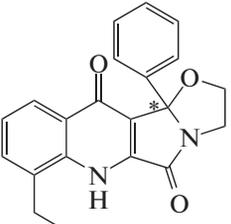
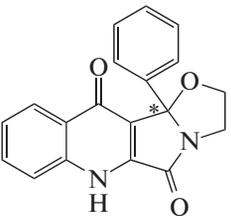
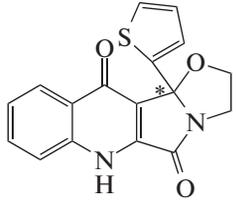
Соединение (lg K_{ow})	Структурная формула*	CH ₃ CN, %	k_1	k_2	α
I (2.32)		20	7.71	7.71	1.00
		30	2.00	2.00	1.00
		40	0.59	0.59	1.00
		50	0.17	0.17	1.00
		60	0.00	0.00	—
		70	-0.06	-0.06	—
		90	0.16	0.16	1.00
		98	1.70	1.70	1.00
		100	5.80	5.80	1.00
		II (2.17)		20	4.69
30	1.21			1.34	1.11
40	0.43			0.43	1.00
50	0.12			0.12	1.00
80	-0.02			-0.02	—
90	0.19			0.19	1.00
95	0.59			0.63	1.08
98	1.44			1.59	1.10
100	4.38			4.38	1.00
III (2.26)				20	2.57
		30	0.69	0.69	1.00
		40	0.16	0.16	1.00
		80	-0.09	-0.09	—
		90	0.08	0.08	1.00
		95	0.35	0.35	1.00
		98	0.84	0.89	1.06
		100	2.28	2.28	1.00
IV (2.24)		20	2.70	3.37	1.25
		30	0.75	0.94	1.25
		40	0.22	0.29	1.31
		50	0.05	0.05	1.00
		80	-0.06	-0.06	—
		90	0.11	0.11	1.00
		95	0.35	0.39	1.12
		98	0.80	0.91	1.14
		100	2.27	2.27	1.00
		V (1.34)		20	2.64
30	0.88			1.06	1.21
40	0.34			0.42	1.24
50	0.13			0.16	1.30
70	0.00			0.00	—
80	0.04			0.04	1.00
90	0.26			0.29	1.12
95	0.70			0.80	1.15
98	1.60			1.88	1.17
100	4.21			4.85	1.15

Таблица 1. Окончание

Соединение (lg K_{ow})	Структурная формула*	CH ₃ CN, %	k_1	k_2	α
VI (1.32)		20	3.31	3.31	1.00
		30	1.12	1.12	1.00
		40	0.46	0.46	1.00
		50	0.19	0.19	1.00
		80	0.07	0.07	1.00
		90	0.31	0.31	1.00
		98	1.73	1.88	1.08
		100	5.32	5.32	1.00

* Звездочкой отмечен хиральный центр

емные проценты). Расход ПФ составлял 1 мл/мин. Хроматограммы записывали на длине волны 254 нм. Объем пробы был 2 мкл. Фактор удерживания аналитов (k) определяли с боль-

шинством составов ПФ при температуре 25°C, однако при содержании ацетонитрила 30 и 98% измерения выполняли при 20, 25, 30 и 40°C для вычисления термодинамических характеристик

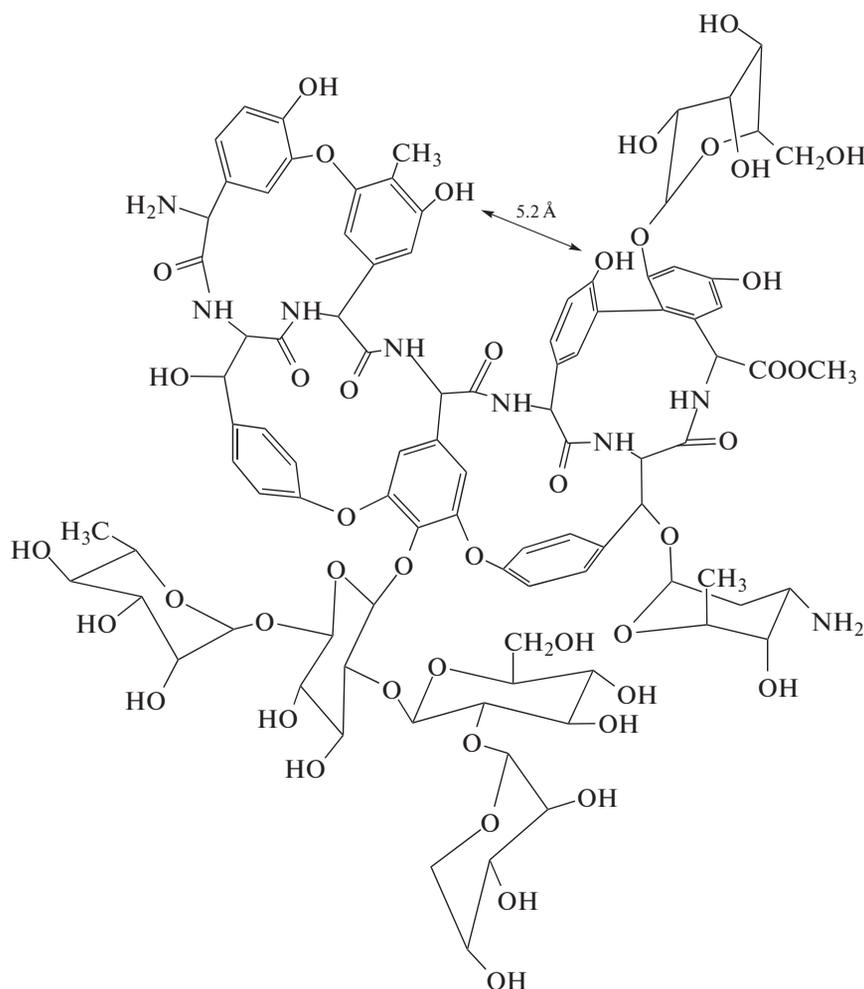


Рис. 1. Хиральный селектор ристоцетин А. Двусторонней стрелкой показано минимальное расстояние между функциональными группами на противоположных стенках хиральной полости.

адсорбции. Исследуемые соединения получали в виде рацематов известным методом [13] и очищали двойной перекристаллизацией. Для измерений использовали их растворы в ацетонитриле, концентрация которых не превышала 1 мг/мл и подбирались таким образом, чтобы ее двукратное увеличение не изменяло заметно времени удерживания пиков. Соблюдение этого условия обеспечивает нахождение концентрации адсорбата в линейной области изотермы адсорбции. Каждое измерение повторяли 3 раза. Мертвый объем колонки (V_0) определяли по 1,3,5-три-*трет*-бутилбензолу (ТтББ), элюируя его чистым метанолом (“х.ч.”) [14]. В расчеты вносили поправку на внеколоночный объем, который определяли в системе без колонки. Стандартные энтальпию (ΔH^0) и энтропию (ΔS^0) адсорбции из раствора вычисляли по уравнению Вант-Гоффа:

$$\ln k = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} + \ln \beta, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура колонки, R – универсальная газовая постоянная, а β – фазовое отношение. Его рассчитывали через геометрический (V_{col}) и мертвый объемы колонки как $\beta = (V_{\text{col}} - V_0)/V_0$. Линейная зависимость в координатах $\ln k - 1/T$ с коэффициентом корреляции не меньше 0.998 наблюдалась для всех исследованных систем.

Расчет геометрии молекул осуществляли методом MM2 для условий газовой фазы, используя модуль ChemBio 3D из программного пакета ChemOffice 2008 (Perkin Elmer Informatics Inc.). Коэффициент распределения пирролохинолонов в системе *n*-октанол/вода (K_{ow}) находили методом инкрементов, встроенным в модуль ChemBioDraw программного пакета ChemOffice 2008.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общие закономерности удерживания и энантио-разделения. Рассмотрены шесть пирролохинолонов (табл. 1), отличающихся природой заместителя у хирального центра и положением и природой боковых заместителей. Их характеристики удерживания и энантиоселективности приведены в табл. 1 как функции состава ПФ. Видно, что для всех соединений наблюдается U-образная зависимость фактора удерживания от содержания ацетонитрила, причем для пирролохинолонов I–IV с относительно высокой общей гидрофобностью ($\lg K_{ow} = 2.2–2.3$) удерживание в чистом ацетонитриле меньше, чем в 20% CH_3CN . Обратная закономерность наблюдается для менее гидрофобных ($\lg K_{ow} \approx 1.3$) соединений V и VI, что, вероятно, объясняется различием в сольватации молекул с разной гидрофобностью в водной и органической подвижных фазах. В чистой воде ни

один из исследованных пирролохинолонов не растворяется и из колонки не элюируется. В общем, растворимость пирролохинолонов в водно-ацетонитрильных смесях невелика, тем не менее в элюентах, содержащих 20–30% воды, они практически не удерживаются и даже характеризуются незначительными отрицательными значениями k , т.е. элюируются быстрее неудерживаемого трейсера. В сопоставимых условиях наибольшее удерживание демонстрируют соединения I и II с объемным бромфенильным радикалом у хирального атома углерода. В то же время соединение III также с объемным *m*-трифторметилфенильным радикалом у хирального центра характеризуется наименьшим удерживанием. При этом общая гидрофобность всех трех молекул примерно одинакова (табл. 1). Можно предположить, что в отличие от меньшего по размеру атома Br разветвленная CF_3 -группа препятствует оптимальному, необходимому для прочного связывания, расположению молекулы аналита относительно привитого селектора.

Отчетливо прослеживается влияние заместителя у хирального центра на селективность разделения энантиомеров, характеризуемую коэффициентом разделения $\alpha = k_2/k_1$ (индексы 1 и 2 указывают на первый и второй элюируемый энантиомер). Лучше всего расщепляются на исследуемой ХНФ рацематы пирролохинолонов с фенильным заместителем (IV и V). Меньшую энантиоселективность, и в более узких диапазонах состава ПФ, демонстрируют пирролохинолоны с более крупным фенильным радикалом, модифицированным в *meta*-положении (II и III). Природа модифицирующей группы (Br или CF_3) не сильно влияет на энантиоселективность, но влияет на удерживание. Положение модифицирующей группы, наоборот, оказывает некоторое влияние на энантиоразделение. Так, энантиомеры I с *n*-бромфенильным заместителем у асимметрического центра не разделяются ни при каких условиях. Полагаем, что боковая группа в *para*-положении не приводит к стерическим затруднениям при вращении заместителя вокруг связи, соединяющей его с хиральным атомом углерода, когда молекула аналита взаимодействует с хиральным селектором. В то же время при вращении *m*-бромфенильного радикала такие затруднения могут возникать. Стерические осложнения часто оказываются благоприятными для энантиоразделения, хотя и приводят к образованию менее прочных адсорбционных комплексов.

Замена фенильного радикала тиенильным приводит к ухудшению энантиоселективности – соответствующий тиенилзамещенный пирролохинолон VI демонстрирует слабую способность к разделению энантиомеров только с ПФ, содержащей 98% CH_3CN . Мы связываем это с (а) мень-

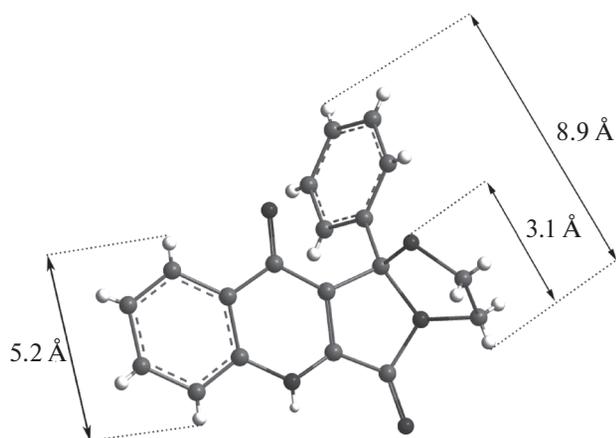


Рис. 2. Структура пирролохинолонов на примере соединения V.

шим размером тиенильного радикала и (б) лучшей способностью этого радикала по сравнению с фенильной группой к π -взаимодействию (сольватохромный параметр π -взаимодействия тиофена превышает таковой бензола [15]). Действительно, тиенилпроизводное VI прочнее удерживается в колонке, чем его фенилзамещенный аналог V. Возможно, оба зеркальных изомера тиенил- и фенилпроизводных пирролохинолонов участвуют в π -донорно-акцепторном взаимодействии между данным заместителем и одной из групп ристоцетина А. При этом формирование более прочной связи и отсутствие стерических ограничений вследствие меньшего размера тиенильного радикала стабилизируют такую структуру комплекса “гость–хозяин” для VI, прочность которой оказывается менее чувствительной к стереоконфигурации “гостя”. Отметим, что в исследованных системах более прочное удерживание в целом ассоциируется с меньшими значениями α .

Приведенные выше рассуждения основаны на гипотезе, согласно которой, исследуемые соединения входят в хиральную полость привитого селектора оксазольным фрагментом, содержащим асимметричный атом углерода. Указанная полость образована четырьмя макроциклическими кольцами, составляющими агликоновый скелет ристоцетина А (рис. 1). Ее отверстие имеет сложную изогнутую форму с минимальным диаметром 5.2 Å [16]. Включение пирролохинолонов внутрь этой полости через хинолоновый конец маловероятно по стерическим соображениям, так как ширина этого фрагмента составляет 5.1 Å (рис. 2) и принимает еще большие значения при наличии боковых заместителей как в IV. В то же время ширина оксазольного фрагмента в наибольшем сечении составляет ~ 3.1 Å; хинолоновая группа и арильный заместитель отклоняются от

него на угол 110–120°, позволяя этому фрагменту входить в полость агликоновой части селектора. Арильный заместитель играет при этом модулирующую роль за счет взаимодействия с периферийными группами макроцикла. Косвенно это подтверждается сравнением аналитов IV и V. Несмотря на наличие боковой этильной группы в положении С7 у IV, мы не наблюдаем существенного различия в разделении энантиомеров данных соединений, что указывает на отсутствие взаимодействия хинолонового фрагмента с центром хирального распознавания.

Влияние состава подвижной фазы на удерживание. U-образная зависимость k от содержания органического компонента ПФ наблюдалась на антибиотиковых ХНФ как для относительно гидрофобных (5-метил-5-фенилгидантоин [1, 17]), так и для более гидрофильных (аминокислоты [18, 19]) соединений. Такое поведение авторы объясняли тем, что в растворах с высоким содержанием воды удерживание определяется гидрофобными взаимодействиями, вклад которых уменьшается с увеличением доли органического компонента. При некотором составе ПФ они перестают влиять на удерживание аналитов. При дальнейшем увеличении содержания органического компонента, однако, начинает расти вклад электростатических взаимодействий, благодаря уменьшению диэлектрической проницаемости, и фактор удерживания возрастает. В случае апротонного растворителя ацетонитрила уменьшение содержания воды в ПФ ниже 30% способствует образованию водородных связей между аналитом и соответствующими группами ХНФ, что также вносит существенный вклад в рост k [2].

Действительно, логично предположить, что наличие убывающей и возрастающей ветвей на графике зависимости k от ϕ (объемная доля органического растворителя) свидетельствует о действии разнонаправленных факторов, являющихся функциями состава ПФ. Указанная зависимость представлена на рис. 3 в координатах $\lg k - \phi$ (за исключением точек с отрицательным значением k). Как видно, $\lg k$ линейно уменьшается в диапазоне ϕ от 20 до 50%, т.е. до концентрации ацетонитрила, при которой наблюдается потеря удерживания. Считается, что такое поведение характерно для обращенно-фазного режима хроматографии [20] и свидетельствует об увеличении элюирующей силы бинарного растворителя за счет улучшения его сольватирующей способности по отношению к аналиту. Действительно, гидрофобные пирролохинолоны должны хуже сольватироваться водой и лучше органическим растворителем. На практике мы наблюдали улучшение растворяющей способности смесей $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$ в отношении исследуемых веществ с ростом доли ацетонитрила. В то же время данные,

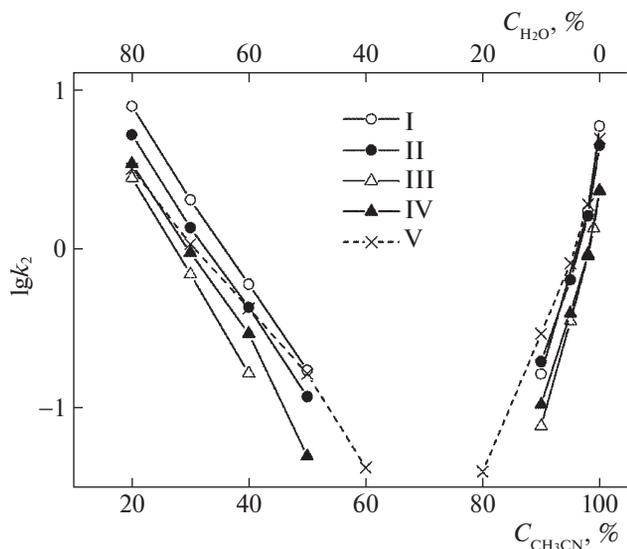


Рис. 3. Зависимость логарифма фактора удерживания второго элюируемого энантиомера от состава ПФ. На нижней шкале показана концентрация ацетонитрила, на верхней шкале — концентрация воды (объемные доли). Данные для соединения VI не отличались в масштабе графика от данных для соединения V, поэтому не показаны на рисунке.

представленные в координатах модели нормально-фазовой хроматографии Снайдер–Сочевинского [21], также демонстрируют близкую к линейной зависимость в диапазоне $\phi < 50\%$ (рис. 4а). В указанной модели $\lg k$ является линейной функцией $\lg x_D$, где x_D — мольная доля компонента ПФ, играющего роль десорбента. Логично в качестве такового на убывающей ветви принять ацетонитрил, а на возрастающей ветви — воду. В отличие от обращенно-фазовой модели в модели Снайдер–Сочевинского элюирующая

сила ПФ зависит от адсорбционного сродства к неподвижной фазе, определяющего ее способность вытеснять молекулы аналита с поверхности адсорбента [21]. Хотя очевидно, что механизм удерживания в хиральной хроматографии адсорбционный, поскольку для энантиоразделения требуется непосредственный контакт разделяемых энантиомеров и хирального селектора, трудно поверить, что сольватирующая способность растворителя не влияет на его элюирующую силу, особенно учитывая отмеченную выше связь между составом подвижной фазы и растворимостью в ней исследуемых аналитов. Возможно, это обстоятельство и объясняет худшую линейность графиков на рис. 4а по сравнению с рис. 3 (коэффициенты корреляции в последнем случае были выше, чем для графиков на рис. 4а для всех рассмотренных соединений).

В области высокой концентрации ацетонитрила (низкой концентрации воды, меньше 20%) элюирующая сила ПФ увеличивается с ростом содержания воды, т.е. изменяется обратно увеличению растворяющей и, следовательно, сольватирующей способности ПФ. Как видно на рис. 3, линейная связь между $\lg k$ и ϕ , а также между $\lg k$ и $(100 - \phi)$ (объемной долей воды) в этом диапазоне отсутствует. Сочетание этих фактов показывает, что изменение сольватирующей способности ПФ более не определяет изменение ее элюирующей силы. Более значимыми оказываются факторы, влияющие на адсорбционное взаимодействие. Во-первых, вода выступает в качестве сильного десорбента, конкурируя с молекулами аналита за взаимодействие с протондонорными/акцепторными группами привитого селектора. Влияние этого фактора примерно постоянно, пока содержание воды в ПФ, а, следовательно, и в адсорбционном слое, велико, но становится зависимым от концентрации воды при ее суще-

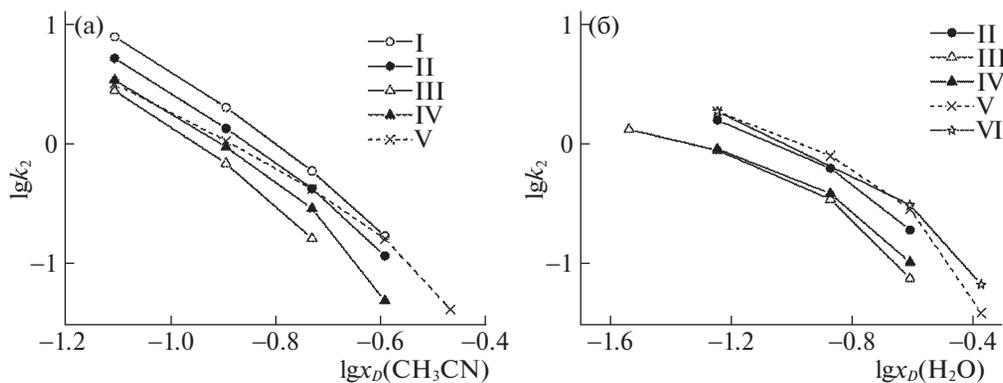


Рис. 4. Зависимость фактора удерживания второго элюируемого энантиомера от состава подвижной фазы для убывающей ветви зависимости $k(\phi)$ как функция мольной доли ацетонитрила (а) и для возрастающей ветви зависимости $k(\phi)$ как функция мольной доли воды (б) в координатах модели Снайдер–Сочевинского. На вкладке (а) не показаны данные для соединения VI (совпадают в масштабах графика с данными для V), на вкладке (б) не показаны данные для соединения I (совпадают в масштабах графика с данными для II).

Таблица 2. Термодинамические характеристики адсорбции пирролохинолонов (Дж/моль)

Вещество	$-\Delta H_1$	$-T\Delta S_1^*$	ΔG_1	$-\Delta H_2$	$-T\Delta S_2^*$	ΔG_2
ПФ: 30% CH ₃ CN						
I	21150	18110	-3040	21150	18110	-3040
II	15910	14530	-1390	17200	15570	-1620
III	15590	15620	30	15590	15620	30
IV	13920	13690	-230	16550	15710	-840
V	14550	13920	-630	16440	15330	-1100
VI	16380	15080	-1300	16380	15080	-1300
ПФ: 98% CH ₃ CN						
I	9470	7150	-2320	9470	7150	-2320
II	8020	6030	-1990	8910	6700	-2220
III	6820	6190	-630	8990	8230	-760
IV	8170	7600	-570	9600	8720	-880
V	9020	6750	-2270	10460	7810	-2650
VI	9230	6770	-2450	9740	7100	-2650

* $T = 301.6$ К (среднегармоническая температура исследованного температурного интервала).

ственном уменьшении. Измерения изотерм адсорбции воды из смеси H₂O–CH₃CN на ХНФ с привитыми антибиотиками показывают, что содержание воды в адсорбционном слое практически не меняется в интервале ее концентраций от 60 до 20%, но начинает резко уменьшаться при дальнейшем падении доли воды в растворе [22, 23]. Именно в этом диапазоне низких концентраций воды наблюдается увеличение k с уменьшением $(100 - \varphi)$. Во-вторых, на поверхности привитых ХНФ может существовать небольшая фракция особо активных центров, образовавшаяся благодаря конформационным изменениям в структуре хиральных селекторов [24]. Молекулы воды, прочно адсорбируясь внутри хиральной полости таких частиц селектора, предотвращают их сильное взаимодействие с молекулами аналита. Удаление воды из ПФ освобождает эти селекторы для образования прочного адсорбционного комплекса. На это указывает резкий рост k при уменьшении доли воды в ПФ от 2 до 0%. Отметим, что адсорбция на таких центрах сильного связывания приводит к потере энантиоселективности по отношению ко всем изученным соединениям, кроме V.

Несмотря на адсорбционный механизм удерживания, результаты, представленные в координатах графика Снайдера–Сочевинского, демонстрируют явную нелинейность в области низкого содержания воды (рис. 4б). Очевидно, допущения данной модели не выполняются. Во-первых, распределение адсорбционных центров по энергии адсорбции не является равномерным и изменяется с изменением концентрации воды в ПФ. Кроме того, вода – не единственный десорбент. Та-

кую же роль выполняют, возможно, в меньшей степени молекулы ацетонитрила.

Термодинамика адсорбции изучалась для двух составов ПФ, содержащих 30 и 98% CH₃CN. Выбранные составы отвечали сопоставимым значениям k , но находились на разных ветвях зависимости k от φ . Значения ΔH^0 и ΔS^0 представлены в табл. 2. Для всех рассмотренных примеров адсорбция была экзотермической ($\Delta H^0 < 0$). Изменение энтропии в результате адсорбции тоже имеет отрицательное значение, т.е. в силу уравнения Гиббса–Гельмгольца ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$), уменьшает удерживание. Другими словами, часть энергии, которая выделяется в результате перехода аналита из жидкой фазы на поверхность адсорбента, расходуется на структурные преобразования в системе, понижающие прочность адсорбционного комплекса. Тем не менее, для всех аналитов за исключением III в 30% CH₃CN энтальпийный вклад в свободную энергию адсорбции несколько выше, чем энтропийный. Для III эти два вклада равны в пределах погрешности измерения. Относительно высокий вклад энтропийного терма для данного вещества в ПФ с высоким содержанием воды мы связываем с наличием гидрофобной группы CF₃, оказывающей сильный хаотропный эффект на окружающий объем жидкой фазы.

Энтальпия адсорбции в ПФ с высоким содержанием воды в 1.7–2.2 раза выше, чем в маловодной ПФ. Вероятно, это связано с различием в энтальпиях сольватации, которые входят в величину ΔH^0 с обратным знаком, так как для адсорбции необходимо разрушение сольватной оболочки

Таблица 3. Разности термодинамических характеристик адсорбции для энантиомеров (Дж/моль)

Вещество	$-\Delta\Delta H$	$-T\Delta\Delta S^*$	$-\Delta\Delta G$
ПФ: 30% CH ₃ CN			
I	0	0	0
II	1280	1050	230
III	0	0	0
IV	2630	2020	610
V	1890	1410	470
VI	0	0	0
ПФ: 98% CH ₃ CN			
I	0	0	0
II	890	670	220
III	2170	2050	120
IV	1430	1120	310
V	1440	1060	370
VI	520	330	190

* $T = 301.6$ К (среднегармоническая температура исследованного температурного интервала).

аналита. В ПФ с высоким содержанием воды энтальпия сольватации не должна быть высокой, учитывая плохую растворимость пирролохинолонов в таких смесях. Наоборот, в 98% CH₃CN энтальпия сольватации будет иметь более высокое (и отрицательное) значение и будет понижать теплоту адсорбции.

Рассчитав разность термодинамических показателей адсорбции, $\Delta\Delta X^0 = \Delta X_2^0 - \Delta X_1^0$, где $X = H$, S или G , можно оценить вклады энтальпийного и энтропийного факторов в энантиоразделение, характеризуемое величиной $\Delta\Delta G^0$; чем она отрицательнее, тем выше коэффициент разделения, поскольку $\ln \alpha = -\Delta\Delta G^0/RT$. Данные табл. 3 показывают, что энантиоразделение, так же как и удерживание, контролируется энтальпийным фактором, т.е. различием в прочности образующихся комплексов между энантиомерами и хиральным селектором. Этот вывод справедлив для обоих рассмотренных составов ПФ, и такая ситуация наиболее часто встречается в хиральной хроматографии [24]. Энтропийный терм, характеризующий структурные изменения в системе, оказывает негативное влияние на энантиоселективность ($T\Delta\Delta S^0 < 0$). Его вклад составляет 63–94% от величины $\Delta\Delta H^0$. Как отмечалось выше, процессы, определяющие изменение энтропии, снижают прочность адсорбционного комплекса. Для сильнее удерживаемого энантиомера это снижение больше, чем для слабее удерживаемого, поэтому $(-\Delta S_2^0) > (-\Delta S_1^0)$ и $\Delta\Delta S^0 < 0$. Такое поведение понятно, так как образование более прочной связи с селектором спо-

собствует более сильному ограничению подвижности аналита в составе комплекса включения.

Таким образом, показано, что удерживание пирролохинолонов на ристоцетиновой ХНФ из смесей вода–ацетонитрил подчиняется разным механизмам в разных диапазонах состава ПФ. В области высоких содержаний воды удерживание определяется сольватирующей способностью ПФ, зависящей от объемной доли ацетонитрила. В области умеренно низкой концентрации воды, от ~20 до 2%, важную роль в элюировании начинает играть ее десорбционная активность, а при дальнейшем уменьшении доли воды проявляется влияние небольшой фракции сильных адсорбционных центров, экранированных молекулами воды при более высоком ее содержании. На основании геометрических соображений выдвинуто предположение, что адсорбционный комплекс образуется путем вхождения оксазольного фрагмента молекулы адсорбата внутрь хиральной полости привитого селектора, при этом остальные фрагменты молекулы адсорбата играют модулирующую роль, взаимодействуя с периферийными участками селектора, что и определяет механизм энантиораспознавания.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong D.W., Tang Y., Zhou Y. et al.* // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 1473.
2. *Ekborg-Ott K.H., Liu Y., Armstrong D.W.* // *Chirality.* 1998. V. 10. P. 434.
3. *Шаповалова Е.Н., Федорова И.А., Ананьева И.А., Шпигун О.А.* // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. С. 843.
4. *Plisz I., Berkecz R., Péter A.* // *J. Sep. Sci.* 2006. V. 29. P. 1305.
5. *Решетова Е.Н., Аснин Л.Д.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 4. С. 643.
6. *Кузнецов М.А., Нестеренко П.Н., Васяров Г.Г., Староверов С.М.* // *Прикл. биохим. микробиол.* 2006. Т. 42. № 6. С. 615.
7. *Гоголишвили О.Ш., Решетова Е.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 6. С. 913.
8. *Reshetova E.* // *J. Liq. Chrom. Rel. Technol.* 2016. V. 39. Is. 3. P. 145.
9. *Williams D.H., Bardsley B.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. P. 1172.
10. *Степанова М.В., Аснин Л.Д., Ботева А.А., Кудинов А.В.* // *Вестн. ПНИПУ. Хим. технол. биотехнол.* 2018. № 4. С. 20.
11. *Asnin L.D., Boteva A.A., Krasnykh O.P. et al.* // *J. Chromatog. A.* 2019. V. 1592. P. 112.
12. *Ali I., Suhail M., Asnin L.* // *J. Sep. Sci.* 2017. V. 40. P. 2863.

13. Ботева А.А., Красных О.П., Солодников С.Ю. Пат. РФ № 2381229 // Б.И. 2010. № 4.
14. Asnin L.D., Stepanova M.V. // J. Sep. Sci. 2018. V. 41. P. 1219.
15. Abraham M.H., Whiting G.S., Doherty R.M., Shuely W.J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1990. P. 1451.
16. Gasper M.P., Berthod A., Nair U.B., Armstrong D.W. // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 2501.
17. Armstrong D.W., Liu Y., Ekborgott K.H. // Chirality. 1995. V. 7. P. 474.
18. Berthod A., Liu Y., Bagwill Ch., Armstrong D.W. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 731. P. 123.
19. Péter A., Árki A., Tourwé D. et al. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1031. P. 159.
20. Snyder L.R., Dolan J.W., Gant J.R. // J. Chromatogr. 1979. V. 165. P. 3.
21. Snyder L.R., Poppe H. // J. Chromatogr. 1980. V. 184. P. 363.
22. Poplewska I., Kramarz R., Piatkowski W. et al. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1173. P. 58.
23. Nikitina Y.K., Ali I., Asnin L.D. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1363. P. 71.
24. Asnin, L.D., Cavazzini, A., Marchetti, N. // Adv. Chromatogr. 2017. V. 53. P. 1.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723

АДСОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2021 г. Н. Н. Власова^{а,*}, О. В. Маркитан^а

^а Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко, Киев, Украина

*e-mail: natalie.vlasova@gmail.com

Поступила в редакцию 24.01.2020 г.

После доработки 20.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Адсорбция аспарагиновой и глутаминовой кислот из водных растворов на поверхности нанокристаллического диоксида титана представлена как образование комплексов двух типов: внешне-сферных электростатических и внутрисферных ковалентных. Константы устойчивости адсорбционных комплексов обоих типов рассчитаны на основании экспериментальных зависимостей адсорбции от рН и ионной силы растворов с использованием модели комплексообразования на поверхности Штерна.

Ключевые слова: адсорбция, диоксид титана, аминокислоты, теория комплексообразования на поверхности, внешнесферные и внутрисферные комплексы

DOI: 10.31857/S0044453721010325

Наноразмерные материалы находят все большее применение в различных отраслях науки, техники, медицины [1–3]. Благодаря набору уникальных свойств диоксид титана широко используется в биомедицине [4], что делает особенно необходимыми знания о его взаимодействиях с биообъектами [5–7]. Контакты между биомолекулами и твердыми телами сложны, поскольку они включают в себя образование разных по природе связей с участием многочисленных группировок биомолекул и функциональных групп поверхности твердого тела. Исследование взаимодействий поверхности оксидов с мономерными молекулами – аминокислотами, нуклеотидами, моносахаридами, из которых состоят соответствующие биополимеры, могут стать основой для установления механизма на молекулярном уровне. Кроме того, закрепление на поверхности наноксидных материалов таких молекул, как протеины, пептиды, аминокислоты, может привести к созданию новых биологически совместимых технологических материалов.

Первые термодинамические данные об адсорбции аминокислот на поверхности диоксида титана были получены для лизина [8]. Для изучения сродства аминокислот к поверхности TiO₂ чаще всего использовали спектроскопические методы [9–11]. Несмотря на то, что результаты таких исследований описывают взаимодействия между диоксидом титана и аминокислотами качественно, они позволили составить представление об адсорбции аминокислот. Например, ИК-исследования адсорбции глутаминовой и аспарагино-

вой аминокислот показали, что первая образует на поверхности оксида титана, по крайней мере, два отличающихся по структуре комплекса, в то время как аспарагиновая кислота адсорбируется в виде одного комплекса [10, 11]. В то же время в литературе практически отсутствуют количественные исследования адсорбции аминокислот из водных растворов в зависимости от изменяющихся параметров, таких как рН, ионная сила и т.п.

Цель настоящего исследования – определение адсорбционной способности диоксида титана по отношению к аминокислотам и получение количественных характеристик их взаимодействия на основе теории комплексообразования на поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нанокристаллический порошок диоксида титана (nanopowder, Aldrich) с удельной поверхностью 62 ± 5 м²/г (Nova 1200, Quantachrome), который, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой анатаз с размером частиц 30 нм, что соответствует величине, заявленной производителем (<25 нм).

Аминокислоты (“ч.д.а.”, Reanal) и хлорид натрия (“ч.д.а.”, Merck) использовали без дополнительной очистки. Для установления необходимых значений рН растворов и суспензий применяли стандарт-титры HCl и NaOH (Titrisol, Merck). Все

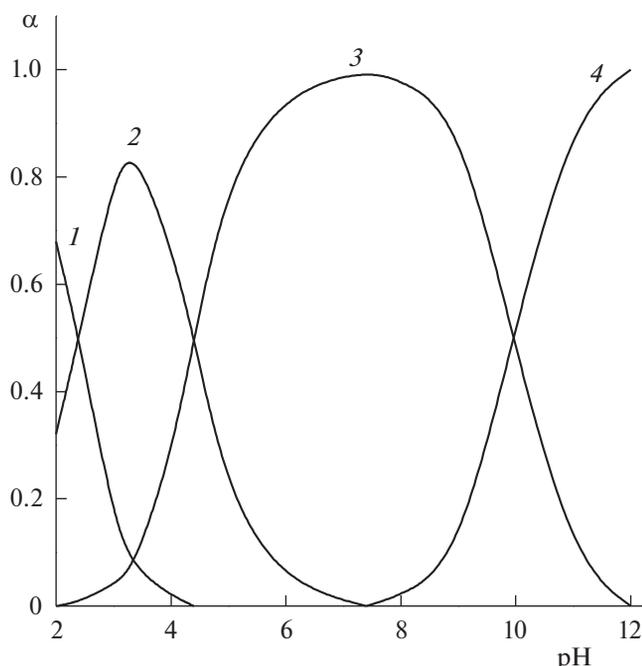


Рис. 1. Диаграмма распределения глутаминовой кислоты в растворе: катион H_3L^+ (1), цвиттер-ион H_2L^\pm (2), однозарядный анион HL^- (3) и двухзарядный анион L^{2-} (4), α – мольная доля.

растворы и суспензии готовили на бидистиллированной воде.

Для изучения адсорбции аминокислот были приготовлены серии суспензий, которые отличались значениями pH (интервал 2–9), концентрацией фонового электролита (0.01 или 0.1 М NaCl), содержали 5 г/л диоксида титана и 1 ммоль/л аминокислоты. Выдерживали суспензии в течение 2 ч, этого времени было достаточно для достижения адсорбционного равновесия, проверяли значение pH и отделяли твердую фазу центрифугированием (8000 об./мин, 20 мин). Из равновесных растворов отбирали три пробы по 5 мл, и в каждой проводили определение концентрации аминокислоты по интенсивности поглощения продукта реакции с нингидрином при 570 нм [12]. Предварительно для каждой аминокислоты были построены калибровочные графики. Величины адсорбции аминокислоты (мкмоль/г) определяли по разности исходной и равновесной концентрации.

Для интерпретации и количественной обработки экспериментальных данных по адсорбции аминокислот в зависимости от pH и ионной силы нами использованы базовая модель комплексообразования на поверхности Штерна [13] и программа GRFIT [14]. При моделировании адсорбционных кривых по программе GRFIT составлялась матрица компонентов, взаимодействие которых приводит к образованию всех частиц в

системе. К материальным компонентам относятся гидроксильные группы оксида титана, ионы фонового электролита, адсорбат (в исходной форме) и протоны. Кроме того, матрица компонентов дополняется электрическими составляющимися: $\text{exp}0$ и $\text{exp}1$, которые соответствуют величинам зарядов частиц в плоскости 0 и 1 [13]. В матрице представлены реакции протонирования и ионизации функциональных групп поверхности, их взаимодействия с ионами Na^+ и Cl^- , а также ионизации аминокислот. Константы равновесия реакций образования комплексов на поверхности, отмеченные звездочкой (*), подбираются при обработке экспериментальных данных с помощью программы GRFIT. В качестве исходного компонента аминокислоты может быть выбрана любая его форма, присутствующая в растворе. Выбор исходного компонента аминокислоты определяется диаграммой распределения. В изученном интервале pH исходным компонентом может быть цвиттер-ион или анион аминокислоты.

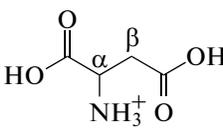
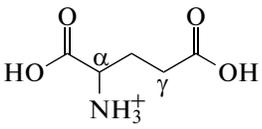
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общим признаком, характерным для всех аминокислот, входящих в состав белков (исключение составляет пролин), является наличие свободной карбоксильной группы и незамещенной аминогруппы у α -углеродного атома. Они отличаются количеством и природой заместителей в боковой цепи. Большинство аминокислот содержит углеводородные заместители различной степени гидрофобности, среди них – аланин, лейцин, валин и другие, аминокислоты с ароматическими заместителями – фенилаланин, тирозин, и гетероциклическим заместителем – триптофан. К аминокислотам с положительно заряженными (при pH 7) боковыми заместителями относятся гистидин, лизин, орнитин, аргинин, в молекулах которых присутствуют основные группы – имидазольное кольцо, аминогруппы или гуанидиновая группировка. В состав молекул аспарагиновой и глутаминовой кислот входят дополнительные карбоксильные группы в β - и γ -положениях соответственно, вследствие чего их относят к кислым аминокислотам.

Аминокислоты в твердом состоянии и в водных растворах существуют в виде диполярных или цвиттер-ионов, т.е. карбоксильная группа ионизирована, а аминогруппа протонирована [15]. В полностью протонированной форме неполярной аминокислоты первым отщепляется протон карбоксильной группы, образуется цвиттер-ион, затем при $\text{pH} > 9$ отщепление протона NH_3^+ -группы приводит к образованию аниона.

Мы проверили способность нескольких аминокислот – глицина, гистидина, тирозина, трип-

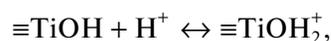
Таблица 1. Структурные формулы и константы ионизации аминокислот

Формула	Ионная сила	pK ₁	pK ₂	pK ₃
 аспарагиновая кислота	0.01 M 0.1 M	α-COOH 1.93 1.93	β-COOH 4.07 3.95	NH ₃ ⁺ 10.00 9.76
 глутаминовая кислота	0.01 M 0.1 M	α-COOH 2.33 2.33	γ-COOH 4.40 4.28	NH ₃ ⁺ 9.95 9.71

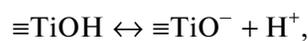
тофана, аспарагина, глутамин, аспарагиновой и глутаминовой кислот — сорбироваться на поверхности диоксида титана из водных растворов. Оказалось, что в заданных экспериментальных условиях заметной была адсорбция только двух последних аминокислот, которые содержат дополнительные карбоксильные группы. Последовательность отщепления протонов для этих кислых аминокислот определяется рядом: α-COOH, β- или γ-COOH, NH₃⁺ (табл. 1). В зависимости от pH аспарагиновая и глутаминовая кислоты существуют в растворах в нескольких формах: в кислой среде они присутствуют в виде катиона H₃L⁺, при повышении pH ионизируется α-карбоксильная группа и образуется цвиттер-ион H₂L[±], потом ионизируется дополнительная карбоксильная группа с образованием моноаниона HL⁻, вследствие отщепления протона от протонированной аминогруппы в растворе появляется дианион L²⁻. На рис. 1 представлена диаграмма распределения различных форм глутаминовой кислоты, для аспарагиновой кислоты диаграмма выглядит примерно так же.

Взаимодействие аминокислот с диоксидом титана в водных растворах электролита, в соответствии с положениями теории комплексообразования на поверхности [16], было интерпретировано как образование адсорбционных комплексов. Теория комплексообразования на поверхности находит количественное выражение в нескольких моделях, которые отличаются представлениями о строении двойного электрического слоя. Согласно базовой модели Штерна, функциональные группы оксида на поверхности раздела фаз в зависимости от pH присутствуют в виде нейтральных (≡TiOH), протонированных (≡TiOH₂⁺) и ионизированных (≡TiO⁻) частиц, которые частично связаны с ионами фонового электролита с образованием внешнесферных комплексов — ионных пар (≡TiOH₂⁺Cl⁻ и ≡TiO⁻Na⁺). В кислой среде гидрок-

сильные группы в основном протонированы, при pH выше точки нулевого заряда (pH_{pzc} 6.5) преобладают ионизированные группы [17]. Поверхность подразделяется на две плоскости, одна из которых обозначается символом 0, в ней непосредственно происходит адсорбция потенциалопределяющих ионов и сильно сорбирующихся веществ. Во второй плоскости, обозначенной символом 1, располагаются противоions фонового электролита и слабосорбирующиеся вещества. Частицы, расположенные в этих плоскостях, определяют величину и знак заряда поверхности. Константы равновесия реакций протонирования и ионизации гидроксильных групп, а также их взаимодействия с ионами электролита были определены нами ранее по данным потенциометрического титрования суспензий диоксида титана [17]:



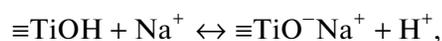
$$\lg K_{S1}^{\text{int}} = 5.20 \pm 0.05;$$



$$\lg K_{S2}^{\text{int}} = -7.80 \pm 0.05;$$



$$\lg K_{\text{Cl}^-}^{\text{int}} = 6.20 \pm 0.05;$$



$$\lg K_{\text{Na}^+}^{\text{int}} = -6.80 \pm 0.05.$$

На рис. 2 представлены результаты изучения адсорбции аспарагиновой и глутаминовой кислот в зависимости от pH и ионной силы. Величины адсорбции глутаминовой кислоты больше, чем аспарагиновой. На адсорбционных кривых наблюдаются максимумы, положения которых по шкале pH соответствуют константам ионизации карбоксильных групп в боковом заместителе аминокислоты. При увеличении ионной силы растворов величины адсорбции несколько увели-

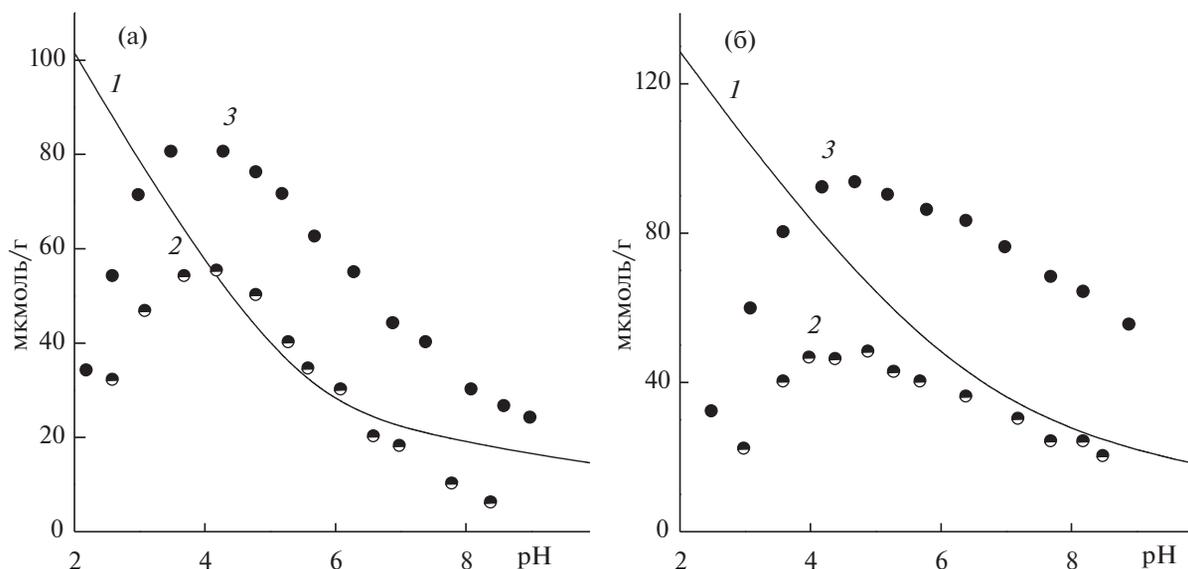
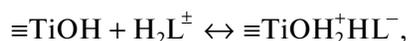


Рис. 2. Концентрации протонированных групп $\equiv\text{TiOH}_2^+$ (1) и адсорбированных аспарагиновой (2) и глутаминовой кислот (3) на поверхности диоксида титана при ионной силе 0.01 М (а) и 0.1 М NaCl (б): $C_{\text{TiO}_2} = 5$ г/л, $C_{\text{Аа}} = 1$ ммоль/л.

чиваются. На этом же рисунке приведены концентрации протонированных групп диоксида титана при тех же значениях pH и ионной силы. Для аспарагиновой кислоты наблюдается полное соответствие концентраций протонированных групп и адсорбированной кислоты. В случае глутаминовой кислоты концентрации адсорбированного вещества несколько выше. Такое сопоставление позволяет предположить, что образование адсорбционных комплексов обусловлено электростатическими взаимодействиями протонированных групп поверхности и анионных форм аминокислоты. Возможно, такие взаимодействия реализуются только при наличии дополнительной карбоксильной группы. Во-первых, адсорбция аспарагиновой и глутаминовой кислот увеличивается по мере ионизации дополнительной карбоксильной группы. Во-вторых, нейтральные аминокислоты, а также аспарагин и глутамин – производные аспарагиновой и глутаминовой кислот, в которых карбоксильная группа замещена на амидную, не сорбируются в аналогичных условиях на поверхности диоксида титана. В молекуле обычной аминокислоты карбоксильная и аминогруппа прикреплены к одному и тому же атому углерода, что делает их притяжение и отталкивание протонированными функциональными группами диоксида титана равновероятными.

Сопоставление формы адсорбционной кривой с диаграммой распределения показывает, что адсорбция возрастает по мере увеличения в растворе содержания цвиттер-ионной формы аминокислоты. Было предположено, что аминокислота

в виде цвиттер-иона взаимодействует с функциональными группами поверхности оксида титана. Наилучшее воспроизведение адсорбционной кривой, рассчитанной по программе GRFIT, реализуется в предположении протекания на поверхности следующей реакции:



которая характеризуется константой равновесия:

$$K_S = \frac{[\equiv\text{TiOH}_2^+\text{HL}^-]}{[\equiv\text{TiOH}][\text{H}_2\text{L}^\pm]} \exp(F(\Psi_0 - \Psi_1)/RT),$$

где Ψ_0 и Ψ_1 – потенциалы в плоскости 0 и 1, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

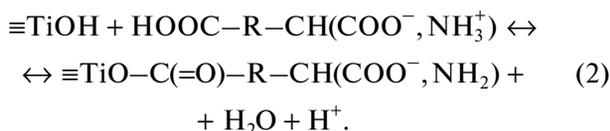
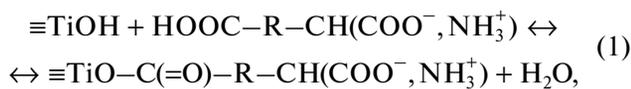
Образующийся адсорбционный комплекс является внешнесферным, анион аминокислоты связан с протонированными группами оксида титана электростатически. В табл. 2 приведены рассчитанные константы равновесия этой реакции. Константу равновесия реакции можно пересчитать в константу комплексообразования или устойчивости поверхностного комплекса, если учесть константы протонирования гидроксильных групп $\equiv\text{TiOH}$ и ионизации аминокислоты. Сравнение полученных констант показывает, что глутаминовая кислота образует более устойчивый адсорбционный комплекс, хотя она отличается всего лишь одним звеном CH_2 .

В литературе адсорбция аминокислот на поверхности оксида титана [9–11, 18, 19] в основном трактуется как образование комплексов с ковалентной связью, хотя спектроскопические дан-

Таблица 2. Константы равновесия реакций комплексообразования аминокислот на поверхности диоксида титана ($\lg K \pm 0.05$)

Реакции на поверхности	Аспарагиновая		Глутаминовая	
	0.01 М	0.1 М	0.01 М	0.1 М
$\equiv\text{TiOH} + \text{H}_2\text{L}^\pm \leftrightarrow \equiv\text{TiOH}_2^+\text{HL}^-$	4.68	4.85	5.30	5.44
$\equiv\text{TiOH}_2^+ + \text{HL}^- \leftrightarrow \equiv\text{TiOH}_2^+\text{HL}^-$	3.55	3.60	4.50	4.52
$\equiv\text{TiOH} + \text{H}_2\text{L}^\pm \leftrightarrow \equiv\text{TiOHL}^\pm + \text{H}_2\text{O}$	1.62	1.68	1.85	1.90
$\equiv\text{TiOH} + \equiv\text{TiOL}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-1.62	-1.48	-0.93	-0.80
$\equiv\text{TiOH} + \text{HL}^- \leftrightarrow \equiv\text{TiOL}^- + \text{H}_2\text{O}$	2.45	2.47	3.47	3.48

ные, которые приводят для обоснования такого предположения, не кажутся однозначными. На возможность образования комплексов с ковалентными связями указывает бóльшая концентрация адсорбированной глутаминовой кислоты по сравнению с концентрацией протонированных групп $\equiv\text{TiOH}_2^+$ (рис. 2). Если предположить образование внутрисферных аминокислотных комплексов на поверхности оксида титана, то для моделирования адсорбционных кривых необходимо учесть протекание следующих реакций:



В табл. 2 эти уравнения реакций представлены в упрощенном виде, цвиттер-ионная форма аминокислоты $\text{HOOC-R-CH}(\text{COO}^-, \text{NH}_3^+)$ обозначена как H_2L^\pm .

В таком предположении были обработаны все экспериментальные данные по адсорбции аминокислот в зависимости от pH и ионной силы. Учет этих двух реакций приводит к наилучшему соответствию рассчитанных и экспериментальных адсорбционных кривых. Константы равновесия реакций представлены в табл. 2.

Константу равновесия реакции (1), которая не сопровождается выделением протонов, можно рассматривать как константу устойчивости соответствующего комплекса на поверхности. Реакция (2) протекает с выделением протона, поэтому для пересчета ее константы равновесия в константу комплексообразования мы обработали экспериментальные данные по программе GRFIT, используя в качестве исходного компонента анионную форму аминокислоты.

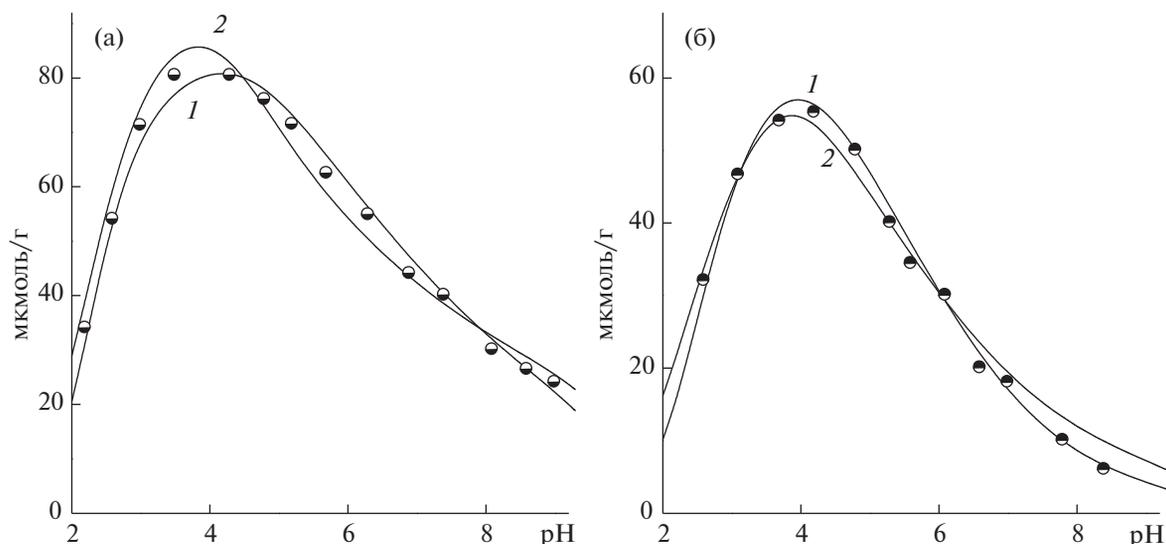


Рис. 3. Рассчитанные в предположении образования внешнесферных (1) и внутрисферных (2) комплексов адсорбционные кривые глутаминовой (а) и аспарагиновой кислот (б) (0.01 М NaCl). Символами обозначены экспериментальные величины адсорбции.

Таблица 3. Матрица частиц, образующихся в системе TiO_2 (5 г/л)–Glu (1 ммоль/л)–NaCl (0.01 M)

	Частица	Компоненты							
		TiOH	exp0	exp1	Na ⁺	Cl ⁻	Glu	H ⁺	lgK
1	TiOH	1	0	0	0	0	0	0	0
2	TiOH ₂ ⁺	1	1	0	0	0	0	1	5.2
3	TiO ⁻	1	-1	0	0	0	0	-1	-7.8
4	TiOH ₂ ⁺ Cl ⁻	1	1	-1	0	1	0	1	6.2
5	TiO ⁻ Na ⁺	1	-1	1	1	0	0	-1	-6.8
6	Na ⁺	0	0	0	1	0	0	0	0
7	Cl ⁻	0	0	0	0	1	0	0	0
8	H ⁺	0	0	0	0	0	0	1	0
9	OH ⁻	0	0	0	0	0	0	-1	-13.92

Исходный компонент – цвиттер-ион H_2L^\pm

		TiOH	exp0	exp1	Na ⁺	Cl ⁻	H_2L^\pm	H ⁺	lgK
10	H_2L^\pm	0	0	0	0	0	1	0	0
11	H_3L^+	0	0	0	0	0	1	1	2.33
12	HL^-	0	0	0	0	0	1	-1	-4.40
13	L^{2-}	0	0	0	0	0	1	-2	-14.35
14	TiOHL^\pm	1	0	0	0	0	1	0	1.85*
15	TiOL^-	1	0	-1	0	0	1	-1	-0.93*

Исходный компонент – анион HL^-

		TiOH	exp0	exp1	Na ⁺	Cl ⁻	HL^-	H ⁺	lgK
10	HL^-	0	0	0	0	0	1	0	0
11	H_2L^\pm	0	0	0	0	0	1	1	4.40
12	H_3L^+	0	0	0	0	0	1	2	6.73
13	L^{2-}	0	0	0	0	0	1	-1	-9.95
13	TiOHL^\pm	1	0	0	0	0	1	1	6.25*
14	TiOL^-	1	0	-1	0	0	1	0	3.47*

В табл. 3 представлены два варианта матриц частиц, образующихся в растворе и на поверхности при адсорбции аминокислоты, которые отличаются исходным компонентом аминокислоты. Первые девять частиц одинаковы для обоих исходных компонентов. Частицы, содержащие аминокислоту (10–13), которые находятся в равновесии в водном растворе, и образующиеся на поверхности (14, 15), отличаются стехиометрией по протонам и величинами констант равновесия соответствующих реакций.

Сравнение данных, представленных в табл. 2, показывает, что устойчивость комплексов глутаминовой кислоты несколько выше, чем комплексов аспарагиновой кислоты. Комплексы, образованные цвиттер-ионами, характеризуются меньшей устойчивостью, чем комплексы с анионной формой аминокислоты.

Рассчитанные в предположении образования внешне- и внутрисферных комплексов аминокислот адсорбционные кривые представлены на рис. 3. Для обеих аминокислот при разных ионных силах наблюдается достаточно хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных адсорбционных кривых.

Таким образом, установлено, что адсорбция аминокислот на поверхности диоксида титана может быть представлена и количественно охарактеризована как образование внешне- и внутрисферных комплексов, которые формируются за счет электростатических и ковалентных взаимодействий. Исследование адсорбции индивидуальных аминокислот из водных растворов показало, что наличие дополнительных протолитически активных групп увеличивает вероятность закрепления аминокислот на поверхности оксида

титана. Аминокислоты в белках соединены между собой пептидными связями с участием α -аминных и карбоксильных групп. Связывание и взаимодействие белков с поверхностью оксидных материалов обуславливают, по-видимому, именно дополнительные функциональные группы кислот или основной природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moyano D.F., Rotello V.M.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 10276.
2. *Lee J., Mahendra S., Alvarez P.J.J.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 3580.
3. *Moghimi S.M., Hunter A.C., Murray J.C.* // FASEB J. 2005. V. 19. P. 311.
4. *Ai J., Biazar E., Jafapour M. et al.* // Int. J. Nanomed. 2011. V. 6. P. 1117.
5. *Stark W.J.* // Angew. Chem Int. Ed. 2011. V. 50. P. 1242.
6. *Shemetov A.A., Nabiev I., Sukhanova A.* // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 4585.
7. *Gagner J.E., Shrivastava S., Qian X. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. P. 3149.
8. *Okazaki S., Aoki T., Tani K.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 1595.
9. *Mudunkotuwa I.A., Grassian V.H.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 8751.
10. *Roddick-Lanzilotta A.D., McQuillan A.J.* // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 227. P. 48.
11. *Giacomelli C.E., Avena M.J., De Pauli C.P.* // Langmuir. 1995. V. 11. P. 3489.
12. *McCaldin D.J.* // Chem. Rev. 1960. V. 60. P. 39.
13. *Westall J.C., Hohl H.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 12. P. 265.
14. *Ludwig Chr.* GRFIT, a Program for Solving Speciation Problems, Evaluation of Equilibrium Constants, Concentrations, and Other Physical Parameters. Internal Report of University of Bern, 1992.
15. *Ленинджер А.* Биохимия М.: Мир, 1976. 957 с.
16. *Davis J.A., Kent D.B.* // Rev. Mineralog. 1990. V. 23. P. 177.
17. *Vlasova N.N., Markitan O.V., Golovkova L.P.* // Colloid J. 2015. V. 77. № 4. P. 425.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X15040213>
18. *Jonsson C.M., Jonsson C.L., Sverjensky D.A. et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 12127.
19. *Parikh S.J., Kubicki J.D., Jonsson C.M. et al.* // Langmuir. 2011. V. 27. P. 1778.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СПИРОЦИКЛОПЕНТИЛ МАЛОНИЛ ПЕРОКСИДА

© 2021 г. М. Д. Веденяпина^{а,*}, А. М. Скундин^{б,**}, В. А. Виль^{а,***},
М. М. Казакова^{а,****}, Я. А. Барсегян^{а,*****}

^а Российская академия наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

^б Российская академия наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

**e-mail: askundin@mail.ru

***e-mail: vera_yill@mail.ru

****e-mail: frau.marinakazakova@yandex.ru

***** e-mail: yana-barsegyan@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2020 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучено анодное поведение золота в растворах, содержащих Spiro[3.3]heptane-2,6-dione malonate peroxide. Установлено, что при анодном процессе происходит растворение золота с образованием комплексных однозарядных катионов с Spiro[3.3]heptane-2,6-dione malonate peroxide в качестве лиганда, причем, коррозия золота в этом случае протекает при менее положительных потенциалах (около 500 мВ), чем в фоновом растворе.

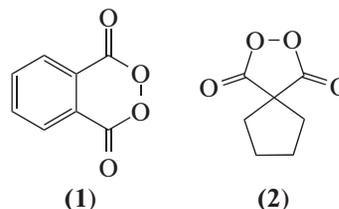
Ключевые слова: диацилпероксиды, электроокисление, циклическая вольтамперометрия, поверхностные комплексные соединения, Spiro[3.3]heptane-2,6-dione malonate peroxide.

DOI: 10.31857/S0044453721010313

Пероксиды широко применяются в различных областях жизнедеятельности [1–4]. В настоящее время интенсивно исследуются противомаларийные свойства пероксидов. Современным направлением медицинской химии пероксидов стал поиск веществ с антигельминтной, фунгицидной, и противовирусной активностью [5, 6]. Синтетические подходы к конструированию циклического пероксидного фрагмента привлекают повышенное внимание в настоящее время [7–10].

Электрохимия органических пероксидов получила активное развитие при разработке методов их анализа [11, 12], и изучении механизмов окисления – восстановления O–O-фрагмента [13, 14]. Нами ранее было изучено [15] электрохимическое поведение фталоил пероксида (1) на Au электроде в водном растворе. Была показана высокая активность в катодном процессе восстановления и образование поверхностных комплексов золота с фталоил пероксидом в процессе анодного окисления пероксида. При изучении электрохимического поведения Spiro[3.3]heptane-2,6-dione malonate peroxide (2) в катодной области на золотом электроде в водном растворе был сделан

вывод о двух одноэлектронных последовательных процессах восстановления исследуемого пероксида и предложена схема его катодного восстановления [16].



Золото часто рассматривается как идеальный металл для исследования электрохимического поведения органических соединений на твердых электродах в водных средах. Такой упрощенный вывод можно сделать на основании того, что золото обладает очень слабыми хемосорбирующими свойствами и, соответственно, обширной двойнослойной областью потенциалов, в которой в присутствии большинства чистых электролитов не протекают фарадеевские процессы.

Однако во многих исследованиях показано, что электрохимия поликристаллического золота

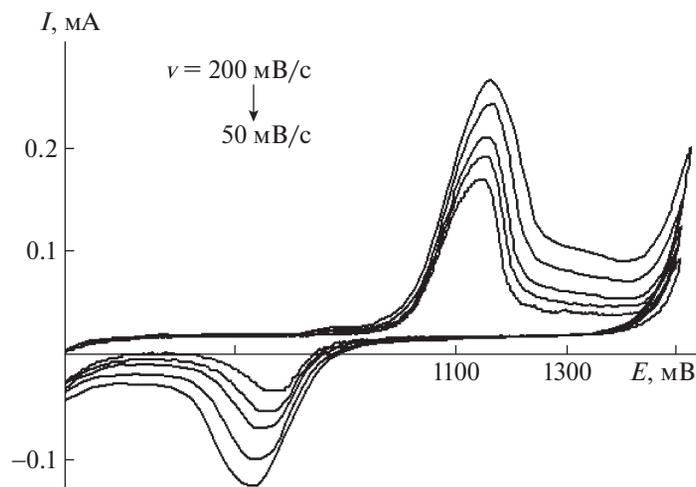


Рис. 1. ЦВА в растворе **2** в 0.05 М Na_2SO_4 при скоростях развертки потенциала 50, 75, 100, 150 и 200 мВ/с.

в водном растворе является значительно более сложной. Некоторые важные общие особенности процессов электрохимического поверхностного окисления благородных металлов связаны с эффектами специфической адсорбции анионов [17, 18].

Чтобы иметь общую картину поведения спироциклопентил малонил пероксида (**2**) в широком диапазоне потенциалов в настоящей работе было изучено электрохимическое поведение спироциклопентил малонил пероксида (**2**) в анодной области на золотом электроде в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спироциклопентил малонил пероксид $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ (**2**) был получен по литературной методике [19]. Белое кристаллическое твердое вещество, $T_{\text{пл}} = 39\text{--}40^\circ\text{C}$ (лит. т. пл. = 41°C [20]).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.96–2.01 (м, 4H), 2.22–2.27 (м, 4H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 26.6, 37.6, 46.8, 175.6.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали золотую проволоку диаметром 0.3 мм, погруженную в рабочий раствор на 5 мм. Вспомогательным электродом служила таких же размеров платиновая проволока, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод с двойной мембраной ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(3.5\text{M})$). Рабочий и вспомогательный электроды перед началом работы травили в царской водке и затем подвергали попеременной катодно-анодной поляризации в растворе 0.5 М H_2SO_4 . Концентрация исследуемого пероксида составляла 0.02 моль/л. Используемые растворы готовились в день проведения

эксперимента. Фоновым служил 0.05 М раствор Na_2SO_4 . Эксперименты проводили при температуре 25°C в атмосфере аргона. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали при помощи потенциостата IPC-Compact, управляемого компьютером.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При погружении золотого электрода в исследуемый раствор на этом электроде устанавливался стационарный потенциал около 0.4 В относительно хлорсеребряного электрода. Именно этот потенциал обычно использовался в качестве начального потенциала при регистрации ЦВА. На рис. 1 приведены ЦВА, полученные в диапазоне потенциалов от 0.4 до 1.5 В при разных скоростях развертки потенциала.

На ЦВА, зарегистрированных в указанных выше условиях, отмечаются четкие анодный и катодный максимумы, причем форма анодного максимума близка к форме максимумов на ЦВА с диффузионным контролем [21]. Зависимость тока анодного максимума $I_{a,p}$ от корня из скорости развертки потенциала v линейна и проходит через начало координат (рис. 2). Наклон прямой на рис. 2 составляет 5.8×10^{-4} ($\text{A s}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$), что совпадает с наклоном аналогичной зависимости для первого катодного максимума, приведенного в [16], где исследовалось восстановление **2** в том же растворе на золотом электроде методом ЦВА в диапазоне потенциалов от 0.5 до -1.5 В. Это совпадение позволяет предполагать, что в обоих случаях диффундируют одни и те же частицы. Но в [16] исследовался катодный процесс, в котором восстанавливался собственно диффундирующий **2**, а в настоящей работе рассматривается анодный процесс, не связанный непосредственно с его

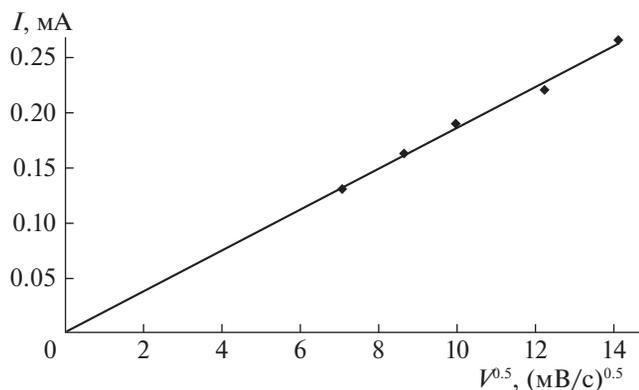


Рис. 2. Зависимость тока анодного максимума от квадратного корня из скорости развертки потенциала по данным ЦВА рис. 1.

окислением. Можно предполагать, однако, что в данном случае анодный процесс сводится к окислению золота с образованием комплексного соединения ионов Au(I) с **2**. Именно такой механизм анодного процесса на золоте был предложен в [22] при исследовании в растворах диазиридинов и их предшественников и **2**, 4-дихлорфеноксисукусной кислоты. Важно подчеркнуть, что именно комплексообразование иона золота с молекулами субстрата обеспечивает протекание анодного процесса с достаточно заметной скоростью в интервале потенциалов $E = 0.92\text{--}1.30\text{ В}$. Именно энергия комплексообразования, т.е. процесса



обеспечивает деполаризацию анодного растворения золота. Образовавшиеся комплексные катионы хемосорбируются на поверхности золота, а их избыток удаляется в объем раствора. Отношение площади анодного пика (Q_a) к площади катодного (Q_k) пика на ЦВА **2** для скорости развертки 50 мВ/с равно 2.9, что еще раз подтверждает, что продукт окисления **2** только частично остается на поверхности электрода, а значительная часть его переходит в раствор. Если регистрировать ЦВА в тех же условиях в фоновом растворе, не содержащем **2**, то окисление золота происходит при гораздо более положительных потенциалах, и никаких максимумов в области 0.92–1.30 В не проявляется (рис. 3). В целом ЦВА, представленные на рис. 3, относящиеся к раствору без субстрата, согласуются с данными литературы [17, 18, 23].

Как видно из рис. 1, при катодной поляризации в диапазоне потенциалов от +1.5 до +0.9 В (после анодного импульса) электрод остается пассивным и катодный ток на нем ничтожен. Если после достижения потенциала +0.9 В вновь начать анодную поляризацию, то никакой анодный максимум тока не регистрируется, т.е. электрод остается пассивным. Несомненно, что пассивация электрода обусловлена блокированием поверхности электрода продуктами анодного процесса (комплексным катионом $[\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{Au}]^+$). Если, однако, регистрировать катодную ветвь ЦВА до потенциала не +0.9, а +0.4 В (как на рис. 1), то проявляется катодный максимум в области потенциалов 0.7–0.8 В, и электрод депассивируется. На анодной ветви ЦВА, снятой от потенциала +0.4 В, проявляется нормальный анодный максимум, соответствующий анодному процессу,

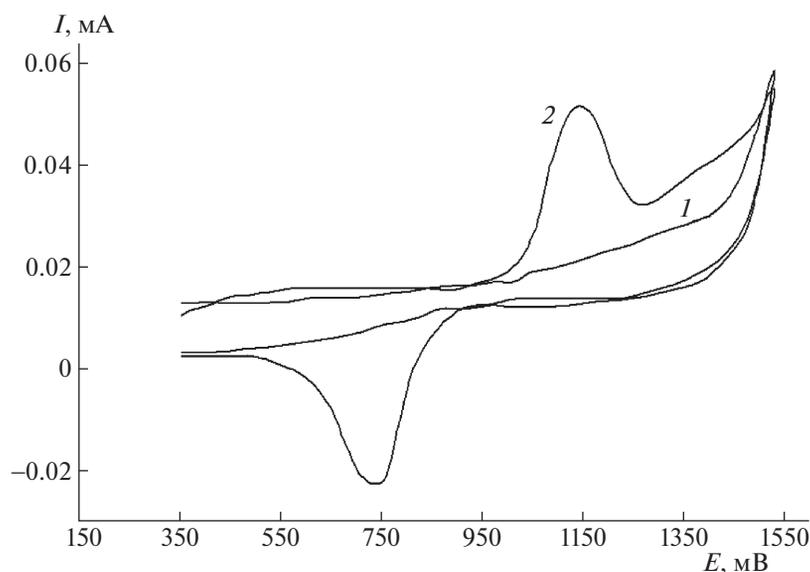


Рис. 3. ЦВА в растворе фона, 0.05 М Na₂SO₄ (1) и в растворе **2** на фоне 0.05 М Na₂SO₄ (2). Скорость развертки потенциала 200 мВ/с.

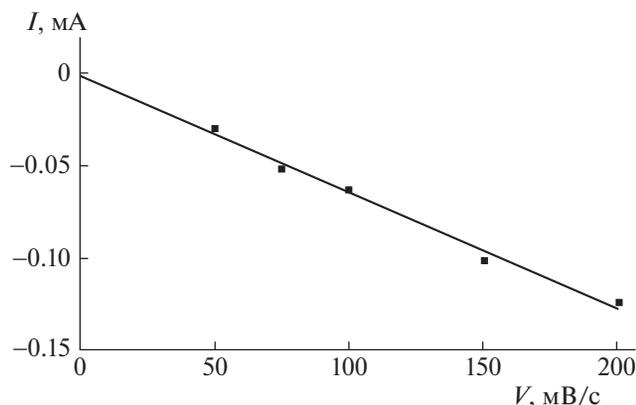


Рис. 4. Зависимость тока катодного максимума от скорости развертки потенциала по данным ЦВА рис. 1.

протекающему на “чистой” поверхности золотого электрода.

Значение тока катодного максимума увеличивается пропорционально скорости развертки потенциала (рис. 4). Таким образом, количество электричества, соответствующее этому катодному максимуму, не зависит от скорости развертки потенциала и может служить мерой количества вещества, хемосорбированного на электроде при потенциале +1.15 В.

Как уже отмечалось, ток в анодном максимуме возрастает пропорционально корню из скорости развертки потенциала. Следовательно, количество электричества в этом анодном максимуме уменьшается пропорционально корню из скорости развертки потенциала. При использованных в настоящей работе скоростях развертки потенциала 50, 75, 100, 150 и 200 мВ/с количество электричества в анодном максимуме составило около 0.33, 0.39, 0.27, 0.22 и 0.185 мКл. Количество электричества в катодном максимуме при всех скоростях развертки потенциала было близко к 0.1 мКл. С учетом возможного фактора шероховатости поверхности золотого электрода (несколько единиц) это количество электричества примерно соответствует плотному мономолекулярному заполнению поверхности электрода хемосорбированным веществом [17].

Полученные данные обнаруживают для Au-электрода существование характерной электрохимической коррозии в среде не только азот- и хлорсодержащих органических соединений, с образованием продуктов, прочно адсорбированных на поверхности электрода, но и в среде спироциклопентил малонил пероксида. Поэтому можно предполагать существование на поверхности Au электрода в условиях сканирования потенциала равновесия между свободной поверхностью электрода и поверхностным комплексом субстрата с золотом. При этом каждому из этих гранич-

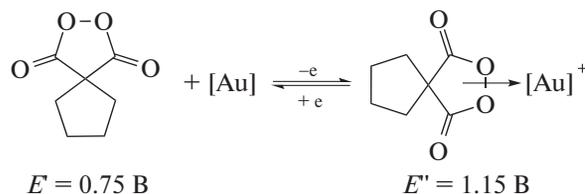


Рис. 5. Образование поверхностного комплекса спироциклопентил малонил пероксида с золотым электродом.

ных состояний Au отвечают свои значения потенциалов (рис. 5). Причем эти значения будут отличаться для разных субстратов [15].

Найденная электрохимическая активность изученного в данной работе пероксида на золотом массивном электроде может быть использована для разработки электрохимических методов анализа подобных веществ, а также для изучения механизма окисления-восстановления ацилпероксидов в широком интервале потенциалов и для выявления наиболее активных соединений этого класса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of Peroxides / Сост. Rappoport Z. John Wiley & Sons, 2006. 1440 p.
2. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kashin A.S. et al. // Tetrahedron. 2008. V. 64. P. 7944–7948.
3. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kutkin A.V. // Central Eur. J. Chem. 2006. V. 4. P. 207–215.
4. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Krylov I.B. et al. // Org. Biomol. Chem. 2008. V. 6. P. 4435–4441.
5. Cowan N., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Terent'ev A.O., Keiser J. // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23. P. 5175.
6. Vil' V.A., Yaremenko I.A., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O. // Molecules 2017. V. 22. P. 1881.
7. Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Troizky N.A. et al. // Synthesis. 2005. V. 13. P. 2215. <https://doi.org/10.1055/s-2005-872093>
8. Terent'ev A.O., Vil' V.A., Gorlov E.S. et al. // J. Org. Chem. 2016. V. 81. P. 810.
9. Vil' V.A., Gomes G.D., Bityukov O.V., Lyssenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 3372. <https://doi.org/10.1002/anie.201712651>.
10. Yaremenko I.A., Terent'ev A.O., Vil' V.A. et al. // Chem. A Eur. J. 2014. V. 20. P. 10160–10169.
11. Horozova E., Dimcheva N., Jordanova Z. // Bioelectrochemistry 2002 V. 58. P. 181.
12. Laine D.F., Roske Ch.W., Cheng I.F. // Analytica Chimica Acta. 2008. V. 608. P. 56.
13. Ferdousi B.N., Islam M., Okajima T., Ohsaka T. // Electrochimica Acta. 2007. V. 53. P. 968.

14. *Baron R., Darchen A., Hauchard D.* // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51. P. 1336.
15. *Веденяпина М.Д., Виль В.А., Терентьев А.О., Веденяпин А.А.* // *Изв. РАН сер. хим.* 2017. № 11. С. 2044.
16. *Веденяпина М.Д., Скундин А.М., Виль В.А. и др.* // *Журн. физ. хим.* 2020. № 4. С. 624.
17. *Burke L.D. and P.F. Nugent P.F.* // *Gold Bulletin*. 1997. V. 30. № 2. P. 43.
18. *Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., Barnett B., Mozota J.* // *J. Electroanal. Chem.* 1979. V. 100. P. 417.
19. *Terent'ev A.O., Vil' V.A., Gorlov E.S. et al.* // *Chemistry Select*. 2017. V. 2 (11). P. 3334–3341. <https://doi.org/10.1002/slct.201700720>
20. *Griffith J.C., Jones K.M., Picon S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132 (41). P. 14409.
21. *Galus Z.* *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Wiley, Chichester–New York, 1976, 520 p.
22. *Симакова А.П., Веденяпина М.Д., Кузнецов В.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2014. № 2. С. 344.
23. *Ferro C.M., Calandra G.J., Arvía A.-J.* // *J. Electroanal. Chem.* 1975. V. 65. P. 963–988.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 669.76+542.943

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn0.5Al, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ,
В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2021 г. З. Р. Обидов^{a,*}, П. Р. Иброхимов^a, Ф. А. Рахимов^a, И. Н. Ганиев^a

^a Академия наук Республики Таджикистан, Институт химии им. В.И. Никитина, Душанбе, Таджикистан

*e-mail: z.r.obidov@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 02.04.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Термогравиметрическим методом исследовано взаимодействие сплава Zn0.5Al, легированного хромом, с кислородом воздуха в интервале температур 523–623 К, в твердом состоянии. Определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов. Показано, что добавки хрома в пределах 0.01–1.0 мас. % несколько уменьшают окисляемость исходного сплава, а продуктами окисления сплавов являются оксиды ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, ZnO · Cr₂O₃.

Ключевые слова: сплав Zn0.5Al, термогравиметрический метод, кинетика окисления, энергия активации, хром

DOI: 10.31857/S0044453721010209

Вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными и различными агрессивными средами при высоких температурах являются ключевыми в современном материаловедении. Так как, вследствие физико-химического воздействия, затрагивающее форму, размеры, структуру, состав или состояние поверхности металлического материала изменяются их свойства.

Цинк-алюминиевые сплавы широко используются в различных областях техники. В связи с чем, изучению их различных свойств посвящено несколько работ для различных целей эксплуатационного назначения [1–6]. Также имеются данные о кинетике окисления цинка и сплавов на его основе кислородом воздуха [7–10].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния температуры и легирующей добавки хрома на кинетику окисления сплава Zn0.5Al.

Образцы сплава для исследования из цинка марки “х.ч. (гранулированный)”, алюминий марки “А7” и его лигатуры с хромом (2% Cr) были получены под слоем защитного флюса ZnCl₂ (0.1–0.2% от массы шихты) в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи типа “СШОЛ” в интервале температур 650–750°C. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Химический состав полученных сплавов выборочно контролировался взвешиванием до и после сплавления. Дальнейшим исследованием подвергались сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 0.5–1%. Далее, из полученных сплавов на установке электроэрозионной резки отрезали об-

разцы диаметром 8 мм и длиной 4 мм. Затем образцы шлифовали наждачной бумагой для удаления поверхностного слоя, загрязненного примесями при резке и обезжиривали в течение 10–15 с в 10%-ном растворе NaOH. Навеска образца составляла 1.25 г, что обеспечивает погрешность определения изменения массы ±0.5%.

Кинетику окисления сплавов в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Исследования проводились на установке [11], состоящей из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия. Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигли диаметром 18–20 мм, высотой 25–26 мм перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000–1200°C в окислительной среде до постоянного веса. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и для получения информации о составе фаз изучали ее методом рентгенофазового анализа [11, 12]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием медного K_α-излучения. Порошок нанесли на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки. Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3–4

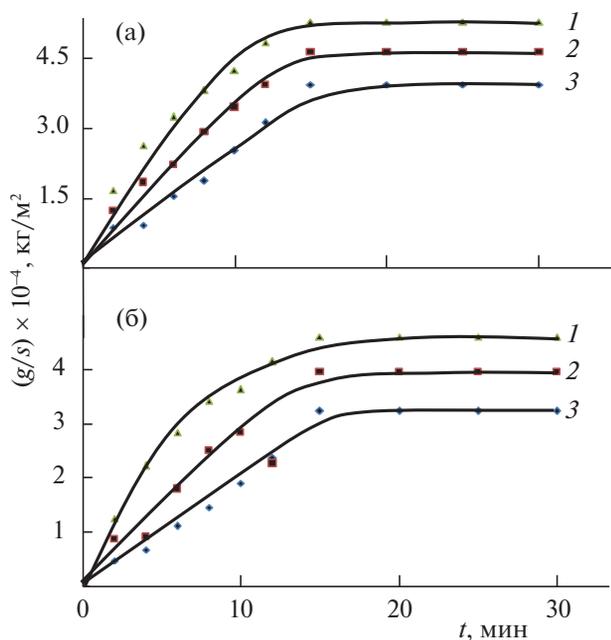


Рис. 1. Кинетические кривые окисления сплава Zn0.5Al (а), легированного 0.01 мас. % хромом (б) при: 623 (1), 573 (2) и 523 К (3).

капли спирта. Затем каретку с образцом вставляли в аппарат и снимали дифрактограмму от 6 до 80 градусов по показанию счетчика аппарата.

Таблица 1. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn0.5Al, легированного хромом

[Cr], мас. %	T, К	$K \times 10^{-4}$, кг/(м ² с)	E_a , кДж/моль
—	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	2.16	187.7
	573	2.45	
	623	2.60	
0.05	523	2.25	185.2
	573	2.56	
	623	2.71	
0.1	523	2.46	181.0
	573	2.75	
	623	2.91	
0.5	523	3.13	176.5
	573	3.27	
	623	3.58	
1.0	523	3.28	172.4
	573	3.42	
	623	3.73	

Обозначения: [Cr] — содержание Cr в сплаве, T — температура окисления, K — истинная скорость окисления, E_a — эффективная энергия активации.

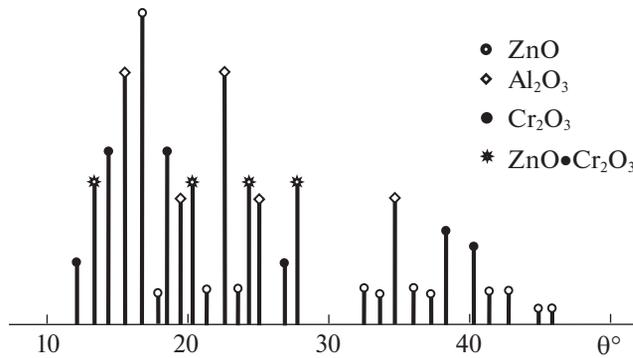


Рис. 2. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn0.5Al, содержащего 0.5 мас. % хрома.

Термогравиметрическое исследование влияния добавок легирующего компонента на кинетику окисления сплава Zn0.5Al, в атмосфере воздуха проводилось при температурах 523, 573 и 623 К. С повышением температуры удельная масса всех образцов (g/s) возрастает в зависимости от времени (t). Сначала процесс окисления сплавов интенсивно протекает до 12 мин по линейному закону. Затем, по мере проявления защитной способности оксидной пленки линейная зависимость переходит в параболу (рис. 1).

Сплавы, содержащие 0.01–0.1 мас. % хрома характеризуются наибольшим значением эффективной энергии активации по сравнению со сплавом Zn0.5Al. Истинная скорость окисления данных сплавов изменяется от 3.91 до 2.44×10^{-4} кг/(м² с), а величины эффективной энергии активации сплавов колеблется в диапазоне 168.4–187.7 кДж/моль, при температуре 523 К (табл. 1).

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную пленку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об их механизме окисления. Поскольку, процесс окисления сплавов определяется процессом диффузии его компонентов через оксидную пленку. Все это в целом изменяет кинетику процесса. Оксиды легирующих компонентов, входя в состав оксидов цинка, затрудняют либо облегчают диффузию ионов цинка, тем самым замедляют или ускоряют общий процесс окисления.

Продукты окисления, образующиеся при окислении сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома, на примере указанного сплава показало, что при окислении образуются оксиды ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, ZnO · Cr₂O₃ (рис. 2).

В результате исследования установлен параболический закон окисления сплавов. При легировании сплава Zn0.5Al хромом (0.01–1.0 мас. %) несколько снижается окисляемость. Наиболее перспективным для устойчивого к окислению за-

щитного покрытия изделия из углеродистой стали, считается сплав Zn0.5Al, содержащий по 0.01, 0.05 и 0.1 мас. % хром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кечин В.А., Люблинский Е.Я.* Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986. 247 с.
2. *Amini R.N., Irani M., Ganiev I., Obidov Z.* // *Orien. Jour. of Chem.* 2014. V. 30. № 3. P. 969. <https://doi.org/10.13005/ojc/300307>
3. *Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V. et al.* // *Mat. Lett.* 2012. V. 84. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026>
4. *Obidov Z.R.* // *Russ. Jour. of Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 9. P. 1451. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090116>
5. *Uesugi T., Takigawa Y., Kawasaki M., Higashi K.* // *Lett. on mat.* 2015. № 5 (3). P. 269. <http://www.lettersonmaterials.com>
6. *Maniram S.G., Satender D., Manoj Sh., Upadhyay N.C.* // *IOSR Jour. of Mech. and Civil Eng.* 2013. V. 10. Issue 2. P. 39. <http://www.iosrjournals.org>
7. *Obidov Z.R., Amonova A.V., Ganiev I.N.* // *Russ. Jour. of Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 4. P. 702. <https://doi.org/10.1134/S0036024413040201>
8. *Tuck C.D.S., Whitehead M.E., and Smallman R.E.* // *Corr. Sci.* 1981. № 21 (5). P. 333. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(81\)90071-8](https://doi.org/10.1016/0010-938x(81)90071-8)
9. *Obidov Z.R.* // *Prot. of Met. and Phys. Chem. of Surf.* 2012. V.48. № 3. P. 352. <https://doi.org/10.1134/S2070205112030136>
10. *Vaca R., Juárez G., Solache H. et al.* // *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng.* 2010. (8) 012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/8/1/012043>.
11. *Обидов З.Р., Ганиев И.Н.* Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al–ЩЗМ и Zn55Al–ЩЗМ. Германия: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. 288 с.
12. *Васильев Е.К., Назмансов М.С.* Качественный рентгеноструктурный анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.