# Том 95, номер 10, 2021

# ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Загадка атмосферного кислорода: фотосинтез или фотолиз?	
В. А. Даванков	1445

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термохимические свойства полиэтиленоксима П. Е. Горюнова, Н. В. Абарбанель, Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, А. В. Князев, О. Н. Голодков, Д. В. Анохин	1454
Давления насыщенных паров и энтальпии испарения сложных диэфиров неопентилгликоля и линейных кислот C <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> <i>Е. Л. Красных, О. Д. Лукина, В. В. Емельянов, С. В. Портнова</i>	1458
Термодинамические свойства и фазовые равновесия в сплавах In–Sr В. С. Судавцова, М. А. Шевченко, В. Г. Кудин, А. С. Дудник, Л. А. Романова	1464
Коэффициенты активности в системах тетрахлорэтилен— <i>н</i> -алкан И. Г. Яковлев, И. К. Гаркушин, А. В. Колядо	1474
Влияние непрямых корреляций на критическую температуру упорядочения бинарной системы A <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> в объемной фазе и ограниченных кубических доменах <i>Е. С. Зайцева, Ю. К. Товбин</i>	1481

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Окисление Бисфенола А в гибридной окислительной системе на основе совместного воздействия акустической и низконапорной гидродинамической кавитации	
Д. Г. Асеев, А. А. Батоева	1490
Интегральные методы расчета при деструкции сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой <i>М. Ж. Буркеев, А. Н. Болатбай, А. Ж. Сарсенбекова,</i> <i>С. Ж. Давренбеков, Е. Насихатулы</i>	1496
Влияние состава катализатора и условий процесса на эффективность феррита кобальта в разложении оксида азота (I) <i>К. О. Денисова, А. А. Ильин, А. П. Ильин, Ю. Н. Сахарова</i>	1501
Механизм реакции цианокобаламина с восстановленным флавинмононуклеотидом И. А. Деревеньков, К. А. Угодин, С. В. Макаров	1508
Кинетика реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1 с учетом влияния ассоциации	1514
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ	1314

СВЧ-диэлектрическая проницаемость и релаксация	
водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолана	
А. К. Лященко, И. В. Балакаева, Н. А. Смирнова, Е. А. Сафонова	1521
Энтальпийные характеристики реакций диссоциации глицилглицина	
и глицина в водных растворах диметилсульфоксида: расчет и эксперимент	
В. А. Исаева, В. А. Шарнин	1526

Термохимическое исследование реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе L-глутатиона	
А. И. Лыткин, О. Н. Крутова, Е. Ю. Тюнина, В. В. Черников, Ю. В. Мохова, Е. Д. Крутова	1530
Хемилюминесценция в реакциях озона с аденином и цитозином в водных растворах	
А. А. Максютова, Э. Р. Хайнасова, Ю. С. Зимин	1534
Координационные числа двухвалентных ионов в органических растворителях <i>М. А. Орехов</i>	1538
Структура ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида празеодима в широком диапазоне концентраций	
П. Р. Смирнов, О. В. Гречин	1544
Вязкость водных растворов полиакриловой и полиметакриловой кислот в магнитном поле	
С. А. Вшивков, Е. В. Русинова, А. С. Абу Салех	1549
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	
Колебательная структура УФ-спектра поглощения высокого разрешения ацетофенона в газовой фазе	
Л. А. Королева, К. С. Андриасов, А. В. Королева	1553
Координационные полиэдры AnTe <sub>n</sub> (An – Th, U, Np, Pu, Am или Cm) в структурах кристаллов	
В. Н. Сережкин, М. Албакаджажи, Л. Б. Сережкина	1559
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	
Взаимное влияние минеральной соли и аминокислоты при их сорбции гетерогенными ионообменными мембранами	
А. Ю. Харина, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев	1571
Трансформация надмолекулярной структуры поверхностных слоев в композиционных ультрафильтрационных полисульфоновых и полиэфирсульфоновых мембранах	
С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Д. А. Родионов	1578
Кинетика сорбции катионов кадмия и кобальта сорбентом на основе фосфата титана	
М. В. Маслова, П. Е. Евстропова	1585
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ	
Механизм катодного восстановления серы Т. Л. Кулова, С. А. Ли, Е. В. Рыжикова, А. М. Скундин	1591
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
О зависимости вязкости магнитных жидкостей от концентрации магнитных частиц,	
А. К. Зарипов, А. Убайди	1594
Калориметрическое измерение in situ энтальпии фотокаталитического окисления метилового оранжевого в водной среде в присутствии диоксида титана	
Р. Р. Мансуров, С. Д. Чернюк, А. П. Сафронов	1602

# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Памяти Олега Яковлевича Самойлова (1921–1980)	1620
ХРОНИКА	
Энтальпия смешения бутилметакрилата с некоторыми органическими растворителями при 293 К <i>В. В. Сергеев</i>	1615
Протолитические равновесия глицил-L-глутаминовой кислоты в водном растворе <i>С. Н. Гридчин, В. М. Никольский</i>	1612
моно- <i>н</i> -(1, 1, 3, 3-тетраметилбутил) фенилового эфира полиэтиленгликоля, содержащих частицы сульфида кадмия <i>О. А. Федяева, Е. Г. Пошелюжная</i>	1609

# ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 544.723.212

# ЗАГАДКА АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА: ФОТОСИНТЕЗ ИЛИ ФОТОЛИЗ?

© 2021 г. В. А. Даванков<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, 119991, Россия \*e-mail: davank@ineos.ac.ru

> Поступила в редакцию 18.03.2021 г. После доработки 18.03.2021 г. Принята к публикации 25.03.2021 г.

Стехиометрия реакции фотосинтеза требует, чтобы количества конечных продуктов — органической биоматерии и свободного кислорода — были равны. Однако корректный баланс количеств кислорода и органической материи, которые могли быть произведены зелеными растениями суши и океанов с момента появления уникальных оксигенных фотосинтетических систем (не более 2.7 млрд лет назад), практически невозможен: подавляющая часть кислорода была утрачена на окисление изначально восстановительной материи планеты, а основная масса органического углерода рассеяна в толще осадочных пород.В последние десятилетия получена убедительная информация в пользу масштабности процесса фотолиза молекул воды в верхних слоях атмосферы с рассеянием в пространство легкого водорода и сохранением гравитацией более тяжелого кислорода. Этот процесс действует постоянно с самого момента образования Земли, сопровождаясь громадными потерями воды и вызывая в первую очередь окисление солей двухвалентного железа и сульфидной серы в океанах, а затем и метана в атмосфере. С учетом параллельного протекания процессов фотосинтеза и фотолиза впервые проанализированы основные этапы эволюции атмосферы и поверхностных слоев материи Земной коры. Масштабный фотолиз воды также дает непротиворечивые объяснения основных этапов эволюции ближайших планет Солнечной системы.

*Ключевые слова*: эволюция атмосферы Земли, реакция фотосинтеза, фотолиз воды, происхождение кислорода, атмосфера планет

DOI: 10.31857/S0044453721100046

### введение

"Загадка атмосферного кислорода" - под таким названием в 1998 г. Даванков опубликовал статью [1], в которой впервые ставилась под сомнение общепринятая теория о том, что возникновение жизни на Земле и появление свободного кислорода в ее атмосфере связаны между собой как причина и следствие. Эта теория базируется на том твердо установленном факте, что клетки высших растений и водорослей, используя солнечный свет в качестве источника энергии, превращают молекулы углекислого газа и воды в молекулы органического вещества с одновременным выделением молекул кислорода. Считается, что этот процесс фотосинтеза привел как к генерированию всего (свободного и израсходованного) кислорода. так и к накоплению всей органической материи и всех запасов углеводородных ископаемых в земной коре. Однако Даванков рассмотрел процесс фотосинтеза как элементарную химическую реакцию, в которой кислород и биоматерия должны образовываться в равных количествах. Хотя реализация этого требования стехиометрии в настоящее время не поддается корректной проверке, живого и захороненного органического вещества, по мнению автора [1, 2], меньше, чем свободного и израсходованного кислорода. Поэтому назрела необходимость рассмотреть реакцию фотолиза молекул воды в верхних слоях атмосферы как протекаюший независимо от живой природы, постоянный и чрезвычайно важный источник кислорода на Земле. За последние два десятилетия в самых разных разделах естественных наук накопилось громадное количество новой информации, которая позволяет обосновать эту новую гипотезу с высокой степенью достоверности. Данная статья, в дополнение к недавно опубликованной [2], дает сравнение фотосинтеза и фотолиза как параллельных процессов генерирования кислорода и показывает исключительно важную роль фотолиза.

### ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ ПЕРВИЧНОЙ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

Большой Взрыв, который, по расчетам, произошел 13.8 миллиарда лет тому назад, должен был породить одинаковое число фотонов высокой энергии, барионов и антибарионов. По последним представлениям, барионы и антибарионы являют собой не только частицы и античастицы, но и пары стерических энантиомеров [3–5]. В короткий срок они аннигилировали, т.е. превратились в фотоны. По какой-то причине барионов изначально оказалось немного больше, чем антибарионов, так что последние вообще не сохранились. В настоящее время фотонов в 10<sup>6</sup> раз больше, чем барионов, но именно они – барионы – и составляют всю "материю, данную нам в ощущение".

Первозданная барионная материя примерно через два десятка минут после Взрыва была представлена почти исключительно водородом, гелием и литием. Некоторые другие элементы образовались позже в ядерных реакторах звезд, превращающих водород преимущественно в гелий, и дальше – в литий и в "легкие элементы" вплоть до железа с атомным номером 26. Так, слияние трех ядер гелия приводит к образованию стабильного изотопа углерода <sup>12</sup>С, четырех – кислорода <sup>16</sup>О, пяти – неона <sup>20</sup>Ne и т.д. Считается, что более тяжелые элементы возникли в результате взрывов Сверхновых. Количество каждого из химических элементов наблюдаемой материи быстро убывает с ростом их атомного веса в ряду: водород, гелий, кислород, углерод, азот, неон, кремний, сера, железо и т.д. Даже сейчас число атомов водорода во Вселенной превышает количество любого из других элементов в десятки тысяч и даже миллионы раз [6]. Эта информация об элементном составе материи Вселенной крайне важна для понимания того, что к моменту образования Солнечной системы (около 4.6 млрд лет назад) химический состав материи в первичной самоуплотняющейся туманности на обочине нашей галактики – Млечного Пути – был представлен в основном водородом, гелием и химическими соединениями легких элементов именно с водородом. Так, самыми распространенными многоатомными химическими соединениями в этой первичной туманности, а также и во всей современной Вселенной, являются H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> и в меньшей мере N<sub>2</sub>, CO, HCN, H<sub>2</sub>S, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, FeO и ионизованные фрагменты этих молекул. Естественно, более тяжелые элементы входили в состав твердых и тугоплавких соединений, силикатов, оксидов, сульфидов, и других. Они составляли основную массу космической пыли и малых и больших астероидов и протопланет – остатков прежних миров.

Кислород, как третий по общему количеству элемент материи, слишком активен, он полностью связан в химические соединения с другими элементами: H, C, Al, Si, Fe, Ni и др. Понятно, что при доминировании водорода в первичной туманности, уплотняющейся в формирующуюся звезду — Солнце и систему ее планет, общее состояние материи было *восстановительным* [7]. Водород и сейчас составляет основную массу Солнца. Атмосфера гигантских газовых планет типа Юпитера и Сатурна также содержит более 90% водорода. Важно подчеркнуть, что свободный кислород в первичной туманности отсутствовал.

Количество планет вокруг звезд Млечного Пути оценивается в 40 миллиардов, из них обнаружено и зафиксировано документально около 3500. Считается, что 30 планет находятся в "обитаемых зонах" своих звезд. Однако ни там, ни на одной из планет Солнечной системы, кроме Земли, свободный кислород не обнаруживается. Единственным исключением является современная атмосфера нашей Земли. Понятно, что она имеет мало общего с составом газов первичной туманности, но образовалась в результате долгой специфической эволюции нашей планеты.

Изначальная светимость разгорающегося Солнца в десятки, а то и в сотни раз превышала его современную активность. Поэтому фотоны и солнечный ветер практически полностью удалили наиболее легкие компоненты – водород, гелий и неон, из внутренней части туманности и первичных атмосфер вновь сформированных планет. Гравитационные силы внутренних планет могли удержать лишь малую долю водорода, но в большей мере сохранить более тяжелые молекулы H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S, CO, CO<sub>2</sub>, Ar.

Первые три-четыре соединения и водород, вероятно, составляли основу первичной горячей и массивной восстановительной атмосферы Земли. Значительные количества дополнительных газов внесли в атмосферу метеориты, активно бомбардировавшие Землю в первые 500-700 млн лет ее становления, а также извержения многочисленных вулканов. При падении на землю с высокими скоростями метеориты разогревались сами и вызывали сильный разогрев окружающей породы. Как показывают детальные исследования термической дегазации метеоритного материала [8], основными продуктами дегазации хондритов являются вода, водород и метан. Также подчеркивается, что взаимодействие столь же распространенных железно-никелевых метеоритов с присутствующей в избытке водой происходит с выделением водорода. И только выбросы в атмосферу современных вулканов, кроме воды (более 90%), ряда водород-содержащих газов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, HF), азота и благородных газов, включают еще и ряд богатых кислородом соединений (СО, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>). Тем не менее, в общем восстановительном характере как основной массы ныне твердой материи, так и первичной атмосферы Земли, которая должна была преимущественно

состоять из *паров воды и метана*, сомнений оставаться не должно. В меньших количествах в атмосфере также присутствовали аммиак, оксиды углерода, азот и следы других газов [7, 9].

По мере охлаждения планеты вода сконденсировалась, образовала громадные океаны, а дожди вымыли из атмосферы хорошо растворимые в воде соединения –  $NH_3$ , HCN,  $H_2S$ , CO<sub>2</sub>. Атмосферное давление снизилось на несколько порядков величины, парниковый эффект несколько ослаб и теперь определялся не водой, а метаном.

Из выше сказанного следует, что с чисто химической и термодинамической точек зрения из всех оказавшихся на планете Земля в значительных количествах кислород-содержащих соединений — воды, кремнезема (SiO<sub>2</sub>), силикатов и некоторых оксидов — единственным потенциальным источником свободного кислорода является вода.

Современная атмосфера Земли — примерно стокилометровый слой воздуха — содержит 78% азота, 21% (23.15 мас. %) кислорода и немного аргона. Интересно, что близкая к этой пропорция основных газовых компонентов атмосферы со-храняется уже достаточно продолжительный промежуток времени.

В изучение состава атмосферы внесли весомые вклады такие великие ученые прошлого, как Шееле, Пристли, Лавуазье, Ломоносов.

### ФОТОСИНТЕЗ КАК ИСТОЧНИК КИСЛОРОДА И ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТЕРИИ

Свободный кислород появился в атмосфере Земли далеко не сразу – где-то между 2.4 и 1.8 млрд лет тому назад, хотя окислительные процессы в атмосфере и, особенно, в водах океана активно происходили задолго до этого. В океанах окислительные процессы четко проявились в образовании и осаждении труднорастворимых гидроксидов и оксидов трехвалентного железа. (Большие количества растворимых солей двухвалентного железа выносились в океан потоками воды с выветриваемых материковых пород). Окисление ионов Fe<sup>2+</sup> приводило к образованию слоистых красно-коричневых осадочных пород железных руд, содержащих в основном магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [10, 11]. Формирование этих пород в океанах внезапно завершилось примерно 1.8 млрд лет назад. После этого более рассеянные массы коричневых оксидов трехвалентного железа стали образовываться непосредственно вблизи областей интенсивного выветривания горных пород, содержащих соединения двухвалентного железа. Наиболее наглядным примером таких пород являются красные скалы Большого Каньона в Аризоне (США). Очевидно, перенос процессов окисления железа из океана на материки трудно объяснить иначе, чем исчерпанием основных запасов двухвалентного железа в океане и появлением некоторых количеств свободного кислорода в атмосфере.

Примерно к тому же периоду времени – около 2 млрд лет назад – относят и изменение изотопного состава [12, 13] серосодержащих осадочных пород. Напомним, что сера изначально была представлена в двухвалентном состоянии в виде  $H_2S$  и сульфидов металлов, а после контакта с кислородом в водной среде она переходит в шестивалентное состояние сульфатов, и именно в этом процессе окисления мог проявляться изотопный кинетический эффект.

Переход изначально восстановительного характера атмосферы в окислительное, который называют глобальной Кислородной Катастрофой, произошел в середине жизненного пути нашей планеты. Подчеркнем, что он не мог совершиться раньше завершения основных окислительных процессов в океане, а также полного окисления всего громадного количества газообразного метана в первичной атмосфере. (Здесь стоит отметить, что окончательное удаление метана из атмосферы резко ослабило парниковый эффект и способствовало наступлению длительного периода глобального оледенения). Окисление одной молекулы метана расходует четыре атома кислорода. Образующаяся при этом двуокись углерода быстро переносилась дождями в океаны и реагировала там с вынесенными с материков ионами кальция и магния, формируя массивные осадочные породы карбонатов – известняков и доломитов. Толщина формаций известняков достигает 3-5 километров, доломитов – 1 километра. Карбонаты составляют 20-25% осадочных пород (стратисферы). Они иммобилизуют основную массу углерода и заметную долю кислорода, подвергнутых химической трансформации в процессе эволюции Земли. Понятно, окисление метана и осаждение карбонатов заняло не один миллион лет. Затем накопление свободного кислорода пошло более быстрыми темпами.

Единственным значимым двигателем окислительных процессов и источником молекулярного кислорода считается биосфера. Действительно, жизнь на Земле появилась поразительно рано вскоре после окончания периода метеоритной бомбардировки, т.е. уже между 4.0 и 3.8 млрд лет назад. Этому знаменательному событию способствовало накопление в теплых водах малых [14] водоемов и [15] всего океана разнообразнейших органических соединений. Они в большом количестве образовывались из углерод-содержащей неорганической материи при столкновении различных космических объектов со сверхвысокими [16] скоростями. Немаловажным дополнительным стимулом для зарождения жизни должно было послужить то недавно предположенное и экспериментально подтвержденное обстоятельство, что прямой синтез из элементов приводит к преимущественному образованию аминокислот именно необходимой для жизни L-конфигурации [4, 5, 17].

Во всяком случае, в скальных породах восточной Австралии находят окаменелые вкрапления, напоминающие по морфологии клетки фитопланктона [18]. Их возраст – не менее 3.5 млрд лет. Появление фотосинтетических биосистем относят к этому периоду времени, а то и на 200-300 млн лет раньше, т.е. к самой заре становления биосферы. Однако, большинство групп первых бактерий археи практиковали аноксигенный фотосинтез [19, 20]. Для восстановления молекул СО<sub>2</sub> до фрагментов биоматерии они использовали энергию тепловых инфракрасных фотонов (около 1000 нм), излучаемых в районах горячих гидротермальных источников типа черных курильщиков, и ряд легко окисляемых субстратов. Так, эти бактерии окисляли молекулы H<sub>2</sub>S, элементную серу, ионы Fe<sup>2+</sup>, метан, водород, перенося на них кислород из молекул воды. Этот процесс идет без выделения свободного кислорода, но с обязательным накоплением биомассы. Если анаэробные бактерии действительно внесли существенный вклад в окислительные процессы в водах океана, мы должны были бы вблизи железорудных месторождений одновременно обнаруживать и захороненную органическую материю. Это предположение еще требует внимательного отношения и анализа со стороны геологов.

Хотя оценочные данные в литературе могут значительно различаться, в основном считается, что появление *оксигенного* фотосинтеза и следов кислорода на планете Земля можно отнести к периоду 2.8-2.7 млрд лет назад [21]. В последующий период (2.45-1.85 млрд лет назад) О<sub>2</sub> в основном расходовался на окисление растворенных в воде солей, а также пород морского дна. С появлением кислорода в атмосфере происходит кислородная катастрофа и в период 1.85-0.85 млрд лет назад кислород ускоренно поступает в воздушный океан, где ему еще предстояло ликвидировать метан и окислить поверхностные горные породы.

Генерацию кислорода в поверхностных освещенных солнцем слоях океана однозначно связывают с появлением цианобактерий или синезеленых водорослей. Эти одноклеточные фотосинтезирующие организмы используют два атома водорода молекулы воды для восстановления молекулы CO<sub>2</sub> в элементарное звено углевода – (HCOH)–, в частности, крахмала или целлюлозы, с выделением одной молекулы кислорода:

$$\mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} = -(\mathrm{HCOH}) - + \mathrm{O}_2.$$

Энергию для этой эндотермической реакции поставляют поглощаемые пигментной системой клетки фотоны — кванты видимой части (400—700 нм) спектра солнечного света.

Завершение окислительных процессов в атмосфере и на суше и накопление свободного кислорода в воздухе постепенно привело к возникновению озонового слоя атмосферы. Несмотря на крайне малое количество озона (при атмосферном давлении слой озона не превысил бы и 1 мм), озон защитил поверхность Земли от жесткого ультрафиолетового облучения. Это позволило высшим зеленым водорослям и растениям выйти на сушу и быстро заселить все континенты. Это произошло всего 500-600 млн лет назад! Скорость генерации кислорода и органической материи тогда резко выросла. Растения суши ежегодно образуют около 1.8 × 10<sup>11</sup> т сухой биомассы; это больше количества биомассы, образуемой в Мировом океане.

Если представить в весовых пропорциях приведенную выше в самом общем виде формулу реакции фотосинтеза (в соответствии с молекулярными массами всех ее участников), то получится, что 44 весовых части двуокиси углерода и 18 частей воды превращаются в 30 частей биомассы и 32 части кислорода. Важно, что продукты реакции – биомасса и кислород – возникают в равных количествах. Также важно, что процесс фотосинтеза обратим, так как обратный процесс горения или гниения биомассы уничтожает равные количества кислорода, не нарушая весового баланса между этими двумя продуктами.

Посмотрим, какими ресурсами продуктов фотосинтеза обладает Земля в настоящее время. Атмосферное давление на уровне моря равно 1 кг/см<sup>2</sup>. Значит, над каждым квадратным метром поверхности Земли находятся 10 т воздуха или 2.3 т свободного кислорода. Поэтому на каждом м<sup>2</sup> поверхности, или под ней, должно находиться не менее 2 т биомассы. И это должно быть справедливо для любой точки поверхности, в том числе, скрытой океанами и ледниками! В отношении сухой биомассы эта количество соответствует столетнему дубу, или нескольким слонам, или двум тоннам угля, торфа, нефти, если считать последние продуктами трансформации биомассы! На каждом квадратном метре 2 тонны! А каковы оценки [22, 23] наблюдаемых в настоящее время суммарных запасов продуктов жизнедеятельности на нашей планете?

Кислород	$>1 \times 10^{15}$ T,
Горючие ископаемые	$< 1 \times 10^{13}$ T,
Живая материя	$< 3 \times 10^{12}$ T.

Эти оценочные количества вроде бы говорят о дефиците живой и ископаемой органической материи по сравнению с количеством атмосферного кислорода почти на два порядка величин! Однако корректный расчет баланса должен, с одной стороны, включать рассеянный органический углерод осадочных пород, как продукт деградации органической биомассы, с другой стороны, кислород, израсходованный на окисление многих первоначальных компонентов атмосферы и поверхности материков.

К сожалению, для разнообразных осадочных пород не существует прямых и точных методов селективного определения органического углерода на фоне многократного избытка неорганического (карбонатного) углерода. Более того, мощность осадочных пород в разных точках земной поверхности колеблется от 0 до 10 км, а статистика проб, проанализированных на разных глубинах и в разных районах суши и океанов, явно недостаточна для корректного усреднения. Действительно, "цифры, приводимые разными авторами, колеблются довольно значительно. Например, по старым подсчетам Кларка и Вашингтона, общее содержание углерода в земной коре равно 0.087%. Г. Берг принимает величину 0.08%, в то время как А.Е. Ферсман и В.И. Вернадский считают, что эта величина должна быть значительно выше 0.35-0.40%." [24].

Более того, не все ископаемое топливо и даже не весь органический углерод осадочных пород можно однозначно относить к продуктам трансформации захороненной биомассы. Первичный метан планеты находился не только в ее атмосфере, но и был захвачен уплотняющимися массами твердой материи. И сейчас обнаруживаются громадные линзы метана на глубине 10 и более км, куда не могла попасть поверхностная биомасса. Утверждается также, что на больших глубинах земной коры существуют целые слои мантии, насыщенные углеводородами абиогенного происхождения [24–26]. Поэтому в категорию рассеянный "органический" углерод попадают и инклюдированные или адсорбированные осадочными породами углеводороды, просачивающиеся к поверхности, и углерод, внесенный в земную кору многочисленными углистыми метеоритами (3.6% палений. до 7% углерода) и астероидами. (В метеоритах обнаруживаются сотни разнообразных органических соединений, вплоть до белковоподобных [27].

С другой стороны, атмосферный кислород составляет лишь малую долю от его количеств, израсходованных на окисление металлических метеоритов, солей двухвалентного железа, серы и других элементов низкой степени окисления в земной коре, а также первичного водорода, метана, аммиака, сероводорода и др. в атмосфере. По оценкам, например, Шидловского [23], не менее 95% синтезированного растениями кислорода были безвозвратно утрачены на разнообразные

зозвратно утрачены на разноооразные тельной атмос

процессы окисления первичной материи планеты. Понятно, что оценка доли израсходованного кислорода столь же условна, как и доля органического углерода в коре.

Таким образом, если согласиться с наиболее оптимистической оценкой среднего содержания органического углерода в 0.5% и средней оценкой толщины осадочных пород в 2.2 км, то органической материи окажется раз в 30 больше, чем соответствовало бы свободному кислороду атмосферы, но могло бы оказаться сравнимым с количеством израсходованного кислорода.

Удивительно, что после открытия процесса фотосинтеза на рубеже XIX и XX веков кислород стал считаться простым побочным продуктом жизнедеятельности растений [9], и в литературе не поднимался вопрос о необходимости ревизии накопленных количеств кислорода и биомассы, если не считать две упомянутые выше публикации Даванкова [1, 2]. Нам представляется, что корректное рассмотрение процессов химической эволюции поверхностной материи Земли не может обойтись без учета роли других источников природного кислорода.

### ФОТОЛИЗ ВОДЫ – МОЩНЫЙ ПОСТАВЩИК КИСЛОРОДА

В качестве первичного, а после появления фотосинтеза – дополнительного, источника кислорода анализу подлежит процесс фотолитического разложения молекул воды на атомы или ионы водорода и кислорода. Он всегда происходил и непрерывно происходит в верхних слоях атмосферы под действием солнечной радиации и потока корпускулярного ветра. При этом атомы или ионы водорода, как чрезвычайно легкие частицы, покидают стратосферу, тогда как в 16 раз более тяжелые атомы или ионы кислорода в большей мере удерживаются гравитационным полем Земли [28]. В результате Земля непрерывно теряет воду, но взамен имеет постоянный источник кислорода. Интенсивность этого процесса меняется в зависимости от солнечной активности, которая в первое время формирования Солнечной системы была существенно более высокой.

Надо иметь в виду, что молекулы воды и метана (молекулярные массы 18 и 16 соответственно) существенно легче молекул азота и двуокиси углерода (28 и 44 атомных единиц) и потому присутствуют в верхних слоях стратосферы в повышенных пропорциях. К тому же  $N_2$  и CO<sub>2</sub> термодинамически более устойчивы и подвержены фотолизу в меньшей степени. Не подлежит сомнению, что активные атомы и ионы кислорода с самого начала частично расходовались на окисление доминирующих в первичной восстановительной атмосфере газов (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>). Но в случае рекомбинации атомов О в молекулу O<sub>2</sub> кислород быстро вымывался дождями в океаны и на поверхность материков (кислород неплохо растворим в воде  $-10 \, \text{г/м}^3$  при 15°C). Важно, что молекулярный кислород в водной среде быстро окисляет ионы Fe<sup>2+</sup>, приводя к осаждению нерастворимых гидроксидов Fe<sup>3+</sup> в океанах и продуктах выветривания горных пород. Напротив, в воздушной среде при нормальных условиях кислород не взаимодействует с метаном. Даже в современной, богатой кислородом атмосфере время жизни метана составляет 8–12 лет. По-видимому, окислению способствует фотолитическая активация молекул метана и/или кислорода. Эта особенность объясняет тот факт, что, образуясь в атмосфере, кислород в первую очередь участвовал в окислительных процессах в океане. Лишь после завершения основных окислительно-восстановительных процессов в океане кислород стал накапливаться в атмосфере, завершил удаление метана и, наконец, создал озоновый слой, что и обеспечило выход зеленых растений на сушу и появление лесов - дополнительного мощного источника свободного кислорода.

Процесс фотолиза молекул воды, как постоянный источник кислорода, недооценивался до самого последнего времени. Но интенсивное изучение физических и химических явлений в околоземном пространстве и ближнем космосе за последние десятилетия накопило массу экспериментальной информации, позволяющей формулировать и расчетными методами верифицировать новые концепции [28]. Так, фотолиз воды в стратосфере и дифференцированная диссипация водорода и кислорода в космос неожиданно оказались очень интенсивными процессами, играющими важнейшую роль в эволюции первичной восстановительной материи планет.

Как самое распространенное химическое соединение, вода в той или иной пропорции участвовала в формировании всех без исключения планет. Однако, в случае приближенных к центральной звезде планет вода так и остается в парообразном состоянии и активно подвергается фотолизу с частичной потерей кислорода и практически полной диссипацией водорода. На какой-то период эволюции эти процессы могут даже сформировать окислительную газовую оболочку планеты. По счастливому стечению обстоятельств Земля изначально обрела много воды и в настоящий период своей истории Земля обладает и кислородом, и водой (хотя раньше кислорода не было, а воды было гораздо больше).

Еще в 1987 году Хантен с сотр. [29] по возможным потерям водорода рассчитали, что в результате фотолиза Земля могла потерять воду в количестве 2.8 современных объемов океана. Расчет по кислороду дает потерю воды в 1.4 объема океа-

на. Разница в 1.4 объема соответствует количеству кислорода, сохранившегося на планете. Этого количества ( $1.6 \times 10^{18}$  т) вполне хватило бы для полного преврашения метана первичной атмосферы в двуокись углерода (и далее в карбонаты), а также для окисления всех иных элементов атмосферы и верхних слоев континентов (N. S. Si, P. Fe и других металлов) до ныне наблюдаемых более высоких степеней окисления. Совсем свежая теоретическая модель Гуо [30] вовлекает в расчеты процесс радиационной ионизации атомов Н и О и рассматривает диссипацию четырех компонентов  $(H, H^+, O, u O^+)$ . Эта модель приводит к еще более масштабным возможным потерям воды планетой Земля: 9.1 и 0.6 объема океана по водороду и кислороду соответственно.

Не пытаясь вдаваться в обсуждение адекватности этих расчетных моделей, мы все же обязаны признать процесс фотолиза воды мощным и постоянным источником кислорода на планетах. С этих позиций целый ряд фактов может найти свое новое, логичное объяснение. Так, известно, что участки выхода на поверхность первичных базальтовых пород коры занимают лишь малую долю территории континентов, тогда как на большей части поверхности находят океанические осадочные породы или продукты их трансформации. Иначе и не могло быть, если принять, что раньше воды на Земле было гораздо больше, и она вполне могла покрывать почти всю поверхность.

Другой не имеющий пока удовлетворительного объяснения факт, а именно, стабилизация концентрации кислорода в атмосфере на уровне 20-30% за последние 500 млн лет, тоже плохо согласуется с представлением о том, что зеленые растения материков и океанов все это время продолжают продуцировать большие количества кислорода (порядка  $3.6 \times 10^{11}$  т в год). Приходится предполагать, что в начале этого периода мы имели дело не только с резким возрастанием скорости наращивания биомассы, но и с интенсификацией процессов окисления вновь производимой, а также ранее захороненной биомассы [31], так что накопление свободного кислорода в атмосфере было сведено к минимуму. Альтернативное логичное объяснение можно предложить, если принять во внимание обратимость процесса фотолиза молекул воды. Действительно, возрастание общей концентрации кислорода в атмосфере до заметного уровня неизбежно привело к ускорению обратного процесса – рекомбинации атомов или ионов кислорода с потоками протонов и атомов водорода в солнечном ветре. Считается, что ежесекундно Солнце теряет до одного миллиона тонн своей массы за счет испускаемых корпускулярных потоков, основную часть которых составляет водород. (На уровне Земли – это потоки протонов, электронов и альфа-частиц со скоростями 300—800 км/с). Попадая в атмосферу Земли, водород не может не связываться с атомами кислорода в молекулы воды. В итоге этот масштабный процесс должен приводить к установлению стационарного состояния, положение которого в основном должно определяться *квазиравновесной* концентрацией кислорода в верхних слоях атмосферы и интенсивностью солнечного ветра.

### АТМОСФЕРА ПЛАНЕТ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ

В отличие от фотосинтеза зелеными растениями, генерирование кислорода путем фотолиза молекул воды должно быть универсальным процессом, характерным не только для планет Солнечной системы, но и для всех иных миров. Эволюция атмосферы и поверхностных слоев коры любой из планет должна определяться целым набором факторов, важнейшими из которых следует считать

- расстояние планеты от центральной звезды,
- активность центрального светила,
- масса планеты,

 – скорость вращения планеты вокруг звезды и вокруг собственной оси,

– наличие магнитного поля планеты.

Небольшие различия в значениях одного или нескольких из этих факторов приводят к принципиальным различиям в итогах эволюции планет на каждый данный момент их существования, даже тех планет, которые образовались в более или менее ограниченном объеме космического газопылевого облака. Так, Земля и ее ближайшие планеты-соседи сейчас различаются коренным образом.

Маленький Меркурий (0.55 массы Земли) расположен слишком близко к Солнцу (0.38 расстояния Земля—Солнце) и давно потерял и первичную атмосферу, и все летучие компоненты, так что обращенная к светилу сторона нагревается до 430°С (тогда как теневая сторона может охлаждаться до –180°С).

Венера наиболее близка по своим параметрам к нашей планете: масса и расстояние от Солнца для нее составляют соответственно 0.815 и 0.72 земных величин. Вероятнее всего, ее первичная атмосфера содержала и метан, и воду [32] в достаточном количестве (порядка 5 объемов земных океанов). Однако, Венера получает существенно более высокую лучевую нагрузку и потому созданный этими основными газами мощный парниковый эффект не позволял поверхности планеты охладиться до состояния, когда вода могла бы сконденсироваться и образовать океаны. Пары воды постоянно подвергались фотолизу, разлагаясь на кислород и водород. Последний улетучился в пространство, о чем свидетельствует очень высокая степень обогащения его остатков дейтерием (в 150 раз больше, чем на Земле). Кислород, парциальное давление которого могло подниматься до 10 атм, полностью израсходовался на превращение метана в тяжелую и стабильную двуокись углерода и, возможно, на частичное окисление поверхностных слоев раскаленной суши [33]. В настоящее время вокруг планеты осталось много углекислого газа - его давление достигает у поверхности 90 атм, а парниковый эффект не позволяет ему охладиться ниже 460°С. Эти параметры соответствуют состоянию сверхкритического флюида скСО2. Высокая подвижность и теплоемкость флюида выравнивают высокую температуру освещенной и теневой сторон поверхности Венеры. Таким образом, наша ныне очень сухая и горячая соседка Венера никогда не имела шанса стать колыбелью жизни.

Марс намного более интересен для поисков следов живой материи. Однако он слишком мал он почти в 10 раз легче Земли и не смог сохранить существенную газовую оболочку. Остаточные количества СО<sub>2</sub> с примесями 3% азота и инертных газов создают у его поверхности всего 0.1 атм давления. Недостаточное освещение и очень слабый парниковый эффект позволили поверхности охладиться до -58°С. Тем не менее, в течение первого миллиарда лет истории Марса, он был гораздо более теплым и богатым водой [34, 35]. При равномерном распределении поверхность была бы покрыта не менее чем 10-метровым слоем воды. Тщательный анализ рельефа поверхности планеты указывает на существование в прошлом обширных озер, рек и даже ледников – вплоть до периода в 500 млн лет тому назад, а может быть и существенно дольше [36]. Мощные потоки воды оставили неизгладимые следы на поверхности планеты [37]. Некоторые каньоны образовались совсем недавно – всего 200 млн лет назад [38]. Вода и сейчас сохранилась в виде снежных шапок приполярных районов и, вероятно, в виде громадного озера на глубине 1.5 км под остывшей поверхностью южного полюса. Об активных процессах фотолиза и диссипации расщепленных компонентов воды говорит значительное обогащение ее остатков дейтерием [39]. Предполагают, что атмосфера в определенный период была окислительной, иначе трудно объяснить обнаружение перхлоратов в солевых отложениях высохших морей. Можно утверждать, что в этот период условия на планете были вполне пригодными для поддержания жизни, и ее следы вполне могут сохраниться под слоями поверхностной пыли. (Несмотря на малое давление атмосферы, на Марсе свирепствуют пылевые бури, чему способствует слабость гравитационного поля планеты). Новейший обстоятельный обзор [40] последних результатов изучения Марса подтверждает наличие громадных количеств воды в прошлом и подповерхностных ледяных масс в настоящем периоде эволюции планеты. Авторы указывают на высокую вероятность существования окислительной атмосферы Марса, созданной либо примитивными фотосинтетическими живыми организмами, либо фотолизом воды ("абиогенным фотосинтезом"). Иными словами, рассматриваемая нами дилемма фотосинтез/фотолиз уже подхвачена и принята на вооружение исследователями космоса.

По аналогии с Землей, Марсом и Венерой, изначальное наличие больших количеств воды вполне может быть предположено для остальных планет Солнечной системы и экзопланет необъятной Вселенной [41]. На планетах, находящихся на большом расстоянии от центральной звезды, вода существует и сохраняется в виде льда. Для внутренних планет неизбежен интенсивный процесс фотолиза и потери паров воды и окисления компонентов атмосферы и твердых приповерхностных пород образующимся кислородом [28]. Современная астрофизика предсказывает, что в предстоящий миллиард лет, еще до превращения Солнца в Красного Гиганта и поглощения им внутренних планет системы, Земля, подобно Марсу, потеряет в результате фотолиза всю имеющуюся воду, а затем и кислород, но анаэробные бактерии еще надолго сохранят свою жизнеспособность под поверхностным слоем пыли и в леляных линзах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии со стехиометрией процесса, фотосинтез приводит к равным количествам биоматерии и свободного кислорода. Обратный процесс биодеградации или горения уничтожает эти продукты также в равных пропорциях. Однако надежная оценка и сравнение количеств свободного и израсходованного на процессы окисления кислорода, с одной стороны, и живой и запасов ископаемой трансформированной биоматерии, с другой, в настоящее время вряд ли возможны. Все же нам представляется, что количество кислорода, принявшего участие в эволюции изначально восстановительной материи Земли, превысило те количества кислорода и биоматерии, которые были произведены фотосинтезом в клетках живых организмов. Тем более, что оксигенный синтез в освещаемых солнцем поверхностных слоях океанов появился лишь в итоге 1 млрд лет эволюции живых клеток [20, 21], а ускорение генерации кислорода произошло совсем недавно – всего 500 млн лет назад с формированием озонового слоя и выходом растений на сушу.

С другой стороны, астрофизика XXI века надежно доказала наличие другого мощного и постоянного процесса генерации кислорода – фотолиза молекул парообразной воды с диссипацией водорода и удержанием более тяжелых молекул кислорода. Последний генерируется постоянно до тех пор, пока не будет исчерпан весь запас воды. Поэтому исследование химической эволюции живой и неорганической материи Земли не может далее игнорировать роль процесса фотолиза воды в сравнении с результатами, полученными при изучении других планет, в особенности Марса и Венеры.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Даванков В.А. // Химия и жизнь XXI век. 1998. № 6. С. 76.
- Davankov V.A. // Planetary and Space Science. 2020.
   V. 190. P. 105023. https://doi.org/10.1016/j.pss.2020.105023
- 3. *Даванков В.А.* //Журн. физ. химии. Т. 83. № 8. С. 1405.
- 4. *Davankov V.A.* // Isr. J. Chem. 2016. V. 56. P. 1036. https://doi.org/10.1002/ijch.201600042
- 5. Davankov V.A. //Symmetry. 2018. № 10. P. 749. https://doi.org/10.3390/sym10120749
- 6. *Boyce J.C., Menzel D.H., Payne C.H.* // Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am. 1933. № 19. № 6. P. 581. https://doi.org/10.1073/pnas.19.6.581
- Zahnle K., Schaefer L., Fegley B. // Cold Spring Harb, Perspect. Biol. 2010. P. 1. https://doi.org/10.1101/cshperspect.a004895
- Elkins-Tanton L.T., Seager S. // Astrophys. J. 2008. № 10. P. 1237. https://doi.org/, 685:1237Y1246. https://doi.org/10.1086/591433
- 9. Ashwini Kumar Lal // Space Sci. 2008. V. 317. P. 267. https://doi.org/10.1007/s10509-008-9876-6
- 10. *Rosen J., Egger A.E.* // Atmosphere and Oceans EAS-3. 2014. P. 2.
- 11. *Rosen J., Egger A.E.* // Atmosphere and Oceans EAS-3. 2014. P. 3.
- Farquhar J., Bao H., Thiemens M. // Science. 2000. V. 289 (5480). P. 756.
- https://doi.org/10.1126/science.289.5480.756
  13. *Thiemens M.H.* // Nat. Chem. 2012. V. 4 (1). P. 66. https://doi.org/10.1038/nchem.1226
- Follmann H., Brownson C. // Naturwissenschaften. 2009. V. 96. P. 1265. https://doi.org/10.1007/s00114-009-0602-1
- Stueken E.E., Anderson R.E., Bowman J.S. et al. // Geobiology. 2013. V. 11. P. 101. https://doi.org/10.1111/gbi.12025
- Managadze G. // Planetary and Space Science. 2007. V. 55. P. 134. https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.05.024
- Managadze G.G., Engel M.H., Getty S. et al. // Planet. Space Sci. 2016. V. 131. P. 70. https://doi.org/10.1016/j.pss.2016.07.005
- Schopf J.W. //Science. 1993. V. 260. P. 5108. P. 640. https://doi.org/10.1126/science.260.5108.640

- Xiong J., Fischer W.M., Inoue K. et al. //Science. 2000. V. 289. P. 1724. https://doi.org/10.1126/science.289.5485.1724
- 20. Xiong J., Bauer C.E. // Annu. Rev. Plant Biol. 2002. V. 53. P. 503. https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.53.100301.135212
- 21. Des Marais D.J. // Science. 2000. V. 289. P. 1703.
- 22. Post W.M., Peng T.-H., Emanuel W.R. et al. // American Scientist. 1990. V. 78. P. 310. https://www.jstor.org/stable/29774118.
- Schidlowski M. // Nature. 1988. V. 333. P. 313. https://doi.org/10.1038/333313a0
- Исаев В.П. Геохимия нефти и газа: курс лекций, Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2010. 197 с. ISBN 978-5-9624-0439-4.
- Sugisaki R., Mimura K. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. V. 58 (11). P. 2527. https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90029-9
- Matjuschkin V., Woodland A.B., Yaxley G.M. // Contrib. Mineral. Petrol. 2019. V. 174. P. 1. https://doi.org/10.1007/s00410-018-1536-4
- 27. *McGeoch M.W., Dikler S., McGeoch J.E.M.* // Astrophysics end Earth and Planetary Astrophysics. 2020. arXiv: 2002.11688 (astro-ph).
- Airapetian V.S., Glocer A., Khazanov G.V. et al. // The Astrophysical Journal Letters. 2017. V. 836. L3. https://doi.org/10.3847/2041-8213/836/I/L3
- 29. Hunten D.M., Pepin R.O., Walker J.G.G. // Icarus. 1987. V. 69 (3). P. 532.
- https://doi.org/10.1016/0019-1035(87)90022-4 30. *Guo J.H.* // Astrophys. J. 2019. V. 872. P. 99.
- https://doi.org/10.3847/1538-4357/aaffd4

- Daines S.J., Mills B.J.W., Lenton T.M. // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 14379. https://doi.org/10.1038/ncomms14379
- Lichtenegger H.I.M., Kislyakova K.G., Odert P. et al. // J. Geophys. Res. Space Phys. 2016. V. 121. P. 4718. https://doi.org/10.1002/2015JA022226
- Gillmann C., Chassefière E., Lognonné Ph. //Earth Planet Sci. Lett. 2009. V. 286. P. 503. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.07.016
- 34. Erkaev N.V., Lammer H., Elkins-Tanton L.T. et al. // Planet. Space Sci. 2014. V. 98. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.pss.2013.09.008
- 35. *Dohm J.M. et al.* // Planet. Space Sci. 2008. https://doi.org/10.1016/j.pss.2008.10.008
- 36. Cabrol N.A., Grin E.A. Icarus. 2001. V. 149. P. 291. https://doi.org/10.1006/icar.2000.6530
- 37. *Burr D.M.* // Global and Planetary Change. 2010. V. 70. P. 5. https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.11.003
- Basilevsky A.T., Neukum G., Werner S.C. et al. // Planetary and Space Science. 2009. V. 57. P. 917. https://doi.org/10.1016/j.pss.2008.07.023
- Greenwood J.P., Shouchi I., Naoya S. et al. //Geophys. Res. Lett. 2008. V. 35. L 05203. https://doi.org/10.1029/2007GL032721
- 40. Joseph R.G., Duxbury N.S., Kidron G.J. et al. // Open Astronomy. 2020. V. 29. P. 1. https://doi.org/10.1515/astro-2020-0020
- Baker V.R., Dohm J.M., Fairen A.G. et al. // Hydrogeology J. 2005. V. 13. P. 51. https://doi.org/10.1007/s10040-004-0433-2

### \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_\_ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547,1.186

# ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОКСИМА

© 2021 г. П. Е. Горюнова<sup>*a*</sup>, Н. В. Абарбанель<sup>*a*</sup>, Н. Н. Смирнова<sup>*a*</sup>, А. В. Маркин<sup>*a*,\*</sup>, А. В. Князев<sup>*a*</sup>, О. Н. Голодков<sup>*b*</sup>, Д. В. Анохин<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Россия

\*e-mail: markin@calorimetry-center.ru Поступила в редакцию 15.03.2021 г. После доработки 15.03.2021 г. Принята к публикации 19.03.2021 г.

Впервые методом калориметрии сгорания определена энергия сгорания полиэтиленоксима. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартная энтальпия сгорания и термохимические характеристики образования частично кристаллического полимера при T = 298.15 K, а также термодинамические характеристики его синтеза в области 298.15–400 K.

*Ключевые слова*: полиэтиленоксим, калориметрия сгорания, энергия сгорания, энтальпия сгорания, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044453721100083

Разнообразие областей применения полиоксимов обусловлено наличием в их структурах реакционноспособной функциональной группы (=N-OH) [1]. Подобное строение позволяет проводить химическую модификацию полимера и образовывать комплексы с большим числом металлов, что способствует использованию полиоксимов в качестве составных компонентов в радиоиммунной диагностике, производстве вакцин [2–4] и антибактериальных средств [5, 6], в качестве флокулянтов, сорбентов тяжелых металлов, селективных мембран и катализаторов, а также созданию на их основе новых медико-биологических полимеров [7–10].

Полиоксимы могут быть получены полимеризацией мономеров, содержащих оксимную группу, или реакцией оксимирования полимеров и сополимеров, содержащих карбонильные группы (например, поликетонов) [11]. Общность реакции оксимирования и высокая степень конверсии карбонильных групп позволяют рассматривать этот способ как один из наиболее эффективных синтетических путей получения полиоксимов, а также ценных биологических соединений на их основе [12–14].

Несмотря на многочисленные перспективы использования полиоксимов, комплексное изучение их термодинамических свойств практически не проводилось. В литературе имеются работы, посвященные производным соединениям данного ряда, например, полиолефиноксимам [11, 15], неамфифильным гиперразветвленным полиоксимам [16, 17]. Целью настоящей работы является определение энтальпии сгорания полиэтиленоксима, вычисление термохимических характеристик его образования при T = 298.15 К и термодинамических параметров синтеза для области 298.15–400 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Характеристики изученного образца

Исследуемый полиэтиленоксим (ПЭО) [C<sub>3</sub>H<sub>5-</sub> NO] был получен по реакции оксимирования сополимеров монооксида углерода с этиленом в соответствии со схемой 1.

Состав и структура ПЭО были подтверждены методами ЯМР-спектроскопии (AVANCE III Bruker BioSpin), ИК-спектроскопии (Perkin Elmer FT-IR) и элементного анализа. Отсутствие сигналов в спектрах ИК (1703–1715 см<sup>-1</sup>) и ЯМР <sup>13</sup>С ( $\delta$  210–213), относящихся к кетогруппе исходного поликетона, и наличие сигналов оксимной груп-



Схема 1. Получение полиэтиленоксима.

пы в полученном полимере указывают на полную конверсию кетогруппы в оксимную [18].

Молекулярно-массовые характеристики ПЭО  $(M_n = 5900, \text{PDI} = 1.6)$  определяли методом гельпроникающей хроматографии с использованием хроматографической системы GPCV2000 (*Waters*), дополнительно оснащенной детектором светорассеяния DAWN HELEOS II (*Wyatt Technology*) с колонкой PLgel 5 мкм MIXED-С при T = 313 К. В качестве элюента использовали гексафторизопропанол со скоростью потока 1 мл мин<sup>-1</sup>.

Рентгеноструктурный анализ ПЭО проводили на дифрактометре XENOCS с генератором GeniX (излучение Cu $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1.54$  Å). Установлено, что исследуемое соединение представляет собой частично кристаллический полимер.

#### Аппаратура и методика измерений

Энтальпию сгорания ПЭО определяли в усовершенствованном изотермическом калориметре B-08MA со статической калориметрической бомбой. Калориметр, вспомогательный аппарат и методика были описаны ранее в литературе [19, 20].

Калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки K-2 ( $C_6H_5COOH$ , M = 122.1213 г/моль,  $\rho = 1.320$  г/см,  $\Delta_c U = -26460.0$  Дж/г). Результаты калибровки были использованы для определения энергетического эквивалента калориметра  $W = 14805 \pm 3$  Дж/К с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0.02%. Надежность работы калориметра проверялась сжиганием эталонного образца янтарной кислоты [21].

Образец исследуемого ПЭО помещали в самоуплотняющийся сосуд из стали - калориметрическую бомбу, снабженную двумя вентилями (для впуска кислорода и выпуска газообразных продуктов сгорания). Внутренний объем бомбы –  $300 \text{ см}^3$ , давление кислорода в бомбе —  $3 \times 10^3 \text{ к} \Pi a$ (30 атм) [22, 23]. Масса калориметрического сосуда устанавливалась с точностью 0.5 × 10<sup>-4</sup> кг. Для зажигания образца, помещенного в бомбу, применяли проволоку из платины, концы которой присоединены к электродам бомбы. Энергия поджига во всех экспериментах (при калибровке и с образцом) была постоянной  $(5.7 \pm 0.1)$  Дж. Во всех экспериментах температуру водяной оболочки калориметра поддерживали постоянной в прелелах  $\pm (1 \times 10^{-4})$  К.

В качестве вспомогательного вещества в экспериментах использовался парафин, что необходимо для более интенсивного подъема температуры в процессе сгорания, а также для придания образцам компактной формы (во избежание образования сажи). Масса и энергия сгорания всех участвующих в процессе материалов определялись в серии предварительных измерений в условиях калориметрической бомбы. Полученные значения энергии сгорания хлопчатобумажной нити [CH<sub>1.686</sub>O<sub>0.843</sub>], парафина [C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>] соответствуют определенным ранее в работе [24] и составляют  $\Delta_c U_{(x,H)} = -(16736.0 \pm 11.1) \text{ Дж/г, } \Delta_c U_{(пар)} = = -(46744 \pm 8) \text{ Дж/г соответственно.}$ 

Для количественного определения образовавшейся во время сжигания азотной кислоты использовали 0.1 н. раствор гидроксида натрия. Поправка принимает значение  $\Delta_{\rm f} U_{\rm (HNO_3)} = -59.7$  кДж/моль и соответствует реакции [24]:

$$1/2N_2(r) + 5/4O_2(r) + 1/2H_2O(w) \rightarrow HNO_3(w).$$
 (1)

Газообразные продукты сгорания анализировали на содержание  $CO_2$  (0.9998  $\pm$  0.0002), по количеству которого рассчитывали массу взятого для опыта вещества. Следует отметить, что образование окиси углерода и сажи в бомбе не наблюдалось ни в одном эксперименте. Этот результат свидетельствует о полноте сгорания и подтверждает высокую чистоту исследуемых веществ.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергию сгорания ПЭО при T = 298.15 К рассчитывали как среднюю величину из результатов шести опытов. Расчет проводили для следующей реакции сгорания:

$$[C_{3}H_{5}NO](\mathbf{u}.\mathbf{\kappa}p) + 3.75O_{2}(\mathbf{r}) \rightarrow \rightarrow 3CO_{2}(\mathbf{r}) + 2.5H_{2}O(\mathbf{x}) + 0.5N_{2}(\mathbf{r}),$$
(2)

где (ч.кр) — частично кристаллическое состояние образца.

Результаты экспериментов по сжиганию ПЭО приведены в табл. 1. Стандартная энтальпия сгорания образца ПЭО соответствует энтальпии реакции (2) при стандартном давлении и температуре T = 298.15 К. Соответствующая неопределенность была представлена в виде стандартного отклонения от среднего значения.

Исходя из значения  $\Delta_c U$ , молярной массы элементарного звена ПЭО (M = 71.079 г/моль), с учетом поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, рассчитали стандартные величины  $\Delta_c U^\circ$  и  $\Delta_c H^\circ$  для реакции сгорания ПЭО

По полученным экспериментальным значениям  $\Delta_c H^\circ$  определили энтальпию образования  $\Delta_f H^\circ$  ПЭО при T = 298.15 К. Необходимые для расчетов значения стандартной энтальпии образования жидкой воды (-285.830 ± 0.42 кДж/моль) и газообраз-

### ГОРЮНОВА и др.

•		· · ·			*	
Параметр	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	Опыт № 6
т, г	0.12340	0.17505	0.20867	0.16168	0.17838	0.16485
<i>т</i> <sub>(пар)</sub> , г	0.69679	0.69489	0.69413	0.69293	0.69355	0.695874
<i>т</i> <sub>(х.н)</sub> , г	0.00276	0.00220	0.00218	0.00211	0.00220	0.00223
<i>W</i> , Дж/К	14805	14805	14805	14805	14805	14805
$\Delta T$ , K	2.41287	2.49248	2.54675	2.46317	2.49435	2.47804
$-\Delta_{\rm c} U$ , Дж	35722.5	36901.2	37704.6	36467.2	36928.9	36687.4
$-\Delta_{\rm c} U_{(пар)},$ Дж	32569.9	32481.6	32446.1	32390.0	32418.9	32527.7
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm (X.H)}$ , Дж	46.2	36.8	36.5	35.3	36.8	37.2
$-\Delta_{\rm f} U_{ m (HNO_3)},$ Дж	14.06	6.44	5.86	6.44	7.03	7.61
$-\Delta_{ m c} U^{ m o},$ Дж/г	25059.8	25000.4	24997.2	24959.7	25037.1	24961.3

Таблица 1. Результаты опытов по определению энергии сгорания полиэтиленоксима при T = 298.15 К

\* Обозначения: m — масса сжигаемого вещества; W — энергетический эквивалент калориметра;  $\Delta T$  — подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен;  $\Delta_c U$  — изменение энергии для изотермической реакции сгорания в условиях калориметрической бомбы;  $\Delta_c U_{(пар)}, \Delta_c U_{(x.н)}, \Delta_f U_{(HNO_3)}$  — поправки на энергию сгорания парафина, хлопчатобумажной нити и энергию образования водного раствора HNO<sub>3</sub> соответственно;  $\Delta_c U^{\circ}$  — энергия сгорания исследуемого вещества, приведенная к стандартным условиям.

Таблица 2. Стандартные термодинамические параметры синтеза полиэтиленоксима

TK		Физическо	е состояние	$-\Delta_{\rm r}H^{\circ},$	$-\Delta_{\rm r}S^{\circ},$	$-\Delta_{\rm r}G^{\circ}$ ,	
1, К	[C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O]	H <sub>2</sub> O	NH <sub>2</sub> OH	[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO]	кДж/моль	Дж/(К·моль)	кДж/моль
298.15	кр	ж	кр	ч.кр	71	-23	78
298.15	кр	ж	Г	ч.кр	119	145	76
350	кр	ж	Г	ч.кр	117	146	65
400	кр	Г	Γ	ч.кр	75	42	58

ного диоксида углерода ( $-393.51 \pm 0.13$  кДж/моль) взяты из справочников [25, 26].

$$\Delta_{\rm c} H^{\circ}(298.15, [C_3H_5NO], ч.кр) =$$
  
= -1777.6 ± 2.5 кДж/моль,

$$\Delta_{\rm f} H^{\circ}(298.15, [C_3H_5NO], ч.кр) =$$
  
= -117.5 ± 2.5 кДж/моль.

Энтропия образования ПЭО рассчитана по полученному ранее [27] значению энтропии нагревания исследуемого образца с учетом нулевой энтропии и абсолютных энтропий соответствующих простых веществ С(графит),  $H_2(\Gamma)$ ,  $O_2(\Gamma)$ ,  $N_2(\Gamma)$  при T = 298.15 K [26].

$$\Delta_{\rm f} S^{\circ}(298.15, [C_3H_5NO], ч.кр) =$$
  
= -349.4 ± 0.6 Дж/(К моль),  
 $\Delta_{\rm f} G^{\circ}(298.15, [C_3H_5NO], ч.кр) =$   
= 13.33 ± 2.2 кДж/моль.

Стандартную функцию Гиббса образования при *T* = 298.15 К вычисляли по уравнению Гибб-

са-Гельмгольца. Полученные значения соответствуют уравнению реакции:

$$3C(rp) + 2.5H_2(r) + 0.5O_2(r) + 0.5N_2(r) \rightarrow \rightarrow [C_3H_5NO](4.\kappa p).$$
(3)

На основании полученных данных рассчитаны стандартные энтальпии, энтропии и функции Гиббса поликонденсации полиэтиленкетона (СОЭ) с гидроксиламином NH<sub>2</sub>OH в области температур 298.15–400 К (табл. 2). Принимали, что процесс описывается уравнением:

$$[C_{3}H_{4}O]_{(\kappa p)} + NH_{2}OH_{(\kappa p)} \rightarrow$$
  

$$\rightarrow [C_{3}H_{5}NO]_{(u,\kappa p)} + H_{2}O_{(\kappa)}.$$
(4)

Энтальпия синтеза  $\Delta_r H^\circ$  при 298.15 К и стандартном давлении вычислена по энтальпиям образования изученного в данной работе ПЭО, соответствующего СОЭ [28], жидкой воды [26] и кристаллического гидроксиламина NH<sub>2</sub>OH [25].

Энтропии реакции ( $\Delta_r S^\circ$ ) рассчитали по абсолютным энтропиям H<sub>2</sub>O [26], H<sub>2</sub>NOH [25], СОЭ [28] и ПЭО; функцию Гиббса полимеризации по значениям  $\Delta_r H^\circ$  и  $\Delta_r S^\circ$  при соответствующих

температурах. Погрешность приведенных в табл. 2 значений  $\Delta_r H^\circ$  составляет 1–2%,  $\Delta_r S^\circ$  находится в пределах 1% и  $\Delta_r G^\circ$  – около 2%.

Из полученных результатов видно, что равновесие процесса получения ПЭО из СОЭ и гидроксиламина NH<sub>2</sub>OH в массе практически полностью сдвинуто в сторону образования изученного ПЭО:  $\Delta_r G^{\circ} < 0$ , и образующийся полимер термодинамически стабилен по отношению к СОЭ [29].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание проект № 0729-2020-0039).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zeng W., Jackson D.C., Murray J. et al // Vaccine. 2000. V. 18. P. 1031.
- Rose K., Zeng W., Brown L.E., Jackson D.C. // Molecular Immunology. 1995. V. 32. P. 1031.
- 3. Dejaegher Y., Kuz'menok N.M., Zvonok A.M., De Kimpe N. // Chemical Reviews. 2002. V. 102. P. 29.
- 4. *Ratkovic A., Pavlovic K., Baric D. et al //* J. of Molecular Structure. 2020. V. 1200. P. 127149.
- Goldcamp M.J., Robison S.E., Krause Bauer J.A., Baldwin M.J. // Inorganic Chemistry. 2002. V. 41. P. 2307.
- Korolev G.V., Bubnova M.L. // Polymer Science Ser. C 49. 2007. V. 332. P. 332.
- Lu S.Y., Paton R.M., Green M.J., Lucy A.R. // European Polymer J. 1996. V. 32. P. 1285.
- 8. *Xu M., Han X., Hua D. //* Journal of Materials Chemistry. 2017. V. 24. P. 12278.
- 9. Thorat K., Pandey S., Chandrashekharappa S., Vavilthota N. et al. // Science Advances. 2018. V. 4. P. 1780.
- 10. *Wang X., Chen L., Wang L., Fan Q. et al //* Science China Chemistry. 2019. V. 62. P. 933–967.
- Antonik L.M., Khabibulina A.G. // Polymer Science Ser. C. 2004. V. 46. P. 2172.
- 12. Aiswaryakumari K., Sreekumar K. // Journal of Applied Polymer Science. 1996. V. 59. P. 2039.

- 13. Masuda S., Nakabayashi I., Ota T., Takemoto K. // Polymer Journal. 1979. V. 11. P. 641.
- Andrianov A.K., Osinkin Yu.A., Igonin V.E., Plate N.A. // Polymer Science U.S.S.R. 1991. V. 33. P. 1006.
- Хабибулина А.Г., Антоник Л.М., Вакульская Т.Н., Воронков М.Г. // Докл. академии наук. 2002. Т. 385. № 5. С. 641.
- Jin Y., Song L., Wang D., Qiu F. et al. // Soft Matter. 2012. V. 8. № 39. P. 10017.
- 17. *Chen Z., Jia M., Zhang Z., Liang F. //* Crystal Growth & Design. 2010. V. 10. P. 4806.
- Golodkov O.N., Belov G.P. // Rus. Chem. Bulletin. 2013. V. 62. P. 2624.
- Lebedev B.V., Kiparisova E.G. // Rus. J. of Phys.Chem. 1996. V. 70. P. 1351.
- Lebedev B.V., Kulagina T.G., Smirnova N.N., Markin A.V. et al. // Macromolecular Chemistry and Physics. 2004. V. 205. P. 230.
- 21. Vanderzee C.E., Mansson M., Sunner S. // J. of Chem. Thermodynamics. 1972. V. 4. P. 533.
- 22. Washburn E.W. // J. of Research of the National Institute of Standards and Technology. 1935. V. 10. P. 525.
- 23. *Westrum E.F.* Presentation of Combustion Data in the Primary Literature, in: *S. Sunner, M. Månsson* (Eds.) // Combustion Calorimety, Pergamon Press, Oxford. 1979. Chapter 7.
- 24. Rossini F.D. Experimental Thermochemistry, Interscience, New York. 1956. P. 75.
- Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965–1981, Вып. I–X.
- 26. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties // J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (Suppl. no. 2) 1982.
- 27. Smirnova N.N., Markin A.V., Abarbanel N.V. et al. // J. of Chem. Thermodynamics. 2021. V. 159. P. 106475.
- Смирнова Н.Н., Никищенкова Л.В., Цветкова Л.Я. и др. // Вестн. Нижегородского ун-та. 2010. № 4. С. 86.
- 29. Lebedev B.V. // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. № 1–2. P. 143.

## \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_\_ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3.01

# ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ СЛОЖНЫХ ДИЭФИРОВ НЕОПЕНТИЛГЛИКОЛЯ И ЛИНЕЙНЫХ КИСЛОТ С<sub>2</sub>-С<sub>6</sub>

© 2021 г. Е. Л. Красных<sup>а,\*</sup>, О. Д. Лукина<sup>а</sup>, В. В. Емельянов<sup>а</sup>, С. В. Портнова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

\**e-mail: kinterm@samgtu.ru* Поступила в редакцию 06.11.2020 г. После доработки 10.02.2021 г. Принята к публикации 28.02.2021 г.

Методом переноса определены температурные зависимости давления насыщенного пара сложных эфиров неопентилгликоля (2,2-диметил-1,3-пропандиола) и линейных монокарбоновых кислот  $C_2-C_6$ . На основе экспериментально полученных данных определены значения энтальпий испарения исследованных соединений при средней температуре эксперимента и 298.2 К. Рассмотрены зависимости энтальпий испарения от числа углеродных атомов в молекуле кислоты и от логарифмических индексов удерживания эфиров. Оценена прогностическая способность авторского QSPR-метода расчета энтальпий испарения при 298.2 К для сложных эфиров неопентилгликоля; отклонение расчетных значений от экспериментальных составляет не более 4%.

*Ключевые слова*: сложные эфиры неопентилгликоля, температурные зависимости давления насыщенного пара, метод переноса, энтальпия испарения, QSPR-метод **DOI:** 10.31857/S0044453721100137

Неопентилгликоль (НПГ, 2,2-диметил-1,3пропандиола) — уникальный многоатомный спирт. Благодаря особенностям строения, а именно наличию в молекуле четвертичного углеродного атома, неопентилгликоль и его производные обладают повышенной термостойкостью [1]. Производные неопентилгликоля также характеризуются хорошей атмосферостойкостью, сопротивляемостью к действию кислот и окисляющих агентов. Значительная часть производимого в промышленности НПГ применяется для получения сложных эфиров различной структуры, которые используются для синтеза пластификаторов [1], синтетических масел [2-4], в косметической [5, 6] и полимерной [7, 8] промышленностях. Сложные эфиры неопентилгликоля и карбоновых кислот характеризуются отличными вязкостно-температурными свойствами, низкими температурами плавления и высокой термостабильностью [1]. Кроме того, они относятся к биоразлагаемым соединениям [9].

Развитие промышленных технологий получения сложных эфиров неопентилгликоля и определение эксплуатационных характеристик смазочных масел на их основе требует наличия обширной базы данных по свойствам, в том числе по температурным зависимостям давлений насыщенного пара (p-T) и энтальпиям испарения  $\Delta_{\pi}^{r} H_{m}(298.2)$ . Анализ существующей информации показал, что для сложных эфиров НПГ подобные данные отсутствуют. Настоящая работа посвящена определению давлений насыщенного пара и энтальпий испарения сложных эфиров неопентилгликоля и линейных монокарбоновых кислот C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (рис. 1). В данной работе продолжены исследования термодинамических характеристик фазового перехода жидкость—пар сложных эфиров полиолов [10].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Подготовка образцов сложных эфиров

Образцы сложных эфиров получали путем этерификации соответствующей карбоновой кислоты неопентилгликолем. Методика синтеза описа-

$$\begin{array}{c} O \\ H \\ R - C - O - CH_2 - C - CH_2 - O - C - R \\ CH_3 \end{array}$$

**Рис. 1.** Структурные формулы сложных эфиров неопентилгликоля и линейных монокарбоновых кислот, исследованных в данной работе ( $R - CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_5H_{11}$ ).

#### ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

Эфир НПГ	CAS RN	<i>Т</i> <sub>кип</sub> , °С (остаточное давление 15 мм рт.ст.)	Чистота после очистки, масс. доля	Чистота после дополнительной очистки, масс. доля
Диэтаноат	13431-57-7	100–102 105–108 [12]	0.992	0.997
Дипропаноат	3711-13-5	134-136	0.992	0.995
Дибутаноат	5333-63-1	167-168	0.985	0.991
Дипентаноат	—	185-187	0.983	0.991
Дигексаноат	_	208-210	0.975	0.990

Таблица 1. Характеристики образцов полученных сложных эфиров НПГ

на в [11]. Эфиры очищали вакуумной перегонкой. Дополнительную очистку эфиров до чистоты более 99 мас. % проводили непосредственно на установке метода переноса.

Чистоту образцов определяли методом газожидкостной хроматографии с помощью хроматографа Кристалл-2000М. Прибор оснащен пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой размером 100 м × 0.2 мм × 0.5 мкм с привитой неподвижной жидкой фазой DB-1 (диметилполисилоксан). Условия анализа: температура испарителя 623.2 К, температура детектора 573.2 К, температура колонки 423.2–523.2 К. Газ-носитель – гелий, расход 0.7 мл/мин, деление потока 1/100. Объем вводимой пробы 0.2 мкл. Характеристики образцов полученных сложных эфиров НПГ представлены в табл. 1.

### Определение давлений паров и энтальпий испарения

Давления насыщенного пара сложных эфиров НПГ определяли методом переноса. Схема установки представлена в предыдущей работе [13]. Исследуемый образец (~0.5 г) смешивали со стеклянными шариками диаметром 1 мм и помещали в термостатируемую U-образную трубку длиной 20 см и диаметром 0.5 см. Температуру поддерживали постоянной с помощью масляного термостата и определяли с помощью электронного термометра ЛТ-300 с точностью ±0.1 К. В качестве газа-носителя использовали гелий. Расход гелия регулировали игольчатым клапаном и определяли при температуре ловушки с помощью мыльнопленочного расходомера с точностью ±0.1%.

Поток гелия, проходя через U-образную трубку, переносил некоторое количество газообразного вещества, которое конденсировали в охлаждаемой ловушке при температуре 268.2–271.2 К. Температуру в ловушке определяли с помощью электронного термометра ЛТ-300 с точностью ±0.1 К.

Массу сконденсировавшегося вещества определяли методом ГЖХ с использованием внешнего стандарта (*н*-алкан). Для калибровки пламенно-ионизационного детектора использовали два

раствора: исследуемого вещества и стандарта. Для подготовки растворов использовали калиброванные пикнометры объемом 2 и 10 мл (±0.01 мл), соответственно. Массы исследованного вещества и стандарта, помещенные в пикнометры, измеряли с помощью лабораторных аналитических весов марки ВЛ-200 с точностью ±0.0001 г. Массы исследованных веществ при приготовлении калибровочных растворов составляли от 0.0125 г до 0.0259 г. Массы стандарта – от 0.0423 до 0.1013 г. В качестве растворителя использовали ацетонитрил. Калибровочные смеси готовили с помощью стеклянных шприцев Hamilton объемом 100 и 250 мкл. Калибровочные смеси анализировали методом ГЖХ с точностью ±1-2%. Для определения массы перенесенного вещества в ловушку добавляли 200 мкл раствора стандарта стеклянным шприцем и 0.2 мл растворителя с помощью дозатора.

Давление пара (*p<sub>i</sub>*, Па) при каждой температуре рассчитывали по уравнению:

$$p_i = \frac{m_i R T_a}{V M_i}; \quad V = (n_{\rm He} + n_i) R T_a / P_a, \tag{1}$$

где  $R = 8.31446 \, \text{Дж}/(\text{К моль}); m_i - \text{масса перене$ сенного вещества;  $M_i$  – молекулярная масса соединения, V- объем газовой фазы, состоящей из *n*<sub>He</sub> молей газа-носителя и *n<sub>i</sub>* молей исследуемого вещества в газовой фазе, определенного при атмосферном давлении ( $P_a$ ) и температуре окружающей среды (T<sub>a</sub>). Температуру T<sub>a</sub> определяли электронным термометром ЛТ-300 с точностью  $\pm 0.1$  К. Атмосферное давление измеряли с помощью барометра с точностью ±2 кПа. Количество молей гелия (n<sub>He</sub>) рассчитывали из расхода газаносителя и времени эксперимента, определенного с помощью секундомера. Количество молей исследуемого вещества (n<sub>i</sub>) в газе-носителе оценивали с использованием уравнения состояния идеального газа для каждой температуры эксперимента.

В величину давления пара вносили поправку, учитывающую потери исследуемого вещества за время нахождения в охлаждаемой ловушке. Значение поправки определяли из линейной зависимости логарифма парциального давления насыщенного пара от обратной температуры. Зависимость давления насыщенных паров от температуры определяли по уравнению [10, 14]:

$$R\ln p_i = a + \frac{b}{T} + \Delta_{\mathscr{K}}^{\mathsf{r}} C_p \ln\left[\frac{T}{T_0}\right],\tag{2}$$

где *а* и *b* – эмпирические коэффициенты, полученные обработкой *p*–*T*-данных методом наименьших квадратов;  $\Delta_{*}^{r}C_{p}$  – изменение теплоем-кости перехода "жидкость–газ" при 298.2 К, Дж/(К моль); *T*<sub>0</sub> – выбранная эталонная температура (298.2 К). Изменение теплоемкости перехода "жидкость–газ" при 298.2 К рассчитывали QSPR-методом, предложенным в [15]. Экспериментально определенные давления насыщенных паров сложных эфиров НПГ, а также коэффициенты *a* и *b* представлены в табл. 2.

Значение энтальпии испарения при средней температуре эксперимента в кДж/моль оценивали из зависимости  $\ln p_i$  от 1/T. Погрешность  $\Delta_{\pi}^{r}H_m(T_{cp})$  определяется точностью измерения давления пара и температуры эксперимента, а также средним отклонением экспериментальных значений  $\ln p_i$  от линейной аппроксимации. Процедура расчета погрешности измерения давления насыщенного пара методом переноса подробно описана в [16]. Погрешность определения давления пара не превышала 2.5%.

Энтальпию испарения при 298.2 К определяли по уравнению:

$$\Delta_{\mathbb{X}}^{r} H_{m}(298.2) = -b + \Delta_{\mathbb{X}}^{r} C_{p} \times 298.2.$$
(3)

Погрешность энтальпии испарения при температуре 298.2 К оценивали с учетом погрешности  $\Delta_{\pi}^{r}H_{m}(T_{cp})$ , вклада экстраполяции  $\Delta_{\pi}^{r}H_{m}$  от средней температуры эксперимента до выбранной эталонной температуры (298.2 К) и погрешности расчета изменения теплоемкости перехода "жид-

кость—газ". Погрешность расчета  $\Delta_{\pi}^{r}C_{p}$  QSPRметодом для сложных эфиров не превышает 10 Дж/(К моль) [17].

В табл. 3 представлены температурные интервалы исследования, полученные значения энтальпий испарения при средней температуре исследования и при 298.2 К.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценки энтальпий испарения, основанные на корреляции от числа углеродных атомов в молекуле заместителя (для линейных заместителей) и от индексов удерживания (для линейных и разветвленных заместителей) широко используют в литературе для проверки согласованности полученных данных и оценке величин энтальпий испарения в рамках гомологического ряда [14, 18, 19]. Корреляция между энтальпией сорбции и энтальпией испарения соединений позволяет оце-

нить  $\Delta_{\pi}^{r} H_{m}(298.2)$  сложных органических соединений [20, 21] и изучить межмолекулярные взаимодействия в системе сорбат-сорбент в условиях газожидкостной хроматографии [22, 23].

Для проверки согласованности полученных данных были построены зависимости энтальпий испарения сложных эфиров НПГ от числа углеродных атомов в молекуле линейного заместителя (кислотного остатка, n(C)) и от индексов удерживания  $(I_{493,2})$  [10, 13]. В случае корреляции  $\Delta_{\pi}^{r} H_{m}(298.2)$  от числа углеродных атомов в молекуле линейного заместителя было получено уравнение:

$$\Delta_{\pi}^{r} H_{m}(298.2) = (7.02 \pm 0.40)n(C) + + (50.32 \pm 1.72) \qquad (R^{2} = 0.990),$$
(4)

а при корреляции  $\Delta_{\pi}^{\Gamma} H_m$ (298.2) с индексами удерживания — уравнение:

$$\Delta_{x}^{\Gamma}H_{m}(298.2 \text{ K}) = (0.0388 \pm 0.0023)I_{493.2} + (20.17 \pm 3.02) \quad (R^{2} = 0.992),$$
(5)

в котором значения индексов удерживания на неполярной фазе DB-1 при температуре 493.2 К были взяты из работы [11].

Результаты расчета энтальпии испарения при 298.2 К по уравнениям (4) и (5) представлены в табл. 4. Также были оценены значения энтальпий испарения дигептаноата НПГ и значения  $\Delta_{\pi}^{r}H_{m}(298.2)$  для трех разветвленных эфиров НПГ, для которых имеются данные по индексам удерживания. Возможность использования индексов удерживания для расчета значений энтальпий испарения с разветвленными заместителями показана в [10].

В работах [22, 23] было показано, что энтальпии сорбции на неполярной неподвижной фазе в условиях ГЖХ и энтальпия испарения связаны между собой через избыточную энтальпию смешения:

$$\Delta H^{E,\infty}(T) = \Delta_{\mathbb{X}}^{\Gamma} H_m(T) + \Delta_{\text{cop6}} H_m(T), \qquad (6)$$

где  $\Delta H^{E,\infty}(T)$  – избыточная энтальпия смешения,  $\Delta_{cop6}H_m(T)$  – энтальпия сорбции, полученная на неполярной неподвижной фазе в условиях ГЖХ [11]. С использованием экспериментальных зна-

чений  $\Delta_{x}^{r}H_{m}(298.2)$  и данных по  $\Delta_{cop6}H_{m}(298.2)$  из работы [11] было получено уравнение:

$$\Delta_{\pi}^{r} H_{m}(298.2 \text{ K}) = (0.825 \pm 0.053) \times$$
$$\times \Delta_{\text{cop6}} H_{m}(298.2 \text{ K}) + (11.55 \pm 4.37)$$
(7)
$$(R^{2} = 0.988).$$

# ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

<i>Т</i> , К	<i>т</i> , мг	<i>V</i> <sub>(He)</sub> , л	<i>v</i> ,л/ч	<i>р</i> , Па	$\Delta(p), \Pi a$	Т, К	<i>т</i> , мг	<i>V</i> <sub>(He)</sub> , л	<i>v</i> ,л/ч	<i>р</i> , Па	$\Delta(p), \Pi a$
	L	Диэтанс	оат НПГ	L	•			Дибутан	оат НПГ	•	
$R\ln(a)$	$R\ln(p_{c}/[\Pi a]) = 337.2 - \frac{94722.4}{-102.6} \ln(\frac{T, K}{T})$						⊳/[∏a]) =	$3774 - \frac{11}{2}$	13802.4	122.91n	T, K
K III (j	$v_i/[IIa]) =$	557.2	( <i>T</i> , K)	102.0 m	298.2)	K III(p	<i>i</i> /[ <b>II</b> <i>a</i> ]) –	577.4	( <i>T</i> , K)	122.9 m	298.2)
297.2	1.831	2.657	1.993	9.89	0.25	308.2	0.417	2.839	5.678	1.51	0.04
299.4	2.135	2.625	1.969	11.40	0.28	309.2	0.780	4.496	5.994	1.79	0.04
301.2	1.868	1.984	1.984	13.07	0.33	311.2	0.957	4.491	5.988	2.16	0.05
303.4	2.347	1.994	1.994	16.13	0.40	313.2	0.883	3.303	6.006	2.73	0.07
305.2	1.595	1.163	1.994	18.78	0.47	315.2	0.927	2.933	5.865	3.19	0.08
307.3	1.842	1.166	1.998	21.42	0.54	317.2	0.937	2.493	5.982	3.82	0.10
309.2	1.794	0.919	1.969	26.38	0.66	319.2	0.865	1.937	5.812	4.49	0.11
311.2	1.900	0.864	1.994	29.51	0.74	321.2	1.064	2.013	6.038	5.37	0.13
313.3	2.004	0.750	2.045	35.76	0.89	325.2	1.239	1.580	5.926	7.94	0.20
315.2	2.065	0.672	2.017	40.83	1.02	329.2	1.370	1.296	5.982	10.70	0.27
317.3	1.821	0.532	1.994	45.56	1.14	333.3	1.399	1.007	6.044	14.05	0.35
319.2	1.927	0.465	1.994	54.76	1.37			Дипентан	юат НПГ		
321.5	2.162	0.432	1.992	66.19	1.65	$R\ln(n$	/[∏a]) =	$396.6 - \frac{12}{3}$	24759.8	134.6 ln	<u><i>T</i>, K</u>
323.2	1.838	0.350	1.998	69.36	1.73	R m(p	<i>[/[</i> <b>1u</b> ] <i>)</i>	590.0	( <i>T</i> , K)		298.2)
325.2	2.347	0.350	2.102	88.29	2.21	313.7	0.337	7.924	6.792	0.38	0.01
327.2	1.923	0.269	2.020	93.92	2.35	319.4	0.386	5.094	6.792	0.68	0.02
329.2	3.040	0.349	2.093	114.62	2.87	321.6	0.510	5.660	6.792	0.80	0.02
331.5	1.780	0.183	1.998	126.46	3.16	323.8	0.503	4.415	6.792	1.02	0.03
333.3	6.453	0.549	2.195	154.32	3.86	325.8	0.471	3.410	6.018	1.24	0.03
		Дипропан	ноат НПГ			327.6	0.626	3.962	6.792	1.42	0.04
$R\ln(n$	. /[Па]) =	$363.7 - \frac{10}{2}$	06397.4	112.61n	T, K	329.8	0.475	2.308	6.022	1.84	0.05
$\operatorname{Rin}(p)$	(T, K) (T, K) (298.2)				331.8	0.835	3.622	6.792	2.07	0.05	
305.4	0.664	2.057	2.571	4.32	0.11	333.8	0.524	1.858	6.194	2.52	0.06
303.3	0.602	2.155	2.535	3.74	0.09	335.6	1.258	3.962	6.792	2.83	0.07
301.5	0.548	2.392	2.609	3.09	0.08	337.4	1.260	3.396	6.792	3.30	0.08
299.4	0.510	2.609	2.609	2.65	0.07	339.2	1.707	3.849	6.792	3.96	0.10
317.3	1.042	1.071	2.570	12.78	0.32	341.2	1.774	3.396	6.792	4.65	0.12
315.4	1.064	1.280	2.400	10.92	0.27	343.2	2.090	3.396	6.792	5.49	0.14
313.5	1.002	1.400	2.400	9.45	0.24			Дигексан	юат НПГ		
311.4	0.895	1.583	2.500	7.45	0.19	$R\ln(n$	o./[∏a]) =	$422.4 - \frac{13}{2}$	36826.0	146.11n	T, K
309.4	0.829	1.730	2.466	6.34	0.16	K III(p	<i>i</i> /[IIu] <i>)</i> =	122.1	$(T, \mathbf{K})$		298.2)
307.2	0.766	1.884	2.512	5.41	0.14	321.2	0.496	26.025	8.675	0.18	0.01
313.2	1.813	2.485	4.970	9.68	0.24	323.7	0.639	26.745	8.915	0.23	0.01
302.2	0.580	2.312	3.460	3.33	0.08	325.5	0.565	20.398	8.742	0.26	0.01
321.2	4.164	2.955	2.950	18.51	0.46	327.6	0.798	22.568	9.027	0.34	0.01
325.2	5.543	2.930	2.930	24.82	0.62	329.4	0.700	15.972	8.712	0.42	0.01
311.2	0.986	1.721	2.950	7.50	0.19	331.3	1.109	20.970	8.987	0.50	0.01
315.2	1.231	1.450	2.900	11.06	0.28	333.5	0.764	11.673	8.755	0.62	0.02
309.2	0.602	1.263	3.430	6.25	0.16	335.3	1.325	16.786	9.156	0.75	0.02
299.2	0.569	2.999	3.460	2.57	0.06	337.2	0.842	8.714	6.971	0.91	0.02

Таблица 2. Результаты измерения давлений насыщенных паров методом переноса

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10

2021

p), Ha $T, K$	<i>m</i> , мг	V <sub>(Не)</sub> , л	<i>v</i> ,л/ч	<i>р</i> , Па	$\Delta(p), \Pi a$
339.4	1.032	9.217	9.217	1.07	0.03
K 341.2	0.861	6.463	7.051	1.26	0.03
3.2) 343.3	1.070	6.585	9.188	1.55	0.04
0.02 345.2	0.886	4.730	7.095	1.77	0.04
0.03 347.3	1.008	4.516	9.032	2.14	0.05
0.03 349.2	0.969	3.715	7.191	2.47	0.06
0.04 353.0	0.691	2.013	6.038	3.25	0.08
<b>K</b> 3.2 0. 0. 0.	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				

### Таблица 2. Окончание

Обозначения: T – температура исследования, m – масса перенесенного вещества при температуре ловушки 228.2 К;  $V_{(\text{He})}$  – объем гелия, затраченного на перенос m вещества, г; v – расход газа-носителя; p – давление насыщенных паров при температуре T, рассчитанное из массы m и скорректированное на остаточное давление вещества при температуре ловушки;  $\Delta(p)$  – погрешность давления пара.

Таблица 3. Экспериментально определенные значения энтальпий испарения

Эфир НПГ	<i>Т</i> , К	$\Delta^{^{\Gamma}}_{{}_{\!$	$-\Delta_{\#}^{r}C_{p},$ Дж/(моль К)	∆ <sub>ж</sub> <sup>г</sup> <i>H<sub>m</sub></i> (298.2 К), кДж∕моль
Диэтаноат	297.2-333.3	$62.4 \pm 1.3$	102.6	$64.4 \pm 1.5$
Дипропаноат	299.2-325.2	$71.4 \pm 1.7$	112.6	$72.8\pm1.9$
Дибутаноат	301.2-333.3	$74.9\pm1.7$	122.9	$76.8\pm1.8$
Дипентаноат	313.7-343.2	$80.5\pm1.5$	134.6	$84.6\pm1.7$
Дигексаноат	321.2-353.0	87.7 ± 1.9	146.1	$93.3 \pm 2.1$

**Таблица 4.** Сравнение экспериментальных значений  $\Delta_{\mathbb{X}}^{\Gamma} H_m$  (298.2 K) и рассчитанных по уравнениям (4), (5), (7) и QSPR-методом (кДж/моль)

Эфир НПГ	$\Delta^{^{\Gamma}}_{\mathfrak{K}}H_m$ (эксп.)	n(C)	<i>I</i> <sub>493.2</sub> [12]	$\begin{array}{c}\Delta^{\Gamma}_{\mathfrak{K}}H_{m}\\(4)\end{array}$	$\Delta\Delta H$	$\begin{array}{c}\Delta^{\Gamma}_{\mathfrak{K}}H_{m}\\(5)\end{array}$	$\Delta\Delta H$	$ \Delta_{\mathfrak{K}}^{\mathrm{r}}H_{m} $ (QSPR)	$\Delta\Delta H$	$-\Delta_{\mathrm{cop6}}H_m$ [12]	$\begin{array}{c}\Delta^{\Gamma}_{\mathfrak{K}}H_{m}\\(7)\end{array}$	$\Delta\Delta H$	$\Delta^{\Gamma}_{\mathfrak{K}}H_m$ (pek.)
Диэтаноат	64.4 ± 1.5	2	1141.7	64.4	-0.3	64.5	-0.4	66.1	-1.8	64.2	64.8	-0.7	64.4 ± 1.5
Дипропаноат	$72.8\pm1.9$	3	1321.7	71.4	1.4	71.4	1.4	72.8	-0.3	71.9	71.0	1.8	$72.8\pm1.9$
Дибутаноат	$76.8\pm1.8$	4	1494.3	78.4	-1.2	78.1	-0.9	80.3	-3.5	80.9	78.3	-1.1	$76.8\pm1.8$
Дипентаноат	$84.6\pm1.7$	5	1680.6	85.4	-0.8	85.4	-0.8	88.2	-3.6	89.4	85.1	-0.5	84.6 ± 1.7
Дигексаноат	93.3 ± 2.1	6	1868.0	92.4	0.9	92.6	0.7	96.5	-2.4	98.9	92.8	0.5	93.3 ± 2.1
Дигептаноат	_	7	2057.0	99.5	_	100.0	_	105.0	_	105.2	97.9	_	99.1
Ди(2-метил- пропаноат)	_	4	1415.3	_	_	75.1	_	77.3	_	77.3	75.3	_	75.2
Ди(2-метилбу- таноат)	_	5	1593.8	—	_	82.0	_	85.6	_	86.1	82.4	_	82.2
Ди(2,2-диме- тилпропаноат)	_	5	1471.1	_	_	77.2	_	80.4	_	81.4	78.6	_	77.9

Обозначения:  $\Delta \Delta H$  — разность между экспериментальными значениями энтальпий испарения и рассчитанными по соответствующему уравнению. Рекомендованное значение для четырех последних эфиров получено совместной обработкой расчетных данных по уравнениям (4), (5) и (7).

\_



**Рис. 2.** Отклонения (%) экспериментальных значений энтальпий испарения эфиров НПГ от рассчитанных по уравнениям (4), (5), (7) и QSPR-методом в зависимости от числа углеродных атомов (n(C)) в кислотном заместителе.

Результаты расчета энтальпии испарения по уравнению (7) представлены в табл. 4.

Энтальпии испарения при 298.2 К для всех исследованных эфиров также были спрогнозированы с использованием QSPR-метода, описанного в работе [17] и хорошо зарекомендовавшего себя при прогнозировании энтальпий испарения сложных эфиров триметилолпропана [10]. Результаты расчета для линейных эфиров, представленные в табл. 4, показывают хорошую сходимость данных эксперимента и прогноза.

На рис. 2 приведены погрешности между экспериментальными значениями энтальпий испарения и расчетными величинами в зависимости от числа углеродных атомов в молекуле заместителя (n(C)). Из рис. 2 видно, что использование полученных уравнений и QSPR-метода дает погрешность, не превышающую 4%. Были рассчи-

таны средние значения  $\Delta_{\mathbb{X}}^{r}H_{m}(298.2 \text{ K})$  для дигептаноата, ди(2-метилпропаноата), ди(2-метилбутаноата) и ди(2,2-диметилпропаноата) НПГ, которые могут быть рекомендованы для дальнейшего использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-08-00928 А).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gerhard Knothe, Robert O. Dunn, Michael W. Shockley, Marvin O. Bagby. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 2000. V. 77. I. 8. P. 865. https://doi.org/10.1007/s11746-000-0138-x
- Ruzaimah Nik Mohamad Kamil, Suzana Yusup, Umer Rashid. // Fuel. 2011. V. 90. I. 6. P. 2343. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.018
- Shuangshuang Jiang, Shuzhen Li, Luoxin Liu et al. // Tribology International. 2015. V. 86. P. 42. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.01.015

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

 Érika C.G. Aguieiras, Elisa D.C. Cavalcanti, Priscila R. da Silva et al. // Renewable Energy. 2020. V. 148. I. 4. P. 689.

https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.156

- Serrano-Arnaldos M., García-Martínez J.J., Ortega-Requena S. et al. // Enzyme and Microbial Technology. 2020. V. 132. P. 109400. https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2019
- Fragrance and Flavor Compositions Comprising Neopentyl Glycol Diacetate. WO2016118882 (A1) – 2016-07-28.
- Matsumoto A., Mitomi D., Aota H. et al. // Polymer. 2020. V. 41. I. 4. P. 1321. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00324-9
- López-González M.M.C., Callejo Cudero M.J., Barrales-Rienda. J.M. // Polymer. 1997. V. 38. I. 25. P. 6219. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00190-0
- Arumugam S., Chengareddy P., Sriram G. // Industrial Crops and Products. 2018. V. 123. P. 617. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.039
- Krasnykh E.L., Druzhinina Yu.A., Portnova S.V. et al. // Fluid Phase Equilibria. 2018. V. 462. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.01.018
- 11. Lukina O.D., Krasnykh E.L., Portnova S.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. I. 3. P. 659. https://doi.org/10.1134/S0036024420030188
- Campbell A., Rydon H.N. // J. Chem. Soc. 1953. P. 3002. https://doi.org/10.1039/JR9530003002
- 13. Lipp S.V., Krasnykh E.L., Levanova S.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. I. 12. P. 2025.
- Portnova S.V., Yamshchikova Yu.F., Krasnykh E.L. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 2566. https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01195
- Krasnykh E.L., Portnova S.V. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 706. https://doi.org/10.1134/S0022476617040096
- Verevkin S.P., Sazonova A.Yu., Emel'yanenko V.N. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. P. 89. https://doi.org/10.1021/je500784s
- Krasnykh E.L., Portnova S.V. // J. Struct. Chem. 2016.
   V. 57. I. 3. P. 437. https://doi.org/10.1134/S0022476616030033
- Lipp S.V., Krasnykh E.L., Verevkin S.P. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 800. https://doi.org/10.1021/je100231g
- Zaitseva K.V., Zaitsau D.H., Varfolomeev M.A., Verevkin S.P. // Fluid Phase Equil. 2019. V. 494. P. 228. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.04.036
- Chickos J.S., Hosseini S., Hesse D.G. // Thermochim. Acta. 1995. V. 249. P. 41. https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)90670-3
- Siripoltangman N., Chickos J. // J. Chem. Therm. 2019.
   V. 138. P. 107.
   https://doi.org/10.1016/j.ict.2010.06.011

https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.06.011

- 22. Яшкин С.Н., Кудашева Н.В. // Химия и хим. техн. 2009. Т. 52. В. 7. С. 48.
- 23. Portnova S.V., Yamshchikova Yu.F., Krasnykh E.L. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. I. 3. P. 577. https://doi.org/10.1134/S0036024419020213

### \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:541.12

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СПЛАВАХ In—Sr

© 2021 г. В. С. Судавцова<sup>а,\*</sup>, М. А. Шевченко<sup>b</sup>, В. Г. Кудин<sup>c</sup>, А. С. Дудник<sup>a</sup>, Л. А. Романова<sup>a</sup>

<sup>а</sup> Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина <sup>b</sup> The University of Queensland, Brisbane, Australia <sup>c</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина \*e-mail: sud.materials@ukr.net Поступила в редакцию 03.11.2020 г. После доработки 26.03.2021 г. Принята к публикации 29.03.2021 г.

Методом калориметрии изучены термохимические свойства расплавов системы In—Sr при 1070— 1270 К в полном концентрационном интервале. Показано, что для данных расплавов характерны значительные отрицательные тепловые эффекты смешения. При помощи модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР) рассчитаны активности компонентов, энергии Гиббса и энтропии смешения расплавов этой системы, а также ее диаграмма состояния, которые согласуются с литературными данными.

*Ключевые слова*: термохимические свойства, метод калориметрии, диаграмма состояния, модель идеальных ассоциированных растворов, энергия Гиббса, энтропия смешения расплавов **DOI:** 10.31857/S0044453721100265

Индий и щелочноземельные металлы могут служить полезными добавками к магниевым сплавам, известным своим применением в автомобильной и аэрокосмической промышленности благодаря легкости и прочности [1, 2]. Кроме того, они относятся к числу компонентов материалов для электродов жидкометаллических батарей [3], используемых как электрохимические накопители энергии с недавних пор. Решение подобных практических задач требует фундаментальной информации о взаимодействии компонентов систем, содержащих индий и щелочноземельные металлы — их термодинамических свойств и фазовых равновесий.

К сожалению, большая часть экспериментальных работ для сплавов данной группы относится к 60-м и 70-м годам [4, 5]. На протяжении нескольких десятилетий эти объекты не вызывали значительного интереса у исследователей, но в последние годы опубликовано несколько работ по оценке термодинамических свойств и фазовых равновесий систем Ca–In [6, 7] и In–Sr [8]. При этом ощущается нехватка экспериментальной информации, способствующая недостаточному согласованию полученных оценок.

Диаграмма состояния системы In—Sr исследована Bruzzone [4] методами дифференциального термического анализа, металлографии и рентгеновской дифракции. Обнаружено существование восьми интерметаллидов: SrIn<sub>5</sub>, SrIn<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>In<sub>5</sub>, SrIn<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, SrIn, Sr<sub>3</sub>In<sub>2</sub> и Sr<sub>3</sub>In ( $x_{Sr} = 0.167, 0.25, 0.286, 0.333, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75$  соответственно). При этом соединение Sr<sub>2</sub>In<sub>5</sub> не удалось выделить в чистом виде и структурно идентифицировать, а для Sr<sub>3</sub>In<sub>2</sub> ( $x_{Sr} = 0.6$ ) впоследствии [5] была найдена уточненная формула – Sr<sub>5</sub>In<sub>3</sub> ( $x_{Sr} = 0.625$ ). Этот набор интерметаллидов приводится в справочнике [9], и был взят за основу моделирования термодинамических свойств и фазовых равновесий системы In–Sr [8]. Областей гомогенности для каких-либо твердых фаз обнаружено не было.

Кроме того, в литературе имеются работы по исследованию этой системы, в которых найдены новые составы интерметаллидов, с детальной кристаллических расшифровкой структур:  $Sr_{28}In_{11}(x_{Sr} = 0.718)$  вместо  $Sr_3In(x_{Sr} = 0.75)$  [10],  $Sr_{18} In_7 (x_{Sr} = 0.611)$  [11],  $SrIn_4 (x_{Sr} = 0.2)$  [12],  $Sr_3 In_{11}$  $(x_{Sr} = 0.214)$  [13]. Вдобавок, утверждение в работе [4] о том, что самое богатое стронцием соединение – Sr<sub>3</sub>In ( $x_{Sr} = 0.75$ ) – изоморфно Ca<sub>3</sub>In, вызывает сомнение в корректности данного состава, поскольку для Ca<sub>3</sub>In была установлена уточненная формула Ca<sub>8</sub>In<sub>3</sub> [14] ( $x_{Ca} = 0.727$ ). Все это в целом вызывает вопрос - существуют ли новооткрытые соединения системы In-Sr независимо, в дополнение к набору из восьми соединений, принятому в работе [8], или же некоторые соедине-

Таблица 1. Экспериментальные значения парциальных и интегральных энтальпий смешения расплавов системы In–Sr (кДж/моль)

x <sub>Sr</sub>	$-\Delta \overline{H}_{ m Sr}$	$-\Delta H$	x <sub>Sr</sub>	$-\Delta \overline{H}_{\mathrm{In}}$	$-\Delta H$	
	Серия 1		Серия 2			
	1070 K			1090 K		
0.0146	86.7	1.26	0.9871	72.3	0.93	
0.0288	93.7	2.60	0.9735	72.3	1.92	
0.0387	88.0	3.46	0.9601	72.3	2.88	
0.0499	91.2	4.49	0.9470	71.8	3.82	
0.0669	89.2	6.00	0.9339	71.8	4.76	
0.0781	90.3	7.02	0.9210	70.8	5.67	
0.0887	85.8	7.92	0.9082	70.1	6.57	
0.995	87.6	8.87	0.8956	69.6	7.45	
0.1147	88.1	10.20	0.8828	67.9	8.31	
0.1296	79.6	11.38	0.8702	70.0	9.19	
0.1444	78.6	12.52	0.8578	67.3	10.02	
0.1580	79.0	13.57	0.8457	69.6	10.86	
0.1713	84.2	14.69	0.8328	69.4	11.75	
0.1828	85.8	15.67	0.8212	68.2	12.54	
0.1921	78.6	16.39	0.8096	70.8	13.37	
0.2035	80.4	17.30	0.7982	70.6	14.17	
0.2125	81.0	18.01	0.7871	68.4	14.92	
0.2236	71.0	18.76	0.7762	65.7	15.63	
0.2341	82.8	19.63	0.7654	65.4	16.32	
0.2428	84.1	20.36	0.7547	62.4	16.96	
0.2516	81.9	21.07	0.7442	66.3	1/.65	
0.2598	64.5	21.55	0.7338	63.9	18.30	
0.2/13	69.3	22.29	0.7235	63.4	18.93	
0.2506*	1250 K	21.55	0./135	01.0 1140 V	19.52	
0.2390	73.2	21.55	0 7016	1140 K	20.24	
0.2034	//.8 79 7	21.99	0.7010	03.4 50.7	20.24	
0.2723	76.7	22.33	0.0910	59.7 60.4	20.80	
0.2795	76.8	23.03	0.0820	60.4	21.55	
0.2035	76.0	23.30	0.6723	57.2	21.90	
0.2939	60.0	24.12	0.0031	60.3	22.39	
0.2998	70.6	24.50	0.0558	60.0	22.92	
0.3134	66.9	25.02	0.6353	56.6	23.44	
0.3210	64.9	25.50	0.0355	52.1	23.72	
0.3286	65.9	25.00	0.6261	52.1	24.55	
0.3266	64.3	26.23	0.6075	52.6	25.17	
0.3430	62.6	27.05	0.5981	48.6	25.54	
0.5 150	1270 K	21.05	0.5901	51.3	26.01	
0 3492	63 3	27 39	0.5776	48.4	26.37	
0.3550	51.4	27.61	0.5684	51.2	26.27	
0.3616	51.4	27.85	0.5594	47.0	27.09	
0.3659	47.3	27.98	0.5505	47.7	27.41	
0.3728	50.0	28.22	0.5418	46.5	27.72	
0.3784	50.0	28.42	0.5333	43.8	27.97	
0.3854	50.3	28.66	0.5248	45.8	28.26	
0.3913	47.8	28.85	0.5164	43.1	28.49	
0.3950	49.3	28.97	0.5080	40.8	28.69	
0.4007	44.4	29.12	0.5000	37.6	28.83	
0.4078	41.0	29.26				

\* Перед экспериментальными точками в тигель сбрасывали несколько калибровочных образцов, что приводило к сдвигу в сторону уменьшения концентрации второго компонента. ния из старого набора нужно заменить на новые? Поскольку введение новых соединений в основном сопровождается сложным согласованием с данными термического анализа [4], мы решили в основном сохранить набор интерметаллидов из [8]. Была сделана только одна замена —  $SrIn_5$  на  $SrIn_4$ , что помогло в моделировании линии ликвидуса для богатых индием сплавов.

Экспериментальные данные по термохимическим свойствам как жидких, так и твердых сплавов системы In-Sr, отсутствуют в литературе, и представляют значительный интерес. Энтальпии образования нескольких интерметаллидов рассчитаны в работе [8] из первых принципов, однако некоторые из этих результатов плохо вписываются в окончательную модель. В частности, рассчитанные из первых принципов энтальпии образования соединений SrIn<sub>5</sub> и Sr<sub>3</sub>In значительно менее экзотермичны, чем конечная модель [8], согласованная с диаграммой состояния. Возможно, это указывает на недостоверность существования данных соединений или их структур, принятых за основу [8] при расчете из первых принципов.

Цель данной работы — исследование энтальпий смешения расплавов системы In—Sr методом изопериболической калориметрии, а также создание термодинамической модели, описывающей наши и литературные экспериментальные данные, в том числе диаграмму состояния.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание методики эксперимента представлено нами в [15]. Чистота использованных металлов составляла 99.999% (In), 99.85% (Sr), 99.99% (Fe) и 99.96% (Mo). Было проведено по одной серии опытов со стороны In и Sr (табл. 1). В начале опытов масса чистого индия в тигле (серия 1) составляла 1.14 г, а стронция (серия 2) – 1.03 г. Массы образцов стронция, сбрасываемых в тигель в первой серии опытов, варьировались в пределах 0.01–0.021 г, а индия (во второй серии) – 0.017–0.035 г In (99.99%).

Калибровку калориметра производили в начале первой серии опытов индием — тем же металлом, что и находящийся в тигле. Разность энтальпий жидкого металла при температуре опыта и твердого при комнатной температуре (298 K) рассчитывалась согласно [16]. Затем калибровку периодически повторяли (чередуя 3—4 калибровочных образца с 15—30 основными), используя тот же металл, парциальные энтальпии которого невелики и могут быть рассчитаны по уравнению Гиббса—Дюгема, или молибден. Эти повторные калибровки позволили проследить изменение коэффициента теплообмена калориметра (т.е. его эффективной теплоемкости), который в течение всей серии плавно возрастал в 1.2–1.5 раза благодаря увеличению массы сплава в тигле.

Если первую серию опытов проводили в молибденовом тигле, то вторую — в железном, а калибровку осуществляли образцами железа и молибдена. Образцы стронция по возможности не использовались для калибровки по причине сложности работы с ними из-за быстрого окисления на воздухе. Имелись сомнения в выборе инертного металла — материала для тиглей и калибровочных образцов (железо или молибден). Осмотр и взвешивание тиглей после опытов показал отсутствие следов взаимодействия в обоих случаях. Следовательно, и железо, и молибден были инертны к компонентам системы In—Sr в условиях опытов.

Благодаря поддержанию по возможности низких температур, достаточных для расплавления интерметаллидов системы In—Sr, удалось избежать значительной потери массы сплавов за счет испарения компонентов (в основном — стронция), а также взаимодействия сплавов с материалом тиглей. В первой серии опытов потеря массы сплава, богатого индием, практически отсутствовала. Во второй серии, однако, потери составили 0.15 г, т.е. 15% исходной массы стронция. Очевидно, это привело к необходимости учесть поправки к составу сплава в течение опытов. Скорость испарения стронция из расплава считали пропорциональной его текущей концентрации.

Парциальные энтальпии смешения компонентов ( $\Delta \overline{H}_i$ ) рассчитаны по уравнению

$$\Delta \bar{H}_{i} = -\Delta H_{298}^{T_{0}}(i) + \frac{k}{n_{i}} \int_{\tau_{0}}^{\tau_{\infty}} (T - T_{0}) dt$$

где *k —* коэффициент теплообмена калориметра, определяемый по калибровочному компоненту А как

$$k = \Delta H_{298}^{T_0}(\mathbf{A}) n_{\mathbf{A}} / \int_{\tau_0}^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt;$$

 $\Delta H_{298}^{T_0}(i)$  — разность энтальпий жидкого металла *i* при температуре опыта и твердого при комнатной температуре [16]; *n<sub>i</sub>* — количество молей металла в образце;  $\int_{\tau_0}^{\tau_{\infty}} (T - T_0) dt$  — площадь под пиком на термической кривой ( $\tau_0$ ,  $\tau_{\infty}$  — время начала и конца записи теплового эффекта, *T* — температура,  $T_0$  — равновесная температура, *t* — время).

Интегральные энтальпии смешения расплава рассчитаны по уравнению

$$\Delta H^{n+1} = \Delta H^{n} + + (\Delta \overline{H}_{i}^{n+1} - \Delta H^{n})(x_{i}^{n+1} - x_{i}^{n})/(1 - x_{i}^{n}),$$

Таблица 2. Парциальные и интегральные энтальпии смешения компонентов расплавов системы In-Sr при 1100 К, кДж/моль

x <sub>Sr</sub>	$-\Delta H^{1100}$	$-\Delta \overline{H}_{ m In}^{1100}$	$-\Delta \overline{H}_{ m Sr}^{1100}$	
0	0	0	$89.8\pm6.9$	
0.1	$8.9\pm0.3$	$0.1\pm0.0$	$88.3\pm6.8$	
0.2	$17.5\pm0.5$	$1.5\pm0.1$	$81.5\pm6.3$	
0.3	$24.5\pm0.8$	$7.5\pm0.5$	$64.2\pm4.9$	
0.4	$28.5\pm0.9$	$20.0\pm1.2$	$41.4\pm3.2$	
0.5	$28.8\pm0.9$	$36.4\pm2.3$	$21.2\pm1.6$	
0.6	$25.7\pm0.8$	$51.7\pm3.2$	$8.4\pm0.6$	
0.7	$20.4\pm0.6$	$62.1\pm3.9$	$2.6\pm0.2$	
0.8	$14.0\pm0.4$	$67.6\pm4.2$	$0.6\pm0.0$	
0.9	$7.1\pm0.2$	$70.4\pm4.4$	$0.1\pm0.0$	
1	0	$72.1\pm4.5$	0	

которое выполняется в случае малости изменения концентрации компонента *i* от  $x_i^n$  до  $x_i^{n+1}$  при добавлении (n + 1)-го образца.

Полученные экспериментальные точки описаны сглаженными концентрационными зависимостями согласно модели идеальных ассоциированных растворов, что подробно описано ниже. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы In-Sr при 1070-1270 К приведены на рис. 1, а их значения при округленных концентрациях с погрешностями (сглаженные по модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР), при 1100 К) – в табл. 2. Погрешноопределялись ИЗ среднеквадратичных сти отклонений экспериментальных точек относительно сглаживающих кривых. Для каждой из функций  $\Delta H$ ,  $\Delta \overline{H}_{\rm Sr}$ ,  $\Delta \overline{H}_{\rm In}$  они считались пропорциональными абсолютной величине функции.

Поскольку расчет термодинамических свойств по модели ИАР требует специального программного обеспечения и не всегда доступен, желательно также дать более простое выражение концентрационных зависимостей термодинамических свойств. Оно менее точно описывает экспериментальные данные и выполняется только в ограниченном температурном интервале. Полученную совокупность парциальных и интегральных энтальпий смешения аппроксимировали полиномиальными зависимостями (кДж/моль):

$$\Delta \overline{H}_{\rm Sr}^{1100} = (1 - x_{\rm Sr})^2 (-89.8 - 222.2x_{\rm Sr} - 84.7x_{\rm Sr}^2 + 1791.6x_{\rm Sr}^3 - 1454.1x_{\rm Sr}^4),$$



**Рис. 1.** Парциальные (а) и интегральные (б) энтальпии смешения расплавов системы In–Sr, исследованные нами экспериментально (серия 1:  $\Box \Delta \overline{H}_{Sr}$  и  $\Delta H$ , 1070–1270 K;  $\diamond \Delta \overline{H}_{In}$  (калибровка); серия 2:  $\times \Delta \overline{H}_{In}$  и  $\Delta H$ , 1090–1140 K) и аппроксимированные по модели ИАР ( — 1100 K), а также литературные (..... оценка [8]).

$$\Delta \overline{H}_{1n}^{1100} = x_{Sr}^2 (21.3 - 165.7 x_{Sr} - 1428.5 x_{Sr}^2 + 2954.9 x_c^3 - 1454.1 x_c^4)$$

$$\Delta H^{1100} = x_{Sr}(1 - x_{Sr})(-89.8 - 111.1x_{Sr} - 28.2x_{Sr}^2 + 447.9x_{Sr}^3 - 290.8x_{Sr}^4).$$

Интегральные избыточные энтропии Дж/(моль К) аппроксимированы зависимостью:

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

$$\Delta S^{\text{ex},1100} = x_{\text{Sr}}(1 - x_{\text{Sr}})(-3.4 - 11.3x_{\text{Sr}} - 352.5x_{\text{Sr}}^2 + 707.3x_{\text{Sr}}^3 - 357.6x_{\text{Sr}}^4).$$

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные вместе с литературными были обработаны с использованием разработанного нами комплекса программ на основе модели идеальных ассоциированных растворов (ИАР). Такая методика нами использовалась ранее для обработки результатов калориметрического исследования расплавов совместно с литературными данными о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах множества металлических систем с сильным взаимодействием между компонентами [17—19], и корректность ее применения для таких систем показана в работе [20]. Повидимому, данная модель не подходит только для описания термодинамических свойств расплавов металлических систем с положительными энтальпиями смешения.

В созданную нами программу вводились все имеющиеся экспериментальные данные, а также список соединений в твердых сплавах (согласно диаграмме состояния) и предполагаемых ассоциатов в расплавах. Для этих соединений в твердых сплавах и ассоциатов задавались произвольные начальные значения энтальпий ( $\Delta_f H^{sol}$ ,  $\Delta_f H^{liq}$ ) и энтропий ( $\Delta_f S^{sol}$ ,  $\Delta_f S^{liq}$ ) образования из чистых компонентов, которые в ходе их оптимизации при работе программы являлись изменяемыми параметрами. В случае корректного набора ассоциатов и непротиворечивых литературных данных при некотором значении этих параметров модели достигается удовлетворительное согласие со всеми этими экспериментальными данными.

Равновесные концентрации ассоциатов в расплаве при данных составе и температуре определяются минимизацией функции

$$\Delta G = RT \left( a_{A} \ln a_{A} + a_{B} \ln a_{B} + \sum_{n=1}^{N} x_{n} \left( \frac{\Delta G_{n}}{RT} + \ln x_{n} \right) \right) / \left( 1 + \sum_{n=1}^{N} (i_{n} + j_{n} - 1) x_{n} \right),$$

где  $\Delta G_n = \Delta_f H_n^{\text{liq}} - T \Delta_f S_n^{\text{liq}}$ ;  $a_A = x_{A_1}$  и  $a_B = x_{B_1}$  – мольные доли мономеров, которые согласно принципам модели ИАР равняются активностям компонентов;  $x_n$  – мольные доли ассоциатов. Условиями нормировки являются

$$a_{A} + a_{B} + \sum_{n=1}^{N} x_{n} = 1,$$
  

$$1 - x_{A} = x_{B} =$$
  

$$= \left(a_{B} + \sum_{n=1}^{N} x_{n} j_{n}\right) / \left(a_{A} + a_{B} + \sum_{n=1}^{N} x_{n} (i_{n} + j_{n})\right),$$

где  $x_A$ ,  $x_B$  — общие мольные доли компонентов в расплаве.

Когда найден минимум  $\Delta G$  и значения  $a_A$ ,  $a_B$  и  $x_n$  (n = 1...N), которые ему соответствуют, можно рассчитать другие термодинамические функции, например

Таблица 3. Энтальпии (кДж/моль ат.) и энтропии (Дж/(моль ат. К)) образования ассоциатов (liq) и интерметаллидов (sol) в системе In—Sr при 298 К

Состав	x <sub>Sr</sub>	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\mathrm{liq}}$	$-\Delta_{ m f}S^{ m liq}$	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\mathrm{sol}}$	$-\Delta_{ m f}S^{ m sol}$
SrIn <sub>5</sub>	0.167				
SrIn <sub>4</sub>	0.2	18.5	2.4	22.8	1.9
SrIn <sub>3</sub>	0.25	22.2	3.1	28.5	3.2
Sr <sub>2</sub> In <sub>5</sub>	0.286			32.6	4.5
SrIn <sub>2</sub>	0.333	28.8	4.9	38.0	6.5
Sr <sub>2</sub> In <sub>3</sub>	0.4			42.1	10.8
SrIn	0.5	32.6	7.6	41.6	13.0
Sr <sub>5</sub> In <sub>3</sub>	0.625			31.3	8.5
Sr <sub>2</sub> In	0.667	27.9	12.1		
Sr <sub>3</sub> In	0.75			20.9	4.4

$$\Delta H = \left(\sum_{n=1}^{N} \Delta_f H_n x_n\right) / \left(1 + \sum_{n=1}^{N} (i_n + j_n - 1) x_n\right).$$

Для расчета термодинамических свойств из значений параметров  $\Delta_{\rm f} H_n^{\rm liq}$  и  $\Delta_{\rm f} S_n^{\rm liq}$ , а также для оптимизации этих параметров для максимального приближения термодинамических свойств к экспериментальным данным использовались собственные программы.

Для описания термодинамических свойств системы In—Sr была выбрана модель, учитывающая образование пяти ассоциатов: SrIn<sub>4</sub>, SrIn<sub>3</sub>, SrIn<sub>2</sub>, SrIn, Sr<sub>2</sub>In. Они имеют достаточно простой состав, и в основном соответствуют соединениям, существующим в твердых сплавах.

Полученные параметры модели ИАР для системы In–Sr приведены в табл. 3.

Все твердые фазы считались стехиометрическими, а энтальпии и энтропии их образования независимыми от температуры.

Из рис. 1 видно, что модель ИАР хорошо описывает экспериментальные значения парциальных и интегральных энтальпий смешения компонентов, в том числе с учетом температурных зависимостей. результаты качественно Наши согласуются с оценкой [8], но в отличие от последних характеризуются смещением минимума энтальпий смешения в сторону In, а не Sr. Это представляется разумным, так как самым тугоплавким интерметаллидом является SrIn<sub>2</sub>. Кроме того, минимум энтальпий смешения в подавляющем большинстве случаев смещен в сторону компонента с меньшим размером атомов. В данном случае таковым является индий, и даже сильный

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021



**Рис. 2.** Активности чистых компонентов (a,  $a_i$ : —— In, Sr) и мольные доли ассоциатов (б,  $x_i$ : —— SrIn<sub>4</sub>, — SrIn<sub>3</sub>, —— SrIn<sub>2</sub>, - - SrIn, — $\infty$ — Sr<sub>2</sub>In) в расплавах системы In—Sr при 1100 К согласно полученной модели ИАР. Литературные  $a_i$ : -----, оценка [8].



**Рис. 3.** Зависимость парциальных энтальпий (а), избыточных энергий Гиббса (б) и избыточных энтропий (в) компонентов расплавов системы In—Sr при граничном разведении ( Sr в In, \_\_\_\_\_ In в Sr, ..... In в переохлажденном Sr) от температуры, согласно модели ИАР.



**Рис. 4.** Парциальные и интегральные избыточные энергии Гиббса (а) и энтропии (б) смешения расплавов системы In– Sr при 1100 K, рассчитанные по модели ИАР (  $\Delta G^{ex}, \Delta S^{ex}, \Delta \overline{G}^{ex}, \Delta \overline{S}^{ex}_{In}, \Delta \overline{S}^{ex}_{In}, \Delta \overline{S}^{ex}_{Yb}, \Delta \overline{S}^{ex}_{Yb}$ ); оценка [8] (-----  $\Delta G^{ex}, \Delta S^{ex}, - \mathbf{n} - \Delta \overline{G}^{ex}_{In}, \Delta \overline{S}^{ex}_{In}, - \mathbf{n} - \Delta \overline{G}^{ex}_{Yb}, \Delta \overline{S}^{ex}_{Yb}$ ).



перенос заряда со Sr на In вряд ли может изменить соотношение атомных объемов на обратное. Аналогичный результат дает полуэмпирическая модель Миедемы [21, 22], согласно которой в расплавах In–Sr  $\Delta \overline{H}_{In}^{\infty} = -130$ ,  $\Delta \overline{H}_{Sr}^{\infty} = -166$  кДж/моль. В то же время, оценки по модели Миедемы оказались слишком экзотермичными (в 1.8 раза для обеих сторон), чем наши экспериментальные данные. Это не удивительно, поскольку данная модель хорошо зарекомендовала себя для переходных металлов, но дает гораздо менее точные оценки для непереходных.

Рассчитанные активности компонентов (рис. 2) проявляют значительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Так же как и энтальпии смешения расплавов, они характеризуются слабо асимметричным видом, со смещением минимумов  $\Delta H$  и  $\Delta G$  в сторону индия. Согласно модели ИАР, в расплавах наибольшие концентрации достигаются для ассоциатов SrIn и SrIn<sub>2</sub>.

Температурная зависимость парциальных энтальпий, энергий Гиббса и энтропий компонентов расплавов системы In—Sr при бесконечном разведении (рис. 3), согласно модели ИАР, характеризуется медленным стремлением к идеальным



**Рис. 6.** Смоделированная диаграмма состояния системы In—Sr (ликвидус и солидус – жирные линии) в сравнении с литературными данными – экспериментальными ([4]) и оценкой методом CALPHAD [8].

растворам при повышении температуры, и соответствует общим закономерностям [23]. Небольшие изменения термодинамических функций с температурой говорят о незначительной погрешности при рассмотрении всех экспериментальных данных (при 1070 < T < 1270 K) без учета температурных зависимостей.

Энергии Гиббса смешения расплавов системы In—Sr характеризуются менее отрицательными, а энтропии смешения — более отрицательными величинами, чем оцененные в работе [8] (рис. 4). Оптимизированные энтальпии образования интерметаллидов (рис. 5) несколько менее экзотермичны, чем рассчитанные из первых принципов и по методу CALPHAD в работе [8] для соединений в средней части концентрационного интервала. В то же время, наши результаты более близки к свойствам жидких сплавов, для которых  $\Delta H_{\min} = -29.1$  кДж/моль. Кроме того, по нашей оценке, минимум энтальпий образования относится к соединению Sr<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, а не самому тугоплавкому SrIn<sub>2</sub> [8], что соответствует меньшей асимметрии концентрационной зависимости термодинамических свойств.

Рассчитанные линии ликвидус и солидус диаграммы состояния (рис. 6, табл. 4) хорошо согласуются с литературными [4, 8]) в большей части концентрационного интервала. Наибольшие проблемы вызвал участок ликвидуса  $0.4 < x_{Sr} < 0.7$ . Возможно, принятый нами набор соединений не совсем корректен. Но, до проведения повторного экспериментального исследования системы In— Sr методом термического анализа с точным установлением состава всех интерметаллидов, согла-

### СУДАВЦОВА и др.

Реакция	$x_{ m Sr}^{ m liq}$ , ат. %	$x_{\rm Sr}^{\rm sol_1}$ , at. %	$x_{\rm Sr}^{\rm sol_2}$ , at. %	<i>Т</i> , К	Тип реакции	Ссылка, модель
$Liq = In + SrIn_5$	~0	0	16.7	429	Эвтектика	[4]
*	0.9	»	»	423.3		[8]
$Liq = In + SrIn_4$	0.08	»	20	429.5		ИАР
$Liq + SrIn_3 = SrIn_5$	8	16.7	25	693	Перитектика	[4]
»	8.1	»	»	692.7		[8]
$Liq + SrIn_3 = SrIn_4$	6.54	20	»	692		ИАР
$Liq + Sr_2In_5 = SrIn_3$	13.7	25	28.6	813	Перитектика	[4]
	12	»	»	813.7		[8]
	13.05	»	»	810		ИАР
$Liq + SrIn_2 = Sr_2In_5$	16.4	28.6	33.3	893	Перитектика	[4]
	14.7	»	»	892.4		[8]
	16.83	»	»	892		ИАР
$Liq = SrIn_2$	33.3	33.3		1203	Конгруэнт.	[4]
	»	»		1202.8		[8]
	»	»		1203.3		ИАР
$Liq + SrIn_2 = Sr_2In_3$	46.8	33.3	40	1081	Перитектика	[4]
	46.6	»	»	1081		[8]
	44.8	»	»	1081		ИАР
$Liq + Sr_2In_3 = SrIn$	53	40	50	990	Перитектика	[4]
	53.9	»	»	990		[8]
	52.64	»	»	990		ИАР
$Liq + SrIn = Sr_3In_2$	69.4	50	60	845	Перитектика	[4]
$Liq + SrIn = Sr_5In_3$	68.3	»	62.5	844.4		[8]
	67.6	»	62.5	845		ИАР
$Liq = Sr_3In_2 + Sr_3In$	73	60	75	818	Эвтектика	[4]
$Liq = Sr_5In_3 + Sr_3In$	71.6	62.5	»	822		[8]
	71.34	62.5	»	820.5		ИАР
$Liq = Sr_3In$	75	75		831	Конгруэнт.	[4]
	»	»		829		[8]
	»	»		827.3		ИАР
$Liq = Sr_3In + \alpha Sr$	85	75	100	790	Эвтектика	[4]
	84	»	»	789.7		[8]
	83.9	»	»	792.5		ИАР
$Liq + \beta Sr = \alpha Sr$	85.5	100	100	820	Аллотроп.	ИАР

Таблица 4. Нонвариантные точки ликвидуса диаграммы состояния системы In-Sr

сование для некоторых отрезков ликвидуса не может быть улучшено.

Таким образом, энтальпии смешения расплавов системы In—Sr являются значительными экзотермическими величинами во всем интервале концентраций. Рассчитанные по модели ИАР активности компонентов, энергии Гиббса и энтропии смешения расплавов этой системы, а также ее диаграмма состояния, согласуются с большинством литературных данных. Оптимизированная термодинамическая модель сплавов системы In— Sr в широком концентрационно-температурном интервале в основном подтверждает результаты более раннего моделирования [8], однако ее надежность дополнительно удостоверена новыми экспериментальными данными.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Luo A.A.* // Int. Mater. Rev. 2004. V. 49 (1). P. 13. https://doi.org/10.1179/095066004225010497

- Becerra A., Pekguleryuz M. // J. Mater. Res. 2009. V. 24 (5). P. 1722. https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0205
- 3. Bradwell D., Ceder G., Ortiz L., Sadoway D.R. Liquid Electrode Battery. Massachusetts Institute of Technology. USA. 2011. P. 33 (Cont.-in-part of U.S. Ser. No. 505, 937).
- 4. *Bruzzone G.* // J. Less-Common Met. 1966. V. 11. P. 249.
- Bruzzone G., Franceschi E., Merlo F. // J. Less-Common Met. 1978. V. 60. P. 59.
- Wang L., Liu Y., Liu J. // J. Phase Equilib. Diff. 2013.
   V. 34 (6). P. 447.
- https://doi.org/10.1007/s11669-013-0258-6 7. *Qin S., Liu S., Zhang C. et al.* // Calphad. 2015. V. 48. P. 35.
  - https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.10.008
- 8. *Wang Y., Xin J., Chen C. et al.* // Ibid. 2014. V. 45. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.12.001
- 9. *Masalsky T.B.* (ed.) / Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edn. Metals Park, OH: ASM International, 1990.
- Wendorff M., Röhr C. // Z. Naturforsch. B. 2004. V. 59. S. 619 (in German).
- Wendorff M., Röhr C. // J. Alloys Compd. 2008. V. 448. P. 128.
- Seo D.K., Corbett J.D. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 9621.

- Mao J.G., Guloy A.M. // J. Alloys Compd. 2004. V. 363. P. 143.
- Fornasini M.L. // Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun. 1987. V. 43. P. 613.
- Ivanov M., Berezutski V., Usenko N. // J. Materials Research. 2011. V. 102. P. 277.
- 16. *Dinsdale A.T.* // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 319.
- 17. Кудин В.Г., Шевченко М.А., Матейко И.В., Судавцова В.С. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 364.
- 18. Шевченко М.А., Иванов М.И., Березуцкий В.В. и др. // Там же. 2014. Т. 88. № 6. С. 909.
- 19. Судавцова В.С., Шевченко М.А., Березуцкий В.В. и др. // Там же. 2014. Т. 88. № 2. С. 209.
- Шевченко М.А., Кудин В.Г., Судавцова В.С. // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. 21: Труды ИПМ им. Францевича НА-НУ, Киев, 2012. 241 с. С. 67.
- 21. Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R. et al. // Calphad. 1983. V. 7 (1). P. 51.
- 22. *De Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M. et al.* / F.R. De Boer, D.G. Pettifor eds. Cohesion and structure Series, North-Holland. Amsterdam etc., 1988. 758 p.
- 23. *Kaptay G.* // Metall. Mater. Trans. A. 2012. V. 43. P. 531.

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_\_ И ТЕРМОХИМИЯ \_\_\_\_

УДК 544.012:013:016.2

# КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ В СИСТЕМАХ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕН-*н*-АЛКАН

© 2021 г. И. Г. Яковлев<sup>а,\*</sup>, И. К. Гаркушин<sup>а</sup>, А. В. Колядо<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Самарский государственный технический университет, Самара, 443100, Россия \*e-mail: yakovlev.ivan.g@gmail.com Поступила в редакцию 06.03.2021 г. После доработки 20.03.2021 г. Принята к публикации 22.03.2021 г.

Проведено сравнение теоретических методов и экспериментального исследования положения эвтектик в двухкомпонентных системах, состоящих из тетрахлорэтилен и *н*-алканов с числом атомов углерода от 10 до 20. Приведены данные по составу эвтектик, их температурам плавления и коэффициентам активности каждого компонента, рассчитанные тремя методами: по данным эксперимента, методом UNIFAC и модифицированным методом UNIFAC Dortmund. Теоретически исследованы равновесия фаз "жидкость—твердое тело" по уравнению Шредера и методами UNIFAC и модифицированный UNIFAC Dortmund. Приведены экспериментальные данные, полученные методом ДТА. Определены относительные отклонения температуры плавления и состава эвтектик, полученные каждым расчетным методом, от эксперимента.

*Ключевые слова*: дифференциальная сканирующая калориметрия, тетрахлорэтилен, *н*-алкан, UNI-FAC, UNIFAC Dortmund **DOI:** 10.31857/S0044453721100319

Алканы нормального строения и их галогенпроизводные широко применяются в качестве растворителей в химической, лакокрасочной, полимерной промышленности. Данные вещества используются как однокомпонентные растворители, так и в составе композиций из двух и более компонентов. Вместе с тем, в настоящее время является актуальной задачей поиск новых составов растворителей, которые можно применять в условиях крайнего севера и которые будут отличаться избирательностью и эффективностью. Поиск новых растворителей ведут в том числе через исследование равновесия фаз "жидкость-твердое тело" и "жидкость-пар" в смесях из двух и более компонентов. Такие исследования зачастую сопряжены с большим количеством экспериментальных работ, которые требуют дорогостоящего оборудования и значительного количевремени. Для сокращения объема ства экспериментальных исследований разработаны методы прогнозирования равновесия фаз: уравнение Шредера, ASOG, метод Вильсона, UNI-FAC, его модификации и т.д. В настоящей работе рассматриваются уравнение Шредера как уравнение расчета для идеальных систем, метод UNI-FAC и модифицированный метод UNIFAC Dortmund. Метод UNIFAC и его модификация под названием UNIFAC Dortmund разработаны достаточно давно (метод UNIFAC Dortmund впервые был представлен в 1987 году [1]) и они широко применяются при химическом и нефтехимическом проектировании, а также в научных целях. Среди работ, использующих указанные методы можно привести [2, 3], где описывается применение относительно ионных жидкостей. Помимо этого, описывается применение метода UNIFAC для расчета температуры вспышки [4] и свойств сверхкритической воды [5]. Метод UNI-FAC также применяется в работах [6–24] как для расчета равновесия "жидкость–твердое тело", так и для равновесия "жидкость–пар".

Кроме оригинального метода UNIFAC и метода UNIFAC Dortmund разработан метод UNIFAC Lei, который применяется в работах [25–27].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы является анализ данных по системам тетрахлорэтилен — *н*-алкан с числом атомов углерода от 10 до 20, в связи с этим, работа формировалась на основе уже полученных экспериментальных данных. Экспериментальные данные были получены методом дифференциального термического анализа (ДТА) и детально описаны в работах [28–36]. Основные параметры эксперимента: исследования проводили на аппарате DSC-500 в диапазоне температур от минус 70

Компонент	Группа	Количество групп
Тетрахлорэтилен	Cl-1	4
	C=C	1
н-Алкан	CH3	2
	CH2	От 8 до 18

Таблица 1. Группы атомов по методу UNIFAC

Таблица 2. Группы атомов по методу UNIFAC Dortmund

Компонент	Группа	Количество групп		
Тетрахлорэтилен	Cl(C=C)	4		
	C=C	1		
н-Алкан	CH3	2		
	CH2	От 8 до 18		

до плюс  $30^{\circ}$ С, измерительную ячейку нагревали со скоростью 4 К/мин, точность измерения температуры составляла  $\pm 0.25^{\circ}$ С. В качестве хладагента применяли сухой лед. Массы исследуемых навесок смесей составляли от 0.015 до 0.020 г. Для исследования применяли реактивы с содержанием основного вещества не менее 99%.

### ТЕОРИЯ МЕТОДА

Согласно работе [28] перед экспериментальными исследованиями проводили прогнозирование характеристик фазовых равновесий в исследуемых системах с помощью уравнения Шредера:

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{\text{nn}} H_i (T - T_{\text{nn},i})}{R T_{\text{nn},i} T},$$
(1)

где  $x_i$  — мольная доля компонента,  $\Delta_{пл}H_i$  — энтальпия плавления компонента, Дж/моль,  $T_{пл, i}$  температура плавления чистого компонента, K; R — универсальная газовая постоянная, равна 8.314 Дж/(моль K).

При расчете по уравнению Шредера раствор считали идеальным и поэтому коэффициенты активности компонентов принимали равными 1.

Данное уравнение описывает ход ликвидуса системы со стороны как первого, так и второго компонента. Пересечение кривых ликвидуса дает точку эвтектики. Для нахождения эвтектики необходимо решить систему, составленную из уравнений Шредера, относительно  $x_i$  и T:

$$\begin{cases} \ln x_{1} = \frac{\Delta_{n\pi}H_{1}(T_{e} - T_{n\pi,1})}{RT_{n\pi,1}T_{e}}, \\ \ln x_{2} = \frac{\Delta_{n\pi}H_{2}(T_{e} - T_{n\pi,2})}{RT_{n\pi,2}T_{e}}, \\ 1 = x_{1} + x_{2}, \end{cases}$$
(2)

где  $T_{\rm e}$  – температура плавления эвтектического состава, К.

Методика построения фазовой диаграммы с использованием уравнения Шредера приведена в работах [37—40]. Для расчета коэффициентов активности компонентов систем в составе эвтектики в настоящей работе использовали модифицированное уравнение Шредера с введением в него коэффициента активности:

$$\ln x_i \gamma_i = \frac{\Delta_{\Pi\Pi} H_i (T_e - T_{\Pi\Pi,i})}{R T_{\Pi\Pi,i} T_e},$$
(3)

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности компонента *i*.

Теоретически коэффициент активности компонента определяли с помощью методов UNI-FAC [41] и UNIFAC Dortmund [1]. Оба этих метода UNIFAC основываются на уравнении:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \qquad (4)$$

где  $\gamma_i^C$  — комбинаторная часть коэффициента активности,  $\gamma_i^R$  — остаточная часть коэффициента активности. Подробный расчет комбинаторной части  $\gamma_i^C$  и остаточной части  $\gamma_i^R$  коэффициента активности приведен в [39] и [1, 40–49]. Актуальные значения параметров по методу UNIFAC Dortmund доступны в [50].

Отличия одного метода от другого достаточно существенны и включают в себя разные принципы расчета параметров группового взаимодействия и разные параметры групп. Группы атомов, на которые разбивали изучаемые соединения при расчете методами UNIFAC и UNIFAC Dortmund, представлены в табл. 1 и 2.

Экспериментальные значения коэффициентов активности рассчитывали, используя данные по температурам и составам экспериментально изученных смесей. По этому методу коэффициент активности определялся на основании уравнения Шредера:

$$\ln \gamma_{i} = \frac{\Delta_{nn} H_{i} (T_{e} - T_{nn,i})}{R T_{nn,i} T_{e}} - \ln x_{i}.$$
 (5)

Система	Экспери- мент, К	Метод Шредера, К	Относительное отклонение от эксперимента, %	Метод UNIFAC, K	Относительное отклонение от эксперимента, %	Метод UNIFAC Dortmund, K	Относительное отклонение от эксперимента, %
			Четные си	істемы			
$C_2Cl_4 - H - C_{10}H_{22}$	236.15	228.34	3.31	225.82	4.38	235.08	0.45
$C_2Cl_4 - H - C_{12}H_{26}$	244.85	240.53	1.76	235.19	3.95	245.46	0.25
$C_2Cl_4 - H - C_{14}H_{30}$	247.95	246.93	0.41	242.74	2.10	249.17	0.49
$C_2Cl_4 - H - C_{16}H_{34}$	250.15	249.65	0.20	245.01	2.05	250.35	0.08
$C_2Cl_4 - H - C_{18}H_{38}$	250.65	250.35	0.12	247.53	1.24	250.55	0.04
$C_2Cl_4 - H - C_{20}H_{42}$	250.75	250.50	0.10	248.70	0.82	250.60	0.06
Среднее отклонен	ие по всем с	истемам	0.98		2.42		0.23
			Нечетные с	истемы	I	1	1
$C_2Cl_4 - H - C_{11}H_{24}$	231.91	228.26	1.57	225.06	2.95	236.05	1.79
$C_2Cl_4 - H - C_{13}H_{28}$	243.55	239.41	1.70	234.40	3.76	244.77	0.50
$C_2Cl_4 - H - C_{15}H_{32}$	247.75	245.54	0.89	239.19	3.46	248.44	0.28
$C_2Cl_4 - H - C_{17}H_{36}$	249.82	248.64	0.47	243.12	2.68	249.92	0.04
$C_2Cl_4 - H - C_{19}H_{40}$	250.65	249.75	0.36	245.83	1.92	250.40	0.10
Среднее отклонен	ие по всем с	истемам	1.00		2.95		0.54

Таблица 3. Температуры эвтектик

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных результатов, были составлены табл. 3–6, в которых приведены значения коэффициентов активности, а также характеристики эвтектик для каждой системы.

Как видно из табл. 3, наименьшая средняя ошибка при прогнозировании температуры эвтектики наблюдается для модифицированного метода UNIFAC Dortmund. Оригинальный метод UNIFAC показывает среднее отклонение больше, чем уравнение Шредера, данные по которому получены исходя из предположения идеальной природы смесей. Среднее относительное отклонение для нечетных систем больше, чем для четных, что может быть объяснено наличием полиморфного перехода у н-алканов с нечетным числом атомов углерода. В данных системах полиморфный переход выше температуры эвтектики (к примеру, для *н*-тридекана температура полиморфного перехода 255 К [51], а эвтектика в системе с тетрахлорэтиленом имеет температуру 243.55 К), но приведенные методы не учитывают влияние полиморфизма.

Согласно табл. 4, среднее относительное отклонение мольной доли тетрахлорэтилена меньше всего по методу Шредера, тогда как оригинальный метод UNIFAC показал наибольшее как максимальное, так и среднее отклонение. В нечетных системах отклонение мольной доли тетрахлорэтена от эксперимента также, как и с температурой эвтектики, возрастает. Исключением является модифицированной метод UNIFAC, где наоборот отклонение снижается.

Как видно из табл. 5 и 6, коэффициент активности тетрахлорэтилена с увеличением числа атомов углерода у *н*-алкана стремится к 1, т. е. к состоянию для идеальных систем. В свою очередь коэффициент активности *н*-алкана напротив увеличивается с возрастанием числа атомов углерода в молекуле *н*-алкана и достигает 3.5659 в методе UNIFAC Dortmund для системы тетрахлорэтилен – h-C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>. В целом для метода UNIFAC Dortmund характерны более высокие коэффициенты активности для *н*-алкана, что приводит к уменьшению величины ошибки при прогнозировании температуры плавления эвтектики (табл. 3).

По рис. 1–4, особенно по рис. 2 и 4, заметно, что коэффициенты активности, рассчитанные каждым методом, значительно отличаются друг от друга. Это может быть объяснено разным математическим аппаратом каждого метода, так как методы UNIFAC и UNIFAC Dortmund по-разно-
Система	Экспери- мент, мол. доля	Метод Шредера, мол. доля	Относительное отклонение от эксперимента, %	Метод UNIFAC, мол. доля	Относительное отклонение от эксперимента, %	Метод UNIFAC Dortmund, мол. доля	Относительное отклонение от эксперимента, %
			Четные си	істемы			
$C_2Cl_4 - H - C_{10}H_{22}$	0.55	0.61	11.48	0.78	42.54	0.74	35.23
$C_2Cl_4 - H - C_{12}H_{26}$	0.79	0.80	0.98	0.87	9.82	0.90	13.61
$C_2Cl_4 - H - C_{14}H_{30}$	0.92	0.92	0.45	0.93	1.54	0.97	5.91
$C_2Cl_4 - H - C_{16}H_{34}$	0.98	0.98	0.51	0.95	2.56	0.99	1.74
$C_2Cl_4 - H - C_{18}H_{38}$	0.99	0.99	0.32	0.97	2.10	1.00	0.73
$C_2Cl_4 - H - C_{20}H_{42}$	0.99	1.00	0.40	0.98	1.31	1.00	0.60
Среднее отклонение по всем системам		истемам	2.36		9.98		9.64
			Нечетные с	истемы		1	1
$C_2Cl_4 - H - C_{11}H_{24}$	0.56	0.60	6.57	0.79	40.32	0.76	34.99
$C_2Cl_4 - H - C_{13}H_{28}$	0.87	0.78	10.03	0.87	0.35	0.90	3.81
$C_2Cl_4 - H - C_{15}H_{32}$	0.95	0.90	4.86	0.91	3.81	0.96	1.48
$C_2Cl_4 - H - C_{17}H_{36}$	0.97	0.96	1.52	0.94	3.57	0.99	1.15
$C_2Cl_4 - H - C_{19}H_{40}$	0.99	0.98	0.71	0.96	2.93	1.00	0.61
Среднее отклонение по всем системам		4.74		10.19		8.41	

Таблица 4. Мольная доля тетрахлорэтилена в эвтектике

Таблица 5. Коэффициент активности тетрахлорэтилена в эвтектике \_\_\_\_

на в эвтектике			тектике					
Система	Экспери- мент	Метод UNIFAC	Метод UNIFAC Dortmund	Система	Экспери- мент	Метод UNIFAC	Метод UNIFAC Dortmund	
	Четные сис	темы			Четные сис	темы		
$C_2Cl_4 - H - C_{10}H_{22}$	1.3396	0.7205	0.9603	$C_2Cl_4 - H - C_{10}H_{22}$	1.4241	1.5138	2.3405	
$C_2Cl_4 - H - C_{12}H_{26}$	1.1198	0.8242	0.9850	$C_2Cl_4 - H - C_{12}H_{26}$	1.3321	0.9780	2.9228	
$C_2Cl_4 - H - C_{14}H_{30}$	1.0300	0.9118	0.9977	$C_2Cl_4 - H - C_{14}H_{30}$	1.0400	0.4340	3.2845	
$C_2Cl_4 - H - C_{16}H_{34}$	1.0153	0.9370	0.9998	$C_2Cl_4 - H - C_{16}H_{34}$	1.0650	0.2491	3.4365	
$C_2Cl_4 - H - C_{18}H_{38}$	1.0100	0.9673	1.0000	$C_2Cl_4 - H - C_{18}H_{38}$	0.7700	0.0969	3.5172	
$C_2Cl_4 - H - C_{20}H_{42}$	1.0100	0.9808	1.0000	$C_2Cl_4 - H - C_{20}H_{42}$	0.5300	0.0419	3.5659	
]	Нечетные си	істемы	Į	Нечетные системы				
$C_2Cl_4 - H - C_{11}H_{24}$	1.1800	0.7123	0.9624	$C_2Cl_4 - H - C_{11}H_{24}$	1.1000	1.5664	2.4246	
$C_2Cl_4 - H - C_{13}H_{28}$	0.9953	0.8094	0.9839	$C_2Cl_4 - H - C_{13}H_{28}$	2.1098	1.0402	2.9790	
$C_2Cl_4 - H - C_{15}H_{32}$	1.0000	0.8623	0.9958	$C_2Cl_4 - H - C_{15}H_{32}$	2.3300	0.6609	3.2833	
$C_2Cl_4 - H - C_{17}H_{36}$	1.0088	0.9096	0.9993	$C_2Cl_4 - H - C_{17}H_{36}$	1.9878	0.3380	3.4468	
$C_2Cl_4 - H - C_{19}H_{40}$	1.0100	0.9433	0.9999	$C_2Cl_4 - H - C_{19}H_{40}$	1.8100	0.1510	3.5307	

Таблица 6. Коэффициент активности н-алкана в эв-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021



**Рис. 1.** Коэффициент активности тетрахлорэтилена в эвтектике в четных системах: 1 - по данным эксперимента, 2 - по методу UNIFAC, 3 - по методу UNIFAC Dortmund.



**Рис 3.** Коэффициент активности тетрахлорэтилена в эвтектике в нечетных системах: *1* – по данным эксперимента, *2* – по методу UNIFAC, *3* – по методу UNIFAC Dortmund.

му оценивают вклады каждой конкретной группы, о чем сообщается в [1].

#### выводы

1. Для двойных систем, состоящих из тетрахлорэтилена, наименьшее среднее отклонение температуры плавления эвтектик показывает метод UNIFAC Dortmund: 0.23% для систем с *н*-алканом с четным числом атомов углерода и 0.54% для систем с *н*-алканов с нечетным числом атомов углерода. Оригинальный метод UNIFAC напротив показывает наибольшее среднее отклонение 2.42% и 2.95% соответственно.

2. Наименьшее отклонение по составу эвтектики показывает уравнение Шредера 2.36% и



**Рис. 2.** Коэффициент активности *н*-алкана в эвтектике в четных системах: *1* – по данным эксперимента, *2* – по методу UNIFAC, *3* – по методу UNIFAC Dortmund.



**Рис. 4.** Коэффициент активности *н*-алкана в эвтектике в нечетных системах: *1* – по данным эксперимента, *2* – по методу UNIFAC, *3* – по методу UNIFAC Dortmund.

4.74% для четных и нечетных систем соответственно, в то время как методы UNIFAC и UNI-FAC Dortmund имеют значительно большие средние отклонения.

3. Среднее относительное отклонение по всем изученным методам меньше для четных систем по сравнению с нечетными. Вероятно, это связано с наличием полиморфизма у *н*-алканов с нечетным числом атомов углерода.

Авторы выражают благодарность С.И. Яковлевой за помощь в подготовке и оформлении статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Weidlich U., Gmehling J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. № 26. P. 1372.

- Paduszyński K., Domańska U. // Fluid Phase Equilibria. 2013. V. 353. P. 115. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.06.025
- Nebig S., Gmehling J. // Fluid Phase Equilibria. 2010.
   V. 294. Issues 1–2. P. 206. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.010
- Débora Costa do Nascimento, Natália Daniele Dorighello Carareto, Antonio Marinho Barbosa Neto, et al. // Fuel. 2020. V. 281. P. 118717. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118717
- Fornari T., Stateva R.P., Señorans F.J. et al. // J. of Supercritical Fluids. 2008. V. 46. Issue 3. P. 245. https://doi.org/. 2007.11.017. https://doi.org/10.1016/j.supflu
- Bahadur I., Pal A., Gmehling J. et al. // J. of Chemical Thermodynamics. 2015. V. 90. P. 92. https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.06.023
- Nebig S., Liebert V., Gmehling J. // Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 277. Issue 1. P. 61. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.11.013
- Nebig S., Bölts R., Gmehling J. // Ibid. 2007. V. 258. Iss. 2. P. 168. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.06.001
- Klauck M., Silbermann R., Metasch R. et al. // Ibid. 2012. V. 314. P. 169. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.09.010
- González J.A., García de la Fuente I., Cobos J.C. // Ibid. 1999. V. 154. Issue 1. P. 11. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00421-X
- González J.A., Garciéde la Fuentá I., Cobos J.C. // Ibid. 2000. V. 168. Issue 1. P. 31. https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00326-X
- María Dolores Robustillo M.D., Castello Branco Almeida Bessa L., Pedro de Alcântara Pessôa Filho // Ibid. 2021. V. 530. P. 112874. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112874
- Rabhi F, Pietro T.D., Mutelet F, Sifaoui H. // J. of Molecular Liquids. 2021. V. 325. P. 115231.
- 14. Zini L.P., Staudt P.B., Rafael de P. Soares. // Fluid Phase Equilibria. 2021. P. 112942.
- Xin K., Roghair I., Gallucci F., Martin van Sint Annaland. // J. of Molecular Liquids. V. 325. 2021. P. 115227. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115227
- Zhang X., Li M., Hu Y., Liu Z., Mo S. // Chinese J. of Chemical Engineering. 2020. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.11.019
- Bazooyar B., Shaahmadi F., Anbaz M.A., Jomekian A. // J.of Molecular Liquids. V. 322. 2021. P. 114972. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114972
- 18. *Balchandani S., Singh R.* // Ibid. 2020. P. 114713. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114713
- Farouk T.I., Won S.H., Dryer F.L. // Proceedings of the Combustion Institute. 2020. https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.200.
- Silveira C.L., Galvão A.C., Robazza W.S., Feyh J.V.T. // Fluid Phase Equilibria. 2021. p. 112970. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.112970
- 21. Robustillo M.D., Larissa Castello Branco Almeida Bessa, Pedro de Alcântara Pessôa Filho. // Fluid Phase Equilib-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10

ria. V. 530. 2021. P. 112874. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112874

- Assis G.P., Rafael Henrique Lazzari Garcia, Derenzo S., Bernardo A. // J. of Molecular Liquids. V. 323. 2021. P. 114617. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114617
- Sikorski P., Huerga A.C., González J.A., Królikowski M., Hofman T. // Ibid. V. 318. 2020. P. 114265. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114265
- Zhang T., Li A., Xu X. et al. // J. of Chemical Thermodynamics. V. 152. 2021. P. 106284. https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106284
- Wang Z., Liu S., Jiang Y. et al. // Green Energy & Environment. 2020. https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.021
- 26. Liu S., Wang Z., Zhu R. et al. // Ibid. 2020. https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.022
- Jiang Y., Wang Z., Lei Z., Yu G. // Chemical Engineering Science. V. 230. 2021. P. 116186. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116186
- 28. *Дорохина Е.В.* Фазовые равновесия в системах тетрахлорэтен *н*-алканы: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов. 2012. 135 с.
- 29. *Garkushin I.K., Dvoryanova E.M., Aphanasieva O.U. //* Abstarcts of the XVII International conference of chemical thermodynamica in Russia: in 2 volumes. 2009. V. 1. P. 337.
- Дорохина Е.В., Колядо А.В., Мощенский Ю.В. // Химия: сборник науч. трудов. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. С. 40.
- 31. Дорохина Е.В., Колядо А.В., Гаркушин И.К. // Журн. "Бутлеровские сообщения". 2011. Т. 25. № 8. С. 51.
- Дорохина Е.В., Колядо А.В. // IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: тез. докл. Пермь, 2010. С. 95.
- Дорохина Е.В., Колядо А.В., Гаркушин И.К. // Химия: сборник науч. трудов. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. С. 47.
- 34. Дорохина Е.В., Колядо А.В., Гаркушин И.К. // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. ХХ Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 90-летию Урал. гос. ун-та им А.М. Горького, Екатеринбург, 20–24 апр. 2010 г. Екатеринбург: Из-во Урал. ун-та, 2010. С. 319.
- Дорохина Е.В., Колядо А.В., Гаркушин И.К. // Изв. Саратовского ун-та. Серия Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11. Вып. 1. С. 31.
- 36. Дорохина Е.В., Колядо А.В., Гаркушин И.К. и др. // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. Вып. 3. С. 30.
- 37. Гаркушин И.К., Дорохина Е.В., Колядо А.В. // Журн."Бутлеровские сообщения". 2009. Т. 16. № 3. С. 41.
- Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В. Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 191.
- Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. Ленинград : Химия, 1989. стр. 344.

2021

- 40. *Gmehling J., Li J., Schiller M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. № 32. P. 178.
- 41. *Gmehling J., Lohmann J., Jakob A., Li J., Joh R.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. № 37. P. 4876.
- 42. *Gmehling J., Wittig R., Lohmann J., Joh R.* // Ibid. 2002. № 41. P. 1678.
- 43. Wittig R., Lohmann J., Joh R., Horstmann, Gmehling J. // Ibid. 2001. № 40. P. 5831.
- 44. Lohmann J., Joh R., Gmehling J. // Ibid. 2001. № 40. P. 957.
- 45. *Lohmann J., Gmehling J.* // J. Chem. Eng. Jpn. 2001. № 34. P. 43.

- 46. *Wittig R., Lohmann J., Gmehling J.* // AIChE Journal. 2003. V. 49. № 2. P. 530.
- 47. Jakob A., Grensemann H., Lohmann J., Gmehling J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. № 45. P. 7924.
- 48. *Hector T., Gmehling J.* // Fluid Phase Equilib. 2014. № 371. P. 82.
- 49. *Constantinescu D., Gmehling J.* // J. Chem. Eng. Data. 2016. № 61 (8). P. 2738.
- 50. http://unifac.ddbst.de/modified-unifac.html. Дата обращения 11.01.2021.
- Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 1. https://doi.org/10.1063/1.555985

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 10, с. 1481–1489

## \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА \_\_ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

# ВЛИЯНИЕ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ НА КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ УПОРЯДОЧЕНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ А<sub>0.5</sub>В<sub>0.5</sub> В ОБЪЕМНОЙ ФАЗЕ И ОГРАНИЧЕННЫХ КУБИЧЕСКИХ ДОМЕНАХ

© 2021 г. Е. С. Зайцева<sup>*a*</sup>, Ю. К. Товбин<sup>*a*,\*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

\**e-mail: tovbinyk@mail.ru* Поступила в редакцию 15.09.2020 г. После доработки 15.09.2020 г. Принята к публикации 15.10.2020 г.

Разработан подход для описания упорядочения компонентов в регулярной структуре бинарной системы А<sub>0.5</sub>В<sub>0.5</sub> в рамках модели решеточного газа при совместном использовании фрагментного метода (ФМ) и квазихимического приближения (КХП). ФМ дает точный расчет статсумм конфигурационных вкладов компонентов на малом фрагменте, включающий непрямые корреляции. Вклады КХП отражают прямые корреляции между взаимодействующими частицами. Влияние компонентов, описываемых в КХП, на состояние занятости узлов фрагмента учитывается через локальные внешние поля, которые рассматриваются в качестве калибровочной функции, обеспечивающей повышение точности расчета термодинамических функций с учетом непрямых корреляций во всей области плотностей и температур. Исследовано влияние непрямых корреляций на зависимости упорядочения от температуры и на значение критической температуры упорядочения, а также на ее зависимость от размера доменов кубической формы. Граница домена задается внешним полем, которое меняет характер распределения компонентов системы приповерхностной области по сравнению с их распределением в объеме фазы, что делает общую систему неоднородной. Впервые рассчитана зависимость понижения критической температуры упорядочения при уменьшении стороны домена с учетом непрямых корреляций. Обсуждается роль стенок доменов в родственных ситуациях, включая сегнетоэлектрики, и перспективы использования нового метода.

*Ключевые слова*: молекулярно-статистическая теория, модель решеточного газа, бинарные системы, непрямые корреляции, малые системы, размерный фактор, критическая температура упорядочения

DOI: 10.31857/S0044453721100320

Влияние ограниченности объема системы на условия реализации фазовых переходов привлекает постоянное внимание, но особенно в последнее время в связи с переходом экспериментальных методик на наноразмерный диапазон измерений. По мере уменьшения размеров системы начинают проявляться дискретные свойства молекул и уравнения классической термодинамики нарушаются [1–12]. Это положение известно с работы Гиббса по статистической механике [1], но влияние ограниченности объема системы на ее фазовое состояние изучалось преимущественно в "малых системах", окруженных макроскопической средой. В малых системах поверхность составляет заметную часть полной свободной энергии тела: вклады от внутренней части и от поверхности становятся соизмеримыми. Традиционно к ним относятся жидкие капли в пересыщенном паре и пузырьки в жидких фазах, микрокристаллы, мицеллы, коллоидные частицы, полимерные

частицы в жидких фазах, включения в твердофазных системах и так далее. Эти системы относятся к фазовым переходам первого рода. В работе [13] впервые была рассмотрена система с фазовым переходом втором рода — процесс упорядочения в бинарных сплавах  $A_{0.5}B_{0.5}$ . При использовании квазихимического приближения (КХП) учета межчастичного взаимодействия, отражающего прямые корреляции между компонентами системы в рамках модели решеточного газа (МРГ) [14], было получено, что с уменьшением линейного размера кубического домена  $L_d$  критическая температура  $T_{cr}(L_d)$  упорядочения уменьшается.

### ОСНОВЫ РАСЧЕТА

Для анализа влияния на результат [13] использования КХП необходимо оценить роль непрямых корреляций. Эту цель обеспечивает совместное использование фрагментного метода (ФМ) [15, 16] и КХП. ФМ [9, 17] представляет собой точный расчет статсумм конфигурационных вкладов компонентов на малом фрагменте, включающий непрямые корреляции. В отсутствие вклада КХП на малых фрагментах нельзя исследовать фазовые переходы. Влияние вкладов КХП на состояние занятости узлов фрагмента в качестве внешних полей позволяет выявить в общей системе (фрагмент + узлы, описываемые в КХП) взаимное изменение состояний занятости разных узлов и вызвать фазовые переходы. Для анализа фазовых переходов первого рода новый метод ФМ + КХП был рассмотрен в работе [16]. В данной работе тот подход расширяется на фазовые переходы второго рода, связанного с упорядочением компонентов бинарной системы А<sub>05</sub>В<sub>05</sub>. Важной особенностью комбинированного использования ФМ+КХП является возможность рассматривать вклады КХП в качестве калибровочной функции [9, 18-20], обеспечивающей повышение точности расчета термодинамических функций с учетом непрямых корреляций во всей области плотностей и температур. В этом варианте узел КХП является виртуальным, и он в одинаковой степени относится к любому узлу фрагмента [15].

Как и в работе [13], ограничимся простейшим случаем и рассмотрим монодисперсную систему ограниченных по объему элементарных объемов, внутри которых находятся компоненты бинарной смеси А + В в пропорции 1 : 1. Также для простоты примем, что удельные объемы компонентов соизмеримы и их различием можно пренебречь. Наконец, ограничимся рассмотрением средних величин термодинамических функций, чтобы можно было опустить влияние размерных флуктуаций [10]. Пусть упорядоченная система образуется из двух взаимопроникающих подрешеток в простой кубической решетке (z = 6) и объемноцентрированной кубической решетке (z = 8) типа β-латуни [21–23]. Первую подрешетку, узлы которой заняты, обозначим через α, вторую подрешетку, узлы которой преимущественно свободны, обозначим через γ. Каждый узел α-подрешетки окружен узлами у-подрешетки, и наоборот. Это позволяет задать упорядоченное состояние частиц с помощью введенных в [14] функций распределений узлов разного типа:  $f_{\alpha} = = f_{\gamma} = 1/2$ , и  $z_{\alpha\gamma} = z_{\gamma\alpha} = z$ , где z - число ближайших узлов к данному узлу решеточной структуры.

Считаем, что латеральное взаимодействие компонентов смеси описывается параметром парного потенциала  $\varepsilon_{ij}$ , где *i* = A или B. Статистическое распределение компонентов данной модели описывается параметром взаимообмена  $\omega = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}$  и оно полностью эквивалентно классической версии МРГ, когда *i* = A или V (вакансии) [21–24]. Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю, поэтому  $\omega = \varepsilon_{AA} \equiv \varepsilon$ . Ниже используем символ  $\varepsilon$ .

Для описания локальных распределений молекул используем дискретную версию МРГ [14, 21]. Концентрацию компонента і характеризуют величиной  $\theta_i = N_i / M$ . Связь общепринятой  $n_i$ (число частиц в единице объема) и решеточной концентрации частиц сорта *i* запишется как  $\theta_i =$  $= n_i v_0$ . Локальную плотность частиц *i* в узле с номером *g* будем обозначать  $\theta_g^i$ . Локальные плотности нормированы:  $\sum_{i=1}^{s} \theta_{g}^{i} = 1$ . Средняя концентрация компонента *i* системы  $\theta_{i}$  определяется через локальные концентрации как  $\theta_i = \sum_{q=1}^{t} f_q \theta_q^i$ , где  $f_q = M_q/M$  – доля узлов типа q;  $\theta_q^i = N_q^i/M_q$  – парциальные локальные заполнения, N<sub>a</sub><sup>i</sup> – число молекул сорта і на узлах типа q. Число свободных узлов типа q обозначим через  $N_q^V = M_q - \sum_{i=1}^{s-1} N_q^i$ . Полное число узлов системы M, состоящей из участков размера  $M_q$ ,  $1 \le q \le t$ , t – число типов узлов;  $M = \sum_{q=1}^{t} M_q$ , или  $\sum_{q=1}^{t} f_q = 1$ .

Неоднородность узлов возникает из-за влияния потенциала границ в ограниченных областях доменов. Усредненный Л-Д-потенциал (12-6) стенки дает потенциал (9-3) [9], который действует на r, число монослоев. Для кубической решетки поле стенки спалает от первого монослоя до пятого как 1: 0.21: 0.06: 0.03: 0.01 [13]. Одновременно в узлах куба на узел может действовать  $n_s$  число полей стенок,  $0 \le n_s \le 3$ , их потенциалы действуют аддитивно. Противоположные стенки куба имеют одну и ту же величину потенциала, и домен обладает центральной симметрией относительно центра куба, что позволяет сократить число типов узлов и понизить размерность задачи. Потенциал ограничивающей стенки ( $Q_w > 0$  или < 0), отражающий ее химическую и структурную неоднородность, как и характерный размер системы, играет важную роль в распределении молекул.

Комбинированный  $\Phi M$  + КХП метод. Суть комбинации  $\Phi M$  + КХП [15, 17] заключается в совместном использовании положительных свойств каждого из методов: наличие фрагмента повышает учет корреляций по сравнению с парой узлов в КХП, а наличие КХП позволяет сместить распределения плотностей на фрагменте, чтобы отразить появление фаз. Соседние узлы, локальная плотность которых рассчитывается в КХП, создают внешнее поле для узлов фрагмента, и это меняет их состояния занятости. В качестве способа зацепления между заполнениями узлов фрагмента и узлов КХП с целью их самосогласования было предложено использовать условные вероятно-

сти парных функций  $t_{fg}^{ij}$ , где i, j = A, V, узел f принадлежит фрагменту, а узел g принадлежит КХП окружению (по аналитической формуле КХП) [17]. Расчет идет через введение внешних полей (от узлов КХП), действующих на узел фрагмента помимо влияния соседних узлов фрагмента. На самом фрагменте реализуется полный перебор всех конфигураций частиц k, и найденное среднее значение заселенности узла фрагмента g обеспечивает зацепление. В методе ФМ + КХП ключевым является вопрос о способе согласования химпотенциала при заполнении узлов фрагмента и их окружения.

Каждый узел фрагмента  $f, 1 \le f \le N_{fr}, N_{fr}$  – число узлов во фрагменте, может быть свободен или занят частицей. Состояние заполнений всех узлов f фрагмента рассматривается как одна квазичастица, имеющая конфигурацию k (символ kозначает номер конфигурации фрагмента). Это состояние задается функцией  $\sigma(k, f)$ , равной нулю или единице, если узел f в данной конфигурации k свободен или занят соответственно, где  $1 \le f \le N_{fr}$  [17]. Всего имеется  $B = 2^{N_{fr}}, 1 \le k \le B$ , разных конфигураций фрагмента. Вклад от парных взаимодействий в энергию фрагмента k-й конфигурации в методе ФМ+КХП записывается как

$$E_{k}(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \varepsilon \sigma(k, f) \sigma(k, h),$$
(1)

где *h* – узлы фрагмента, окружающие узел *f* фрагмента.

Вклад от парных взаимодействий входит в выражение на полную энергию *k*-й конфигурации фрагмента как:

$$E_{k} = -\sum_{f=1}^{N_{fr}} (Q_{f} + z_{fg} \varepsilon t_{fg}) \sigma(k, f) - E_{k}(\text{lat}) - \beta^{-1} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \ln(a_{f}^{0} P),$$
(2)

где  $Q_f$  – энергия связи частицы с решеткой в узле f,  $\ln(a_f^0 P)$  – химпотенциал системы, P – давление в термостате, одночастичный вклад  $a_f^0$  в энергию системы, имеющий размерность обратную от давления;  $\beta = 1/(R_B T)$ ,  $R_B$  – газовая постоянная, T – температура.

Средние по конфигурациям определяют локальные плотности  $\theta_f$  и плотность фрагмента  $\theta_{fr}$ по формулам ФМ через статсумму Z[15], которая теперь зависит от присутствия частиц в распределенном узле КХП через функцию  $E_k$  (2):

$$\theta_{fr} = \sum_{k=1}^{B} n_k \theta_k / N_{fr},$$
  

$$\theta_f = \sum_{k=1}^{B} \sigma(k, f) \theta_k / N_{fr},$$
  

$$\theta_k = \exp\{-\beta E_k\} / Z,$$
  

$$Z = \sum_{k=1}^{B} \exp\{-\beta E_k\},$$
  
(3)

где  $n_k$  — число занятых узлов на фрагменте k-й конфигурации.

Средние (3) подразумевают полное усреднение по всем конфигурациям  $1 \le k \le B$  при наличии КХП частицы в узле *g*. Средняя плотность системы, состоящей из  $N_{fr}$  узлов фрагмента и  $N_{QCA}$  узлов КХП (всего в системе  $N_{sys} = N_{fr} + N_{QCA}$  узлов), выражается по формуле обычных неоднородных систем в виде  $\theta_{sys} = \sum_{f=1}^{N_{fr}} \theta_f / N_{sys} + \sum_{g=1}^{N_{QCA}} \theta_g / N_{sys}$ . В отсутствии узла КХП это выражение переходит в  $\theta_{sys} = \theta_{fr}$  [15].

Использование  $\Phi$ М+КХП приводит к появлению разных локальных плотностей в области фрагмента и на окружающих узлах, описываемых КХП, и к появлению расслаивания во всей системе [15, 16]. Для повышения точности их описания было предложено использовать [15] наличие КХП влияния на состояние фрагмента в качестве калибровочной функции [9, 18–20], которая отражает характеристики точного решения задачи и позволяет получить значения  $T_{\rm cr}$ , меняя параметры КХП узла.

В этом случае считается, что каждый узел фрагмента f имеет виртуальную связь КХП с узлом g. Для фрагмента с  $N_{fr}$  узлами каждый узел fимеет дополнительный вклад в его энергию: к одночастичному вкладу в энергию узла  $Q_f$  добавляется величина, равная  $\varepsilon z_{fg} t_{fg}$ , где энергетический параметр имеет свое обычное значение, а число "соседей"  $z_{fg}$  можно определить в виде  $z_{fg} = K/N_{fr}$ , где К – некоторый числовой параметр. Если параметр Кимеет смысл числа соседей КХП узла, то K = z и  $z_{fg} = z/N_{fr}$ . В общем случае числа K можно ассоциировать с эффективным числом соседей отличным от рассматриваемой решетки. Очевидно, если K = 2, то мы имеем аналог одномерной системы, в которой отсутствуют фазовые переходы. При K = 0 вклад узлов КХП отсутствует, и мы получаем переход к выражениям ФМ.

Соответственно, средняя плотность системы в данном варианте запишется как

$$\theta_{\rm sys} = \theta_{fr} N_{fr} / N_{\rm sys} + \theta_{\rm sur} N_{QCA} / N_{\rm sys}.$$

Объемная фаза. Состояние объемной фазы (или неограниченной системы) моделируется состоянием одного фрагмента, у которого все соседи являются точно такими же однородными по своим свойствам (граничные вклады опущены). В объеме трехмерной системы любой фрагмент окружен аналогичными *z* фрагментами. Для описания объема можно использовать две версии расчета: считать, что узлы фрагмента непосредственно замкнуты сами на себя циклическими условиями [16, 17], либо замкнуть через промежуточные КХП связи. В данной работе из-за специфики задачи о размерных характеристиках системы используется вторая версия, чтобы иметь единообразное описание С переходом на ограниченную систему: узлы на противоположных краях фрагмента зацеплены между собой КХП-связями, описываемыми парными функциями  $t_{fl}$ . В этом случае в выражение (1) добавляется второе слагаемое от промежуточных КХП связей:

$$E_{k}(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \varepsilon \sigma(k, f) \sigma(k, h) + \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \sum_{l} \varepsilon t_{fl},$$
(4)

где l — узлы на противоположных краях фрагмента к узлу f. Из суммы по h такие соседние узлы исключаются, т.е. в сумму по h входят только узлы по внутренним связям фрагмента.

Внутренняя неоднородность заполнений узлов системы связана с упорядочением компонентов. Чтобы учесть эту особенность узел КХП g разделяется на две части (виртуальные узлы)  $g(\alpha)$  $u g(\gamma)$ , так, что узлы подрешетки  $\alpha$  фрагмента были связаны с узлом  $g(\gamma)$  и, наоборот, узлы подрешетки  $\gamma$  фрагмента были связаны с узлом  $g(\alpha)$ . При этом число связей виртуального узла КХП с соответствующими узлами фрагмента равно K/2, тогда с одним узлом фрагмента число связей будет  $z_{gf} = z_{fg} = K/N_{fr}$ . Условно значение *К* принимается равным числу междоузлий в окружении узла в примитивной кубической решетке K = 8. Кроме этого, необходимо введение связей  $z_{gg}$  между этими виртуальными узлами, так как при  $z_{gg} = 0$  peaлизуется нефизическое значение  $T_{\rm cr}$  упорядочения при температуре много ниже точного значения критической температуры [25] ( $\beta \epsilon$ )<sub>c</sub><sup>-1</sup> = 1.129 (для КХП величина ( $\beta \epsilon$ )<sub>c</sub><sup>-1</sup> = 1.235 [14, 23, 26]). Каждая половинка узла КХП, замкнутая на соответствующей подрешетке своего фрагмента, представляет собственный тип узла, а потому обладает своей собственной локальной плотностью  $\theta_{g(\sigma)}, \sigma = \alpha, \gamma$ , связанной с общим в системе химпотенциалом как:

$$a_0 P = \frac{\theta_{g(\alpha)}}{1 - \theta_{g(\alpha)}} (1 + t_{g(\alpha)g(\gamma)} x)^{z_{gg}} \prod_{f=1}^{N_{fr}} (1 + t_{g(\alpha)f(\gamma)} x)^{z_{gf}}, (5a)$$

$$a_0 P = \frac{\theta_{g(\gamma)}}{1 - \theta_{g(\gamma)}} \left(1 + t_{g(\gamma)g(\alpha)} x\right)^{z_{gg}} \prod_{f=1}^{N_{fr}} \left(1 + t_{g(\gamma)f(\alpha)} x\right)^{z_{gf}}, (56)$$

где выражения (5а) и (5б) приведены для локальной плотности в половинке узла КХП g подрешеток  $\alpha$  и  $\gamma$  соответственно. В итоге, значения K и  $z_{gg}$  являются параметрами калибровочной функции.

Точному значению  $T_{cr}$  [25] (при K = 8) соответствует  $z_{gg} = 3$ , которое было использовано в расчетах. Обсуждаемые ниже размерные зависимости  $T_{cr}(L_d)$  нормировались на объемные значения  $T_{cr}$ для объемной фазы в ФМ + КХП и КХП.

Ограниченная система. Весь объем домена разбивается на число фрагментов  $M_{fr} = M_x^3$ , где  $M_x$  – число фрагментов вдоль стороны куба системы. В данной работе объем системы разбит на фрагменты  $2 \times 2 \times 2$  (т.е.  $N_x = 2$ ). Всего в системе узлов фрагментов  $M_{sys} = M_{fr}N_{fr}$ . Наличие границы влияет на ближайшие фрагменты, меняя внутри них распределение заполнения узлов. Каждый последующий фрагмент влияет на состояние следующего фрагмента и т.д. Любой фрагмент имеет свой собственный виртуальный узел КХП, поэтому в системе  $N_{QCA} = M_{fr}$  число узлов КХП, а всего в системе  $N_{sys} = M_{sys} + N_{QCA} = M_{fr}(N_{fr} + 1).$ 

Узлы на границе соседних фрагментов f и l зацеплены между собой КХП-связями, описываемыми парными функциями  $t_{fl}$ . Тогда в выражении (1) для вклада от парных взаимодействий в энергию k-й конфигурации фрагмента добавляется второе слагаемое:

$$E_{k}(\text{lat}) = \frac{1}{2} \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sum_{h=1}^{N_{fr}} \varepsilon \sigma(k, f) \sigma(k, h) + \sum_{f=1}^{N_{fr}} \sigma(k, f) \sum_{l} z_{fl} \varepsilon t_{fl},$$
(6)

где l — соседние к узлу f узлы из соседних фрагментов, образующие с ним  $z_{fl}$  число пар.

Пусть потенциал поля стенки действует на узлы фрагментов в пределе  $r_s$  числа монослоев. Внутри одного фрагмента узлы полностью распределенные, т.е. мы различаем между собой все узлы одного фрагмента. Таким образом, узлы системы разбиваются по типу в зависимости от того, 1) к какой подрешетке они относятся; 2) являются ли они узлом фрагмента или узлом КХП, 3) лежат ли в пределах действия потенциала стенки  $r_s$  и, если да, насколько близко они лежат к стенке и к какому количеству стенок, т.е. узлы разбиваются по типам при разных потенциалах  $Q_f$ .

В приложении дан пример разбиения множества узлов рассмотренной неоднородной ограниченной системы по их типам. Этому разбиению соответствуют следующие доли от общего числа узлов всех фрагментов со стороной  $N_x = 2$  (обоб-

щающие выражения работы [13]). Доля узлов в вершинах куба, где на них действует поле сразу от трех стенок:  $f_v = 8(r_s)^3/(L_d)^3$ . В вершинах имеется  $(r_s)^3$  число типов узлов  $\alpha$ - и  $\gamma$ -решетки. Доля узлов отдельного типа в вершинах  $f_q = 4/(L_d)^3$ . Доля узлов в ребрах куба, где на них действует поле от двух стенок:  $f_e = 4(r_s)^2 (L_d - 2r_s)/(L_d)^3$ . В ребрах имеется  $(r_s)^2$  число типов узлов  $\alpha$ -решетки и столько же типов узлов ү-решетки. Доля узлов отдельного типа в ребрах  $f_q = 2(L_d - 2r_s)/(L_d)^3$ . Доля узлов на гранях куба, где на них действует поле от одной стенки:  $f_e = 2r_s(L_d - 2r_s)^2/(L_d)^3$ . Здесь также доля узлов отдельного типа на гранях  $f_a = (L_d - L_d)$  $(-2r_s)^2/2(L_d)^3$ . Наконец, доля узлов внутри куба, где на них не действует поле стенок:  $f_e = (L_d - L_d)$  $(-2r_s)^3/(L_d)^3$ . Как и в объеме здесь имеется два типа узлов на решетках  $\alpha$  и  $\gamma$ . Доля узлов в центре куба  $f_q = (L_d - 2r_s)^3/8(L_d)^3$ .

Таким образом, доля узлов фрагментов в домене заданного типа q, которому соответствует определенное число  $n_s$ , равна:

$$f_q(n_s) = \frac{(2)^{n_s} (L_d - 2r_s)^{3-n_s}}{2^{3-n_s} L_d^3},$$

где двойка в степени  $(3 - n_s)$  в знаменателе связана с тем, что узлы одного фрагмента имеют каждый свой тип, даже если речь идет об объемной части,  $(2)^{n_s}$  — множитель, связанный с тем, что типы узлов у противоположных стенок совпадают, данный множитель отражает свойство симметрии и повышает вес типов узлов, считаемых идентичными в силу симметрии. С данной функцией распределения были проведены расчеты для разных значений стороны домена  $L_d$  и области влияния потенциала стенки  $r_s$ .

Результаты расчета. На рис. 1 показано, как изменяются фазовые диаграммы упорядочивания на подрешетках  $\alpha$  и  $\gamma$  при брутто-плотности системы  $\theta_{sys} = 0.5$  с уменьшением ее размера  $L_d$  от неограниченной системы (кривая *I*) до ограниченной с  $L_d = 200$  (2), 60 (3), 24 (4), 16 (5) и 12 (6). Верхние ветви диаграмм отвечают локальной плотности в узлах подрешетки  $\alpha$ , а нижние – подрешетки  $\gamma$ . В критической точке упорядочивания ветви сходятся и выше критики плотности на обеих решетках совпадают, т.е. упорядочивание отсутствует.

Согласно рис. 1 критическая температура упорядочивания системы убывает с уменьшением ее размера  $L_d$ , причем, чем меньше размер системы  $L_d$ , тем сильнее размерный эффект. По оси ординат отложены средние значения плотности узлов на разных подрешетках. По мере уменьшения температуры одна из подрешеток преимущественно заполняется, а другая — освобождается.



**Рис. 1.** Фазовые диаграммы упорядочивания при  $\theta_{sys} = 0.5$ .

При этом средняя плотность по системе практически совпадает с усредненной плотностью по фрагментам, так как узлы КХП занимают в системе долю, равную лишь  $1/(N_{fr} + 1)$ . Разница между усредненной плотностью по фрагментам и усредненной плотностью по узлам КХП в критической точке достигает порядка 22% от значения плотности в системе.

На рис. 2 показаны нормированные размерные зависимости критической температуры упорядочивания  $T_{cr}(L_d)/T_{cr}(bulk)$  от размера домена  $L_d$  в ФМ + КХП с  $r_s = 4$  (1–3) и в КХП с  $r_s = 5$  (4– 6) при отталкивающем потенциале  $Q_w$  (кривые 2 и 5 с треугольниками), при  $Q_w = 0$  (1 и 4 с квадратами), при положительном  $Q_w$  (3 и 6 с кругами).

Все кривые показывают относительно небольшое влияние размера системы на критическую температуру вплоть до  $L_d = 700$  с отклонением критической температуры от значения в неограниченной системе не более 0.1%. Далее с уменьшением  $L_d$  наблюдаются более существенные размерные эффекты с уменьшением критической температуры от значения в неограниченной системе до 7%.

При  $Q_w = 0$  (квадраты) кривые  $\Phi M + KX\Pi$  (1) и КХП (4) почти совпадают. При положительном  $Q_w$  (круги) кривые 3 и 6 пересекают друг друга при малых  $L_d$  около 50. При отталкивающем  $Q_w$  (треугольники) кривая  $\Phi M + KX\Pi$  (2) проходит заметно выше, чем кривая для КХП (5). Отталкивающее поле границы смещает все частицы вглубь объема и сохраняет устойчивость упорядоченного распределения частиц.

Результаты расчетов показывают, что при использовании КХП оба типа потенциала одинаково снижают величину  $T_{\rm cr}$  по сравнению со сво-



Рис. 2. Нормированные размерные зависимости критической температуры упорядочивания.

бодной границей ( $Q_w = 0$ ). Тогда как для  $\Phi M + KX\Pi$  имеется монотонное изменение хода кривых от величины внешнего поля при уменьшении размера области кубического домена.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комбинация двух методов (ФМ + КХП) позволяет учесть непрямые корреляции и повысить точность описания молекулярного распределения компонентов и термодинамических характеристик системы. В этом заключается ценность расчетов с помощью ФМ + КХП [15, 16]. Дополнительно при использовании информации о точных термодинамических данных через калибровочные функции можно получить квазиточные расчеты [15]. Тогда данный подход позволяет получить наиболее точные результаты, которые практически не доступны другими методами. В качестве точных термодинамических данных естественно использовать данные по критическим температурам изучаемого фазового перехода. Это позволяет проверить корректность рассматриваемых моделей, которые привлекаются для описания упорядоченных систем.

Разработка нового метода для упорядоченных систем с учетом КХП калибровки включает в себя: разделение КХП узла два виртуальных (в общем случае можно использовать большее число подрешеток) и введение взаимодействий между виртуальными узлами КХП  $z_{gg} > 0$ . Учет непрямых корреляций в объемной фазе уменьшает критическую температуру фазового перехода второго рода по сравнению с расчетом в КХП [23, 25, 26]. В данной работе впервые рассмотрены размерные характеристики упорядоченных систем, которые не могут быть получены другими существующими методами статфизики.

Непрямые корреляции также меняют ход размерной зависимости критических температур упорядочения при наличии внешнего поля границы. Проведенные расчеты, ограниченные составом смеси  $\theta = 0.5$ , демонстрируют его возможности. Данный подход может естественно расширяться на составы  $\theta \neq 0.5$  с отклонением в любую сторону. Он позволяет учесть взаимодействия вторых соседей, допускает увеличение размера фрагмента (для повышения точности учета непрямых корреляций) и выход на границу раздела фаз и учет неоднородности границы системы с учетом упорядочения на границах раздела фаз [27, 28]. Это дает инструмент для анализа вопросов поверхностной сегрегации компонентов бинарных смесей и шероховатости их границы раздела фаз.

Комбинированный метод может быть применен для описания распределения компонентов бинарных смесей в разных областях [21–23, 29– 39]: сплавы, магнетики, сегнетоэлектрики, соли, оксиды, нестехиометрические соединения, и т.д.

Важную роль играет специфика поверхностного потенциала. В работе влияние потенциала стенки ограничено малыми возмущениями. Рассмотренные вариации поверхностного потенциала  $\pm 2\varepsilon$  составляют только 1/3 от объемной энергии (их следует сопоставлять с величиной порядка  $z\varepsilon$ , которая собственно и генерирует явление упорядочения). Отклонения  $T_{\rm cr}(L_d)/T_{\rm cr}$  от объемной границы для малых доменов составляет от 1% до 6%, что может быть сопостави-

мо с различиями между разными методами расчета  $T_{\rm cr}$ (bulk) в  $\Phi M$  + КХП и КХП (порядка 9%). Для свободной границы это отличия порядка 2–3% и отличия в точности учета непрямых корреляций в объемной фазе превалируют по сравнению с размерным эффектом.

В целом рассмотренные примеры указывают на относительно слабое изменение  $T_{cr}(L_d)$  за счет размерных эффектов. В то же время, например, для сегнетоэлектриков хорошо известно явление переполяризации объемов доменов за счет внешнего поля на границах [32–39], когда внешние поля радикально меняют состояние объемной фазы домена. Разработанный подход ФМ + КХП может быть использован и для анализа влияния сильных внешних полей, особенно для анализа поверхностных и размерных эффектов [38, 39]. Поэтому в качестве перспективного направления по развитию нового подхода является его обобшение на многочастичные потенциалы, в частности, на использование методов квантовой химии, рассчитывающей энергетические параметры системы. Такие работы для сегнетоэлектриков по уточнению природы поверхностных состояний доменов начинают обсуждаться в работах [40, 41], расширяющие схематические представления [34, 35].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00443а).

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Анализируется кубическая система, разбитая на фрагменты  $2 \times 2 \times 2$  ( $N_x = 2$ ), с  $r_s = 4$ , при равных потенциалах всех ее граней, обладающая следующими видами симметрии: 1) центр симметрии (центр куба) — точка пресечения диагоналей куба; 2) плоскости симметрии (всего девять): три плоскости симметрии, проходящие через середи-

ны параллельных ребер; шесть плоскостей симметрии, проходящие через противолежащие ребра; 3) оси симметрии (всего 13): три оси, проходящие через центры противолежащих граней; четыре оси симметрии, проходящие через противолежащие вершины; шесть осей, проходящие через середины противолежащих ребер. Данные элементы симметрии делят куб на 48 прямоугольных тетраэдров (порядок группы симметрии куба равен 48), поэтому достаточно рассмотреть только один из данных прямоугольных тетраэдров, присвоив каждому его узлу собственный тип (остальные 47 прямоугольных тетраэдров состоят из того же набора типов узлов). Учтем, что куб состоит из фрагментов: фрагмент представляет собой квазичастицу и не может быть разделен между разными тетраэдрами, т.е. если фрагмент попадает на грань тетраэдра, то все узлы данного фрагмента рассматриваются как часть данного тетраэдра. Но так как данные фрагменты и их узлы будут входить в несколько тетраэдров, то число их отображений (число отображений, деленное на объем куба, дает вес типа узла) по системе становится меньше, чем 48, и равно 48/x, где x - xчисло тетраэдров в которые попадают узлы фрагмента.

Если  $L_d/2 \ge r_s + N_x$ , то разбивая все узлы на типы по трем перечисленным признакам, получается фиксированное число типов узлов, не зависящее от  $L_d$ , т.е. длина перпендикулярных между собой ребер тетраэдра равна  $r_s + N_x$  вне зависимости от значения  $L_d$ . При этом возрастает вес узлов, лежащих на расстоянии большем, чем  $r_s$ , от граней куба пропорционально величине  $(L_d/2 - r_s - N_x)$ . На схеме ниже представлена проекция на плоскость пронумерованных узлов фрагментов прямоугольного тетраэдра:

1/5	2/6				
3/7	4/8			_	
9/13	10/14	17/21//49/53	18/22//50/54		
11/15	12/16	19/23//51/55	20/24//52/56		
25/29	26/30	33/37//57/61	34/38//58/62	41/45//65/69//73/77	42/46//66/70//74/78
27/31	28/32	35/39//59/63	36/40//60/64	43/47//67/71//75/79	44/48//68/72//76/80

Схема типов узлов в системе, разбитой на фрагменты  $2 \times 2 \times 2$ .

На схеме линиями сверху и слева показаны проекции граней системы, лежащих перпендикулярно рисунку. Третья грань системы лежит в плоскости рисунка. Другие три грани на рисунке

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

не рассматриваются — они удалены от первых трех на расстояние  $L_d$ .

Жирными линиями обведены группы ячеек по четыре, обозначая границы фрагмента по двум осям. Внутри ячейки перечислены узлы через косую черту, лежащие вдоль третьей оси, перпендикулярной плоскости рисунка; двойной косой чертой разделены узлы от разных фрагментов, располагающихся вдоль третьей оси один над другим. Узлы под номерами 1—8 образуют фрагмент 1, узлы 9—16 — фрагмент 2, узлы 17—24 фрагмент 3, узлы 25—32 — фрагмент 4, узлы 33—40 фрагмент 5, узлы 41—48 — фрагмент 6, узлы 49—56 фрагмент 7, узлы 57—64 — фрагмент 8, узлы 65—72 фрагмент 9, узлы 73—80 — фрагмент 10. Через фрагменты 1, 3, 6, 7, 9 и 10 проходит одна из граней тетраэдра, поэтому в схему вошли все узлы перечисленных фрагментов в рамках рассматриваемого тетраэдра, образуя ступенчатую линию от верхнего левого края рисунка к нижнему правому. В результате получаем 80 типов узлов, образующих 10 фрагментов.

Рассматривается система из вложенных подрешеток α и γ, что из видов симметрии исключает три плоскости симметрии, проходящие через середины параллельных ребер, так как в противоположных углах от этих плоскостей узлы принадлежат разным подрешеткам. В результате этого число типов удваивается и появляется еще 80 узлов, подобных перечисленным и лежащих зеркально названным трем плоскостям симметрии, и получается 160 типов узлов, образующих 20 фрагментов. То же самое касается узлов КХП, относящихся к указанным фрагментам: в системе имеется 20 узлов КХП (как и число фрагментов).

Чтобы определить локальную плотность выделенных типов, представленных пронумерованными ячейками на схеме, требуется построить уравнения (3) и (6). Для этого нужно задать типы для всех окружающих их узлов. Тип соседних узлов *h* фрагментов в (6), если они не входят в рассмотренный на схеме тетраэдр, определяется по номеру типа узла зеркально отображенного фрагмента относительно соответствующей плоскости симметрии. При этом сохраняется порядок номеров внутри фрагмента (т.е. зеркальное отображение не применяется к узлам внутри фрагмента), чтобы не нарушалась периодичность вложенных подрешеток  $\alpha$  и  $\gamma$ .

В итоге, для определения локальных плотностей для названных 160 типов узлов из 20 фрагментов и 40 половинок узлов КХП при заданной плотности системы  $\theta_{sys}$  решается система из уравнений (3) для фрагментов с парным вкладом в энергию, рассчитываемым по (6), и уравнений (5а) и (5б) для половинок узла КХП при условии общего химпотенциала во всех узлах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-03-00443а) и частично выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- 2. *Hill T.L.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3182.
- Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc., Publ., 1963. + Part 2. 1964.
- 4. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc. Publ., 1964.
- 5. *Gross D.H.E.* Microcanonical thermodynamics: Phase transitions in "Small" systems. Lecture Notes in Physics. V. 66. Singapore: World Scientific, 2001. 269 p.
- 6. *Товбин Ю.К.* // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 74.
- 7. *Товбин Ю.К. //* Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1301.
- 8. Товбин Ю.К. // Там же. 2015. Т. 89. № 3. С. 551.
- 9. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах, М.: Наука, 2012. 624 с. (*Tovbin Yu.K.* Moleclular Theory of Adsorption in Porous Solids. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2017)
- Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (*Tovbin Yu.K.* Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2019.)
- 11. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 19.
- 12. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 451.
- 13. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 951.
- Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (Tovbin Yu.K. Theory of Physical Chemistry Processes at a Gas-Solid Interface. CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.).
- 15. *Товбин Ю.К. //* Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. В печати.
- 16. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Там же. 2021. Т. 95. В печати.
- 17. Товбин Ю.К. // Там же. 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
- 18. Товбин Ю.К. // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2254.
- 19. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В. // Известия АН. Сер. Хим. 2002. № 9. С. 1531.
- 20. Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B. // Langmuir. 2004. V. 20. № 12. P. 6041.
- 21. Кривоглаз А.М., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
- 22. *Муто Т., Такаги Ю*. Теория явления упорядочения в сплавах. М.: ИЛ, 1959.
- 23. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (*Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
- 24. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
- 25. Fisher M.E. // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 278.

- 26. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149, 245.
- Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 339.
- 28. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Там же. 2020 Т. 56. № 4. С. 451.
- 29. *Хуберт А*. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
- Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
- 31. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
- 32. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
- 33. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
- 34. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.

- Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
- Блинц Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
- 37. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- 38. Лихтенштейгер С., Даубер М., Трискон Ж.-М. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / Под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2015. С. 346.
- Паруч П., Джамарчи Т., Трискон Ж.-М. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд. Под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2015. С. 382.
- 40. Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 522.
- 41. Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. // Там же. 2021. Т. 66. № 5. С. 616.

# \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_ И КАТАЛИЗ

УДК 542.943-92,544.576,620.193.16

# ОКИСЛЕНИЕ БИСФЕНОЛА А В ГИБРИДНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ СОВМЕСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ И НИЗКОНАПОРНОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ

© 2021 г. Д. Г. Асеев<sup>а,\*</sup>, А. А. Батоева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Сибирское отделение, Байкальский институт природопользования, Улан-Удэ, Россия

\*e-mail: Aseev. Denis. G@Gmail.com Поступила в редакцию 28.12.2020 г. После доработки 23.03.2021 г. Принята к публикации 25.03.2021 г.

Установлены кинетические закономерности деструкции Бисфенола A (БФА) с участием высокореакционноспособных кислородсодержащих радикалов, генерируемых *in situ*, в водной среде при воздействии акустической кавитации мегагерцового диапазона (1.7 МГц) и низконапорной гидродинамической кавитации (НГДК). Показано, что по эффективности и скорости деструкции БФА

рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд:  $H\Gamma \Box K/V3/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-} > 0$ 

> УЗ/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > УЗ/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > НГДК/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > НГДК/УЗ > НГДК. Сделан вывод, что наличие синергического эффекта свидетельствует о существенной активации процессов окисления БФА при совместном воздействии высокочастотного ультразвука и НГДК в фентон-подобной железо-персульфатной системе НГДК/УЗ/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Установлено, что полная конверсия БФА в гибридной окислительной системе НГДК/УЗ/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> достигается через 240 мин обработки, а ми-

бридной окислительной системе  $H\Gamma ДK/У3/Fe^{2+}/S_2O_8^{-2}$  достигается через 240 мин обработки, а минерализация органического вещества составляет 60%.

*Ключевые слова*: Бисфенол А, высокочастотный ультразвук, низконапорная гидродинамическая кавитация, комбинированные окислительные методы, активные формы кислорода, сульфатные анион-радикалы

DOI: 10.31857/S0044453721100022

Один из наиболее распространенных микрополлютантов – Бисфенол А (БФА), который нашел широкое применение в промышленности при производстве пластмасс, эпоксидных смол и других полимерных материалов. Объем его производства составляет более 2.7 миллиона тонн в год. БФА относится к соединениям, оказывающим гормоноподобный эффект на живые организмы и вызывающим неблагоприятное воздействие на репродуктивную и иммунную системы [1]. Задача обезвреживания микрополлютантов, в частности БФА, актуальна и чрезвычайно важна для защиты водных экосистем и повышения качества питьевой воды.

Для решения проблемы снижения содержания органических микрополлютантов в водных экосистемах и питьевой воде необходимы разработка и внедрение инновационных технологий очистки природных и сточных вод. Наиболее перспективны для этого комбинированные окислительные процессы (AOPs – Advanced Oxidation Processes), которые основаны на генерации в воде активных форм кислорода (AФK) и окислении ими органических загрязнителей до нетоксичных продуктов и их дальнейшей минерализации.

Наиболее многочисленные публикации посвящены изучению AOPs-систем, основанных на

получении гидроксильных радикалов (OH<sup>•</sup>) в качестве первичных АФК [2]. Среди наиболее перспективных методов генерации АФК с точки зрения экологобезопасности и энергоэффективности большое внимание исследователей привлекает сонохимический метод, заключающийся в облучении водной среды ультразвуком (УЗ). Эффективность деструкции загрязнителя зависит от выбора основных параметров УЗ – частоты колебаний и интенсивности. С точки зрения генерации АФК, а значит, и интенсификации процессов деструкции органических микрополлютантов, перспективно использование высокочастотного УЗ (>100 кГц) [3, 4]. При облучении же низкочастотным УЗ (<100 кГц) формируется меньше кавитационных пузырьков, и они большего размера, что снижает выход АФК [5]. Как правило, в исследованиях как деструкции органических веществ, так и инактивации микроорганизмов, используется низкочастотный УЗ. Анализ литературы показал, что процессы деструкции загрязнителей высокочастотным УЗ мегагерцового диапазона практически не изучены, но имеются публикации, однозначно доказывающие перспективность его использования [6–12].

Также к наиболее перспективным методам генерации АФК можно отнести низконапорную гидродинамическую кавитацию (НГДК). Авторами работ [13–18] показано, что и при более низких давлениях (<10 атм), характерных для НГДК, возможно эффективное окисление примесей в воде.

В последние годы большое внимание исследователей, для деструкции органических загрязнителей, привлекают AOPs на основе сульфатных радикалов (англ. SR-AOPs – Sulfate Radical-based AOPs) с использованием пероксосульфосоединений в качестве их источников. В частности, сульфатные анион-радикалы (SO<sub>4</sub><sup>--</sup>) рассматриваются реальной альтернативой гидроксильным радикалам в силу их высокого окислительно-восстановительного потенциала ( $E_0 = 2.5 - 3.1$  В), меньшей чувствительности к рН и высокой окислительной селективности по отношению к большинству загрязняющих вешеств. Сульфатные анион-радикалы образуются при активации солей пероксимоно- или пероксидисульфатов, при физическом воздействии, а также каталитическим способом в присутствии ионов переходных металлов [19].

Ранее нами экспериментально доказаны принципиальная возможность и эффективность процессов деструкции органических микрополлютантов в железо-персульфатной системе, активированной высокочастотным УЗ, УФ, УЗ/УФ [20–23]. Мы полагаем, что для интенсификации процессов очистки воды, а также повышения их экологобезопасности и энергоэффективности, большой научный и технологический интерес представляет совместное использование высокочастотного УЗ и НГДК. Исследования процессов деструкции органических микрополлютантов при одновременном воздействии высокочастотного УЗ в сочетании с НГДК ранее не проводились.

В данной работе представлены результаты исследования гибридных процессов, базирующихся на кавитационной активации окислительной деструкции органических микрополлютантов (на примере БФА), а именно при совместном воздействии НГДК и высокочастотного УЗ в фентонподобной железо-персульфатной системе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования — модельные водные растворы БФА. Концентрация БФА в водных растворах составляла 10 мг/л (43.80 мкмоль/л). При проведении исследований использовали следующие химические реагенты: вода дистиллированная, (ГОСТ 6709-72); Бисфенол А ( $\geq$ 99%, Aldrich chem., США), калий надсернокислый, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, (ГОСТ 4146-74), марки "ч.", серная кислота, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (ГОСТ 4204-77), марки "х.ч.", сульфат железа (II), FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, (ГОСТ 6981-94), марки "х.ч.", гидроксид натрия, (ГОСТ 4328-77), марки "ч.д.а.".

На рис. 1 представлена схема лабораторной экспериментальной установки. Установка включает в себя: вертикальный многоступенчатый центробежный насос (Grundfos CRNE-15) со встроенным частотным преобразователем (H), усреднитель с термостатированием, линию гомогенизации (3) для быстрого перемешивания веществ, напорную линию (4) с генератором кавитации (1) и манометр (М). Общий объем обрабатываемого раствора составлял 6.4 л. Все элементы экспериментальной установки выполнены из нержавеющей стали, стойкой к агрессивным средам. Генератор НГДК (1) выполнен в виде дроссельного устройства с форсункой диаметром 4 мм из инертного материала (фторопласт). В режиме НГДК насосом поддерживалось постоянное рабочее давление 5 атм. Эксперименты проводили при температуре 25°С. Работа установки организована следующим образом: рабочий раствор из усреднителя нагнетался насосом по напорной линии в генератор кавитации. где формировалась область пониженного давления и развивалась кавитация. Далее, последовательно рабочий раствор попадал в область ультразвукового поля, которое создавали два соосно направленных пьезокерамических преобразователя (2). Частоту колебаний пьезокерамических преобразователей задавали УЗ-генераторы.

После обработки жидкость либо возвращалась в реактор на повторную обработку, либо отводилась в резервуар очищенной воды. Контроль (*T*, pH) и отбор проб воды на анализ осуществлялся в течение эксперимента.

Текущую концентрацию БФА в ходе реакции определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity ("Agilent Technologies", США) с флуориметрическим детектором. Хроматографическое разделение в режиме изократического элюирования проводили на аналитической колонке ZorbaxSB-C18 с размером частиц 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила с ледяной уксусной кислотой в объемном соотношении 45 : 55, скорость элюирования 0.5 мл/мин, температура термостата колонки 35°С, объем вводимой пробы 70 мкл.

Степень минерализации органического субстрата оценивали по изменению содержания растворенного органического углерода (РОУ), определяемого на анализаторе Shimadzu TOC-L CSN (предел обнаружения 50 мкг/л).

Кинетику окисления изучали по убыли концентрации БФА в ходе реакции. Константу скорости псевдопервого порядка (k') реакции окисления БФА рассчитывали по кинетическому уравнению:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k't,$$

где  $C_0$  – начальная концентрация БФА,  $C_t$  – концентрация БФА в реакционном растворе при времени *t*. Эффективность деструкции БФА определяли по формуле:

$$\mathcal{P} = \frac{(C_0 - C_t) \times 100\%}{C_0},$$

где  $\mathcal{P}$  – эффективность деструкции БФА (%),  $C_0$  – начальная концентрация БФА,  $C_t$  – концентрация БФА в момент времени *t*.

Наличие синергического эффекта – ключевой фактор при оценке эффективности гибридных окислительных систем. Для их количественной оценки используют так называемый синергический индекс, который вычисляют на основе некоторых кинетических показателей окислительных процессов: констант скоростей, эффективностей или начальных скоростей. В нашем случае для расчета синергического индекса использовали эффективность деструкции БФА:

$$\phi_1(240 \text{ мин}) = \frac{\partial_{\text{HГДK/У3/Fe}^{2+}/S_2O_8^{2-}}}{\partial_{\text{HГДK/У3}} + \partial_{\text{Fe}^{2+}/S_2O_8^{2-}}}$$

и эффективность минерализации РОУ:

$$φ_2(240 \text{ мин}) = \frac{M_{\rm HFДK/V3/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}}}{M_{\rm HFДK/V3} + M_{\rm Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}}}$$

Значение  $\phi > 1$  свидетельствует о возникновении синергического эффекта,  $\phi = 1 -$ аддитивного,  $\phi < 1 -$  негативного.

Аналогичный подход использован в [24, 25]. В работе [26] синергический эффект оценивался с использованием констант скорости реакций в индивидуальных процессах и при их комбинации. Однако данный подход не позволил бы нам провести корректную оценку, так как в нашем случае индивидуальный процесс в системе  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  не описывается уравнением псевдопервого порядка.



Рис. 1. Схема лабораторной экспериментальной установки.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование кинетики окисления БФА в условиях НГДК ( $k' = 1.25 \times 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>), а также при совместном воздействии НГДК и акустической кавитации НГДК/УЗ ( $k' = 5.83 \times 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>), показало увеличение константы скорости в 4.7 раза в системе НГДК/УЗ, вероятно, за счет образования дополнительных ОН-радикалов образующихся в условиях высокочастного УЗ. В то же время снижения РОУ не наблюдалось. При введении окислителя скорость окисления БФА в системе НГДК/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> по сравнению с НГДК/УЗ увеличилась в 1.57 раза ( $k' = 9.17 \times 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>), а степень минерализации РОУ составила 9% ( $k' = 4.11 \times 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>) (рис. 2).

В окислительных системах с участием УЗ и/или НГДК происходит активация персульфата вследствие гомолитического разрыва связи –O– O– с образованием сульфатных анион-радикалов:

$$S_2O_8^{2-} + (У3, HГДK) \to 2SO_4^{\bullet-}.$$
 (1)

Активация персульфата происходит также в присутствии металлов переменной валентности:

$$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{\bullet-} + SO_4^{2-}.$$
 (2)

Так, в присутствии ионов железа (II) происходит увеличение как начальной скорости реакции, так и эффективности окисления БФА. При реакции сульфатных анион-радикалов с водой в растворе могут формироваться также и гидроксильные радикалы [27, 28]:

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{SO}_{4}^{\bullet-} \rightarrow {}^{\bullet}\mathrm{OH} + \mathrm{SO}_{4}^{2-} + \mathrm{H}^{+}. \tag{3}$$



Рис. 2. Деструкция БФА и минерализация РОУ в различных окислительных системах; 1 - HГДK, 2 - HГДK/У3,  $3 - \text{HГДK}/\text{У3}/\text{S}_2\text{O}_8^{2^-}$ ,  $4 - \text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2^-}$ ,  $5 - \text{У3}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2^-}$ ,  $6 - \text{HГДK}/\text{У3}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2^-}$ ;  $C_0(\text{БФА}) = 43.8$  мкмоль/л;  $C_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2^-}) = 219$  мкмоль/л,  $C_0(\text{Fe}^{2+}) = 5$  мг/л.

2021

В фентон-подобной окислительной системе  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ , несмотря на высокую начальную скорость реакции окисления БФА и минерализации РОУ, эффективность процессов деструкции не превышает 47% и минерализации 12%. Такой результат связан с полным израсходованием окислителя, изначально взятого в недостатке  $[S_2O_8^{2-}]_0$ :  $[БФА]_0 = 5:1$ , что значительно ниже стехиометрически необходимого количества для полной минерализации БФА по гипотетическому уравнению реакции:

$$C_{15}H_{22}O_2 + 72SO_4^{-\bullet} + 28H_2O \rightarrow \rightarrow 15CO_2 + 72SO_4^{2-} + 72H^+.$$
(4)

В гибридной окислительной системе НГДК/ УЗ/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> процессы деструкции БФА и минерализации РОУ не останавливаются и протекают более интенсивно вследствие генерирования *in situ* АФК, о чем свидетельствует рост эффективности окисления и минерализации РОУ. При этом в окислительных системах НГДК/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>

**Таблица 1.** Эффективность деструкции ( $\mathcal{P}$ ) и минерализации (M) РОУ в момент времени t = 240 мин

Окислительная система	Э, %	$\phi_1$	М, %	$\phi_2$
НГДК/УЗ	13		0	
$Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$	47	1.2	12	3.83
НГДК/УЗ/Fe <sup>2+</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	72		46	

и НГДК/УЗ/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> степень превращения БФА увеличивается с 20 до 72%, а степень минерализации РОУ с 9 до 46%.

Сравнительный анализ окислительных систем показывает, что деструкция БФА в комбинированных системах происходит более эффективно по сравнению с отдельными окислительными процессами (рис. 2). По эффективности и скорости деструкции БФА рассмотренные окислительные системы можно выстроить в следующий ряд:  $H\Gamma \Pi K/Y3/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-} > Y3/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-} > Y3/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-} > H\Gamma \Pi K/Y3 > H\Gamma \Pi K/Y3/S_2O_8^{2-} > H\Gamma \Pi K/Y3 > H\Gamma \Pi K.$ 

При увеличении концентрации окислителя в гибридной окислительной системе  $H\Gamma ДK/У3/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ , при мольном соотношении  $[S_2O_8^{2-}]_0$ :  $[Б\Phi A]_0 = 15:1$ , что составляет ~42% от стехиометрически необходимого, наблюдается практически полная конверсия БФА, а степень минерализации РОУ достигает 60% (рис. 3).

Высокие значения синергических индексов, как по деструкции БФА ( $\phi_1 > 1$ ), так и по минерализации РОУ ( $\phi_2 \gg 1$ ) свидетельствуют о реализации сложного, радикально-цепного механизма деструкции органических веществ в гибридной окислительной системе (табл. 1).

Полученные результаты указывают на перспективность использования комбинированных окислительных систем в сочетании с низконапорной гидродинамической и акустической ка-



Рис. 3. Деструкция БФА и минерализация РОУ в гибридной окислительной системе НГДК/УЗ/Fe<sup>2+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> при различных соотношениях [БФА]<sub>0</sub> : [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>];  $I - [БФА]_0 : [S_2O_8^{2-}] = 1 : 5, 2 - [БФА]_0 : [S_2O_8^{2-}] = 1 : 10, 3 - [БФА]_0 : [S_2O_8^{2-}] = 1 : 15; C_0(БФА) = 43.8$  мкмоль/л,  $C_0(Fe^{2+}) = 5$  мг/л.

витацией для деструкции трудноокисляемых микрополлютантов, в частности БФА.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН в рамках государственного задания № 0273-2021-0006.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rezg R., El-Fazaa S., Gharbi N., Mornagui B. // Environ. Int. 2014. V. 64. P. 83. https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.12.007
- Cheng M., Zeng G., Huang D. et al. // Chem. Eng. J. 2016. V. 284. P. 582. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001
- 3. Mark G., Tauber A., Laupert R. et al. // Ultrason. Sonochem. 1998. V. 5. P. 41.
- https://doi.org/10.1016/S1350-4177(98)00012-1
- 4. Barati A.H., Mokhtari-Dizaji M., Mozdarani H. et al. // Iran. J. Radiat. Res. 2006. V. 3. № 4. P. 163. http://ijrr.com/article-1-188-en.html
- 5. Sathishkumar P., Mangalaraja R.V., Anandan S. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2016. V. 55. № 3. P. 426. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.139
- Kirpalani D.M., McQuinn K.J. // Ultrason. Sonochem. 2006. V. 13. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.01.001
- Ferkous H., Merouani S., Hamdaoui O. // Ultrason. Sonochem. 2017. V. 34. P. 580. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.027
- Thangavadivel K., Owens G., Okitsu K. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 23370.
- Ghodbane H., Hamdaoui O. // Ultrason. Sonochem. 2009. V. 16. P. 593. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.11.006

- Aseev D.G., Batoeva A.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 9. P. 1585. https://doi.org/10.1134/S0036024415090046
- Gao S., Hemar Y., Ashokkumar M. et al. // Water Res. 2014. V. 60. P. 93. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.038
- 12. *Hua I., Thompson J.* // Water Res. 2000. V. 15. P. 3888. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00121-4
- Sivakumar M., Pandit A.B. // Ultrason. Sonochem. 2002. № 9. P. 123. https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00122-5
- 14. Gogate P.R., Shirgaonkar I.Z., Sivakumar M. et al. // AIChE J. 2001. № 47. P. 2526. https://doi.org/10.1002/aic.690471115
- 15. Suslick K.S., Mdleleni M.M., Ries J.Y.T // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 39. P. 9303. https://doi.org/10.1021/ja972171i
- Chakinala A.G., Gogate P.R., Burgess A.E. et al. // Ultrason. Sonochem. 2008. V. 15. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.01.003
- Chakinala A.G., Gogate P.R., Chand R. et al. // Ultrason. Sonochem. 2008. V. 15. P. 164. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.02.008
- 18. Gallard H., De Laat J. // Water Res. 2000. V. 34. P. 3107.

https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00074-9

- Guerra-Rodríguez S., Rodríguez E., Singh D.N. et al. // Water. 2018. V. 10. P. 1828. https://doi.org/10.3390/w10121828
- 20. Aseev D.G., Sizykh M.R., Batoeva A.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. I. 12. P.2331. https://doi.org/10.1134/S0036024417110024
- 21. Khandarkhaeva M.S., Aseev D.G., Sizykh M.R., Batoeva A.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. I. 11.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

P. 2177.

https://doi.org/10.1134/S003602441611011X

- Budaev S.L., Batoeva A.A., Khandarkhaeva M.S., Aseev D.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 3. P. 604. https://doi.org/10.1134/S0036024417030049
- 23. Aseev D.G., Batoeva A.A., Sizykh M.R. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 9. P. 1813. https://doi.org/10.1134/S0036024418090030
- Shiraz D.A., Takdastan A., Borghei S.M. // J. Mol. Liq. 2017. V. 249. P. 463. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.045
- 25. *Khandarkhaeva M., Batoeva A., Sizykh M. et al. //* J. Environ. Manage. 2019. V. 249. 109348. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109348
- 26. Alexopoulou C., Petala A., Frontistis Z. et al. // Appl. Catal., B Environ. 2019. V. 244. P. 178. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.058
- 27. *Grčić I., Vujević D., Koprivanac N.* // Chem. Eng. J. 2010. V. 157. № 1. P. 35. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.042
- Tang S., Li N., Yuan D. et al. // Chemosphere. 2019. V. 234. P. 658. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.112

## \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_\_\_ И КАТАЛИЗ

УДК 543.573

# ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПРИ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021 г. М. Ж. Буркеев<sup>*a*</sup>, А. Н. Болатбай<sup>*a*,\*</sup>, А. Ж. Сарсенбекова<sup>*a*</sup>, С. Ж. Давренбеков<sup>*a*</sup>, Е. Насихатұлы<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан \*e-mail: abylai\_bolatbai@mail.ru, chem\_akmaral@mail.ru Поступила в редакцию 05.03.2021 г. После доработки 05.03.2021 г. Принята к публикации 19.03.2021 г.

Исследовано термическое разложение сополимера полиэтиленгликольфумарат – акриловая кислота при различных скоростях нагрева. Показано, что рост скорости нагрева увеличивает температуру начала разложения. Интегральным методом Киссинджера–Акахира–Сануза рассчитаны кинетические параметры реакции разложения. Отмечено, что при различных степенях превращения полученные данные энергии активации имеют очень близкие значения E = 205-227 кДж/моль. Показано влияние состава сополимера на результаты кинетических расчетов. С помощью метода Коутса– Редферна определены предэкспоненциальный множитель и модель реакции термического разложения. Построены расчетные термогравиметрические кривые и сопоставлены с экспериментальными.

*Ключевые слова*: сополимер, полиэтиленгликольфумарат, акриловая кислота, кинетические параметры, интегральные методы

DOI: 10.31857/S0044453721100034

Интерес науки в получении и производстве новых материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол с каждым годом все больше возрастает. Ненасыщенными полиэфирными смолами называются продукты реакции поликонденсации многоатомных спиртов с ненасыщенными многоосновными кислотами или ангидридами [1]. Их особенность в том, что в растворе мономеров при добавлении пероксидного инициатора они способны отверждаться как при комнатной, так и при низкой температуре без выделения побочных продуктов. С другой стороны, ненасыщенные полиэфиры предоставляют широчайшую возможность в направленной модификации за счёт проведения полимеризационных реакций с различными ионогенными мономерами и, следовательно, открывают путь к получению материалов с заранее заданным ценным комплексом свойств [2].

Сополимеры ненасыщенных полиэфирных смол с гидрофобными мономерами, имеющие пространственно-сшитое строение, отличаются термической устойчивостью в широком интервале температур [3]. В результате проведенных исследований было выявлено, что состав ненасыщенного полиэфира и мономеров, используемых для сшивки, оказывает существенное влияние на термическую стабильность продуктов сополимеризации. Результаты термогравиметрического анализа показали, что данные сополимеры термоустойчивы до 250-300°С, после чего наступает термическая деструкция, которая протекает в несколько этапов [4, 5]. В работе [6] изучены термическое разложение и кинетические параметры сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриловой кислотой, установлена зависимость процесса деструкции от соотношения компонентов. Ранее нами также исследовано термическое разложение сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой [7]. Методами Фридмана и Флинна-Озавы-Уолла оценены энергии активации при различных степенях превращения. Методами непараметрической кинетики установлена зависимость скорости реакции от температуры и степени превращения.

В настоящей работе представлялось интересным оценить кинетические параметры термического разложения сополимера полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой в соответствии с рекомендациями (ICTAC) комитета по кинетике [8, 9].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали синтезированные ранее сополимеры полиэтиленгликольфумарата (п-ЭГФ) с акриловой кислотой (AK) 7.95 : 92.05 и 89.05 : 10.95, полученные при температуре 293 К [10]. Исследование термических свойств сополимеров осуществляли на приборе для синхронного термического анализа LabSYS evo TG/DSC (Setaram, Франция) в динамическом режиме в интервале температур  $30-1000^{\circ}$ С при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин в атмосфере азота и воздуха в тигле из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расход газа 30 мл/мин. Масса навесок 10–12 мг. Обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программ Microsoft Exel и Processing.

Для определения энергии активации (*E*) и предэкспоненциального множителя (*A*) использовали интегральные методы. Приблизительная аппроксимация интеграла температуры приводит к неточному значению *E*. Более точное приближение Мюррея и Уайта приводит к известному уравнению, часто называемому уравнением Киссинджера–Акахиры–Саноуза [11, 12]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha_i}^2}\right) = \operatorname{const} - \frac{E}{RT}.$$
 (1)

Метод Киссинджера—Акахиры—Саноуза предлагает значительное улучшение точности значений энергии активации. Построив зависимость

 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right)$  от 1/*T*, получим прямую линию, по кото-

рой можно определить Е.

Путем подбора можно найти подходящую модель для описания зависимости относительного изменения массы от температуры и одновременно определить энергию активации *E* и предэкспоненту *A*. Существует несколько методов подбора неизотермических моделей. Один из наиболее известных – метод Коутса–Редферна [13]. В этом методе применяется асимптотическое разложение для аппроксимации интеграла показательной функции в уравнении:

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{1}{\left(1-\alpha\right)^{n}} d\alpha = \begin{cases} -\ln(1-\alpha) \leftarrow n = 1, \\ \frac{1-\left(1-\alpha\right)^{1-n}}{1-n} \leftarrow n \neq 1, \end{cases}$$

что дает

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT}.$$
 (2)

Зависимость  $\ln(g(\alpha)/T^2)$  от 1/T представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона (-E/R), что позволяет определить энергию активации.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одна из важнейших прикладных задач химии высокомолекулярных соединений – создание термостойких полимерных материалов. Поэтому наиболее важным становится вопрос возможности определения энергии активации термического разложения, которая используется для характеристики механизмов термической деструкции и стабильности полимеров, в том числе с помощью методов динамической термогравиметрии. В ходе нашего исследования мы смогли определить основные кинетические параметры разложения сополимера полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой (п-ЭГФ : АК) с помощью изоконверсионных моделей. Результаты исследования показали практическую ценность данной метолики.

Полученные кривые термогравиметрического анализа и скорости разложения представлены на рис. 1, 2.

Как показано на рис. 1а, образец сополимера полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой в инертной среде начинает разлагаться при ~180°С. Далее до ~300°С наблюдается незначительное разложение образца с выходом легколетучих веществ. Основной этап термического разложения сополимера происходит в интервале от ~320 до ~440°С. После чего наблюдается стабилизация массы образца. Скорость потери массы (рис. 16) с увеличением скорости нагревания изменяется в пределах от 5 до 18 мг/мин. На графиках отчетливо видны сдвиги кривых в область более высоких температур.

Для сравнения приведены потери массы и скорости потери массы сополимеров в атмосфере воздуха. Как следует из рис. 2a, сополимер имеет три основные этапы потери массы. До ~200°С наблюдается незначительное разложение образца с выходом летучих веществ. Основной диапазон процесса деструкции находится в интервале 300–420°С, далее при температуре от 420 до 800°С про-исходит догорание образца до полного его разложения. Скорость разложения, так же как и в инертной среде изменяется в пределах 5–17 мг/мин. Основные пики наблюдаются при 400°С.

Обработку термогравиметрических кривых при различных скоростях нагрева производили с помощью интегрального метода. Графические зависимости уравнений используемого изоконверсионного метода приведены на рис. 3.

Для всех полученных частных зависимостей рассчитаны кинетические параметры, а также вычислены коэффициенты корреляции, которые приведены в табл. 1.



**Рис. 1.** Температурные зависимости изменения массы (а), скорости изменения массы (б) для сополимеров п-ЭГФ : АК при соотношении 7.95 : 92.05 мас. % (в атмосфере азота).

Анализ данных табл. 1 показывает, что энергия активации, определенная интегральным методом, меняется незначительно и практически не

Таблица 1. Кинетические параметры по Киссинджеру–Акахира–Саноузу при различных степенях превращения

α	Е, кДж/моль	A, мин <sup><math>-1</math></sup>	$R^2$
0.1	205.23	$2.02 \times 10^{12}$	0.9964
0.2	208.02	$1.26 \times 10^{12}$	0.9909
0.3	225.79	$1.99 \times 10^{13}$	0.9943
0.4	223.88	$9.17 \times 10^{12}$	0.9978
0.5	227.04	$1.10 \times 10^{13}$	0.9988
0.6	224.93	$5.21 \times 10^{12}$	0.9984
0.7	218.06	$1.04 \times 10^{12}$	0.9986
0.8	221.13	$1.41 \times 10^{12}$	0.9993
0.9	225.21	$1.23 \times 10^{12}$	0.9946



**Рис. 2.** Температурные зависимости изменения массы (а), скорости изменения массы (б) для сополимеров п-ЭГФ : АК при соотношении 7.95 : 92.05 мас. % (в атмосфере воздуха).

зависит от экспериментальной системы, в которой проводилась термическая деструкция. При этом предэкспоненциальный множитель оказывается более чувствительным к изменению внешних параметров и меняется на несколько порядков. В целом величины *E* демонстрируют однотипную тенденцию изменения, что позволяет считать найденные значения достаточно достоверными.

Данные, представленные в табл. 2 свидетельствуют о том, что энергия активации имеет высокие значения для сополимера с меньшим содержанием полиэфирной смолы. Термическая деструкция в атмосфере воздуха обусловливает снижение термостабильности сополимеров. В соответствии с этим, эффективная энергия активации его сравнительно невелика. Таким образом, полученные кинетические характеристики деструкции сополимера п-ЭГФ–АК можно применять для его идентификации, так как они строго индивидуальны для каждого соединения.



Рис. 3. Графические зависимости уравнений Киссинджера–Акахира–Саноуза для сополимера п-ЭГФ : АК 7.95 : 92.05 мас. % при различных скоростях нагрева.

Для определения модели реакции, связанной с основной стадией разложения, был применен метод Коутса—Редферна. Согласно уравнению (2), энергия активации для различных функций  $g(\alpha)$ может быть рассчитана при постоянной скорости нагрева путем подгонки линейной зависимости  $\ln(g(\alpha)/T^2)$  от 1/T. Наклон соответствующих представлений позволяет определить энергию активации для каждой возможной модели (рис. 4). Таким образом, метод Коутса—Редферна позволяет определить полный кинетический триплет (*E*, *A* и  $g(\alpha)$ ). Параметры, полученные по наклону и пересечению прямых, представлены в табл. 3.

Выбор наиболее подходящей модели производился с учетом согласия с ранее рассчитанной энергией активации и хорошей корреляцией. Наилучшее соответствие было для модели D3 (трехмерная диффузия).

С целью проверки корректности полученных данных нами предпринята попытка сопоставления экспериментальных кривых ТГА с расчетными с использованием уравнения [14]:

$$\frac{m}{m_0} = \exp\left[-\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R\theta}\right)d\theta\right],$$
 (3)

где *т* и  $m_0$  — текущая и исходная масса образца, *T* — температура (К), *E* — энергия активации, *R* — газовая постоянная, *A* — предэкспоненциальный множитель.

Для расчетов текущей массы образца полимера взяты средние значения энергии активации (табл. 1), найденные методом Киссинджера—Акахиры—Сануза при различных степенях разложения.



**Рис. 4.** Графические зависимости уравнения (модель реакции D3) Коутса–Редферна для сополимера п-ЭГФ : АК при различных скоростях нагрева.

Как видно из рис. 5, значения текущей массы образца, рассчитанная по формуле (3), имеют удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными, такая же картина характерна для других значений скоростей нагрева.

Таким образом, в данной работе была оценена термическая стабильность сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой. Кинетические параметры термодеструкции были определены изоконверсионным методом Киссинджера—Акахиры—Сануза. Установлено, что с увеличением в составе сополимера ненасыщенной полиэфирной смолы значения энергии активации соответственно возрастают. При нагревании на воздухе сополимер энергично окисляется под действием кислорода воздуха. Если материал нагревается без доступа воздуха, т.е. в атмосфере



Рис. 5. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости относительной массы образцов п-ЭГФ-АК от температуры при скорости нагрева 10 К/мин.

1500

10 К/мин

п-ЭГФ : АК $(m_1 : m_2)$ в атмосфере азота и воздуха				
<i>m</i> <sub>1</sub> : <i>m</i> <sub>2</sub> , мас. %	Е, кДж/моль			
в атмос	фере азота			
7.95 : 92.05	219.92			
89.05 : 10.95	201.87			
в атмосф	ере воздуха			
7.95 : 92.05	148.47			

Таблица 2. Значения энергии активации сополимеров

**Таблица 3.** Кинетические параметры, полученные методом Коутса–Редферна при скорости нагревания

149.54

89.05:10.95

·	r	r		1
Модель реакции	$g(\alpha)$	Е, кДж/моль	$R^2$	ln A
P4	$\alpha^{1/4}$	19.92	0.7028	11.07
P3	$\alpha^{1/3}$	30.25	0.7846	9.74
P2	$\alpha^{1/2}$	50.93	0.8391	7.09
P2/3	$\alpha^{3/2}$	174.96	0.8863	8.81
D1	$\alpha^2$	300.58	0.8908	16.75
F1	$-\ln(1-\alpha)$	163.78	0.9982	13.20
A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	32.63	0.9790	7.98
A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	47.20	0.9829	5.62
A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	76.34	0.9859	0.92
D3	$[1-(1-\alpha)]^{1/3}]^2$	226.98	0.9949	39.67
R3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	144.75	0.9612	6.94
R2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	136.04	0.9426	5.19
D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	265.15	0.9242	21.72

азота, сополимер расщепляется на низкомолекулярные продукты. Метод Коутса–Редферна позволил рассчитать предэкспоненту и модель реакции:  $A = 1.69 \times 10^{-17}$  и  $f(\alpha) = [(1 - (1 - \alpha))^{1/3}]^2$  соответственно.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Boenig H.V.* Unsaturated Polyesters: Structure and Properties. Amsterdam: Elsevier, 1964.
- 2. *Benny C., Eby T.T.* // J. Applied Polymer Science. 2006. V. 100. P. 457.

https://doi.org/10.1007/s11595-009-4627-2

- Vinogradova S.V., Korshak V.V., Kul'chitskii V.I. et al. // Polymer Science U.S.S.R. 1968. V. 10. P. 1757. https://doi.org/10.1016/0032-3950(68)90368-7
- 4. *Johnson K.G., Yang L.S.* Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / Scheirs. J., *Long T.E.* Eds. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2004. P. 697–713.
- Ewa Kicko-Walczak // J. Applied Polymer Science.2003. V. 88. P. 2851. https://doi.org/10.1002/app.11723
- Burkeev M.Zh., Sarsenbekova A.Z., Tazhbayev Y.M., Figurinene I.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 12. P. 2183. https://doi.org/10.1134/S0036024415120067
- 7. Burkeev M.Zh., Sarsenbekova A.Z., Kudaibergen G.K., et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 7. P. 1252. https://doi.org/10.1134/S0044453719060281
- 8. *Vyazovkin S., Burnham A.K., Criadoc J.M. et al.* // Thermochimica Acta. 2011. V. 520. № 1–2. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034
- 9. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L. et al. // Thermochimica Acta. 2014. V. 590. №. 20. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036
- Burkeev M.Zh., Kudaibergen G.K., Burkeeva G.K. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 1145. https://doi.org/10.1134/S1070427218070121
- 11. *Kissinger H.E.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 1702.
- https://doi.org/10.1021/ac60131a045 12. *Akahira T., Sunose T. //* Sci. Technol .1971. V. 16. P. 22. https://doi.org/10.17221/115/2016-RAE
- Coats A.W., Redfern J.P. // Nature. 1964. V. 201. № 4914. P. 68. https://doi.org/10.1038/201068a0
- Koptelov A.A., Koptelov I.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. P. 1163. https://doi.org/10.1134/S1070427216090111

## \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_\_\_ И КАТАЛИЗ

УКД 544.4+502.1

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА И УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА В РАЗЛОЖЕНИИ ОКСИДА АЗОТА (I)

© 2021 г. К. О. Денисова<sup>*a*</sup>, А. А. Ильин<sup>*a*,\*</sup>, А. П. Ильин<sup>*a*</sup>, Ю. Н. Сахарова<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\**e-mail: ilyin@isuct.ru* Поступила в редакцию 08.02.2021 г. После доработки 17.02.2021 г. Принята к публикации 19.02.2021 г.

Исследован процесс получения катализатора разложения оксида азота (I) путем механохимического синтеза феррита кобальта из смеси оксалатов и железа. Установлено, что применение предварительной механохимической активации исходных компонентов в ролико-кольцевой вибрационной мельнице позволяет снизить температуру синтеза феррита кобальта до 300°С и, как следствие, получить продукт с более развитой удельной поверхностью и пористой структурой. Исследованы каталитические свойства феррита кобальта с различным соотношением основных компонентов CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.7–1.3 в интервале температур 100–500°С. Доказано, что при увеличении содержания CoO в составе феррита кобальта до соотношения 1.3 приводит к снижению 50-го % разложения N<sub>2</sub>O с 420 до 370°С. Выявлено влияние наличия водяного пара, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> в реакционном технологическом газе, установлено влияние давления и температуры на активность катализатора на основе феррита кобальта в реакции разложения N<sub>2</sub>O.

*Ключевые слова*: оксид азота (I), феррит кобальта, каталитическая активность **DOI:** 10.31857/S0044453721100058

Оксид азота (I) практически всегда является сопутствующим продуктом в процессах, связанных с химической переработкой соединений связанного азота и сжигания органического топлива. Он принадлежит к числу мощных парниковых газов из-за его длительного воздействия на атмосферу (110–150 лет). Его влияние на окружающую среду в 310 раз сильнее, чем у CO<sub>2</sub> [1, 2].

Возрастающие объемы выбросов  $N_2O$  вследствие интенсификации химических производств, увеличения количества транспортной техники и шахтных разработок свидетельствуют об актуальности работ по совершенствованию существующих средств защиты атмосферы Земли и воздуха рабочих зон [3].

Одним из источников выбросов оксида азота (I) в атмосферу является производство азотной кислоты. Общий объем производства HNO<sub>3</sub> в России превышает 23.7 млн т/год [1]. В данном производстве образование закиси азота возможно по двум химическим маршрутам:

 В процессе окисления аммиака в каталитическом реакторе оксид азота (I) образуется в качестве нецелевого побочного продукта:

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O.$$
 (1)

2. В процессе низкотемпературного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком; N<sub>2</sub>O образуется в качестве продуктов реакции:

$$2NH_3 + 8NO \rightarrow 5N_2O + 3H_2O, \qquad (2)$$

$$4NH_3 + 3O_2 + 4NO \rightarrow 4N_2O + 6H_2O.$$
 (3)

В промышленности низкотемпературное селективное восстановление оксидов азота в выхлопных газах происходит при температурах 300– 330°С с применением алюмованадиевых катализаторов. При этом остаточное содержание оксидов азота в выхлопных газах не должно превышать 0.005%. Кроме оксидов азота в газе содержится водяной пар в количестве 2.5%, кислород около 4% и азот [3]. Каталитическая очистка осуществляется при давлении, соответствующем давлению в абсорбционной колонне, то есть при 0.716 МПа – в схеме УКЛ-7 и 1.11 МПа – в схеме AK-72 [4, 5].

Эффективность процесса каталитического восстановления оксида азота (I) определяется, прежде всего, активностью применяемого катализатора. Наиболее высокой каталитической активностью обладают катализаторы на основе платины, родия и палладия, содержание которых в катализаторах колеблется в пределах 0.1-2 мас. % и железосодержащие цеолиты [6]. Кроме того, было показано, что цеолиты с различной структурой каркаса могут быть использованы для разложения N<sub>2</sub>O. Цеолиты MFI (ZSM-5), бета (BEA) и феррьерит (FER), выступают в качестве носителей Fe [7]. В работе [7] установлено, что низкомодульный цеолит Fe-FER был наиболее активным, достигая конверсии 85% при 450°С. Катализаторы на основе драгоценных металлов очень дороги, поэтому ведутся изыскания катализаторов, не содержащих благородных металлов. Такие катализаторы, как правило, менее активны, однако целесообразность их использования диктуется широкой доступностью и низкой стоимостью [8].

Известно значительное количество работ, в которых исследуются катализаторы для процесса разложения оксида азота (I) при температуре 700°С и выше [8, 9]. В настоящее время все большее распространение получают катализаторы, полученные на основе оксидов кобальта II-III путем их промотирования добавками  $Fe_2O_3$ , ZnO, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO [8–13]. B pa6otax [9, 10] было установлено, что железосодержащие цеолиты и смешанные оксиды со структурами шпинели (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и перовскита (La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>) являются перспективными катализаторами для низкотемпературного разложения N<sub>2</sub>O. В работе [12] представлены результаты по соотношению основных компонентов катализатора Со<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СеО<sub>2</sub>. Показано, что добавление оксида кобальта в носитель CeO<sub>2</sub> значительно увеличивает степень разложения N<sub>2</sub>O и понижает температуру процесса. Наилучшие характеристики катализатора для разложения N2O объясняются, главным образом, содержанием активных иентров на поверхности Co<sup>2+</sup> в сочетании с их повышенным окислительно-восстановительным и текстурным воздействием.

Из представленных исследований катализаторов разложения оксида азота (I) можно выделить оксидные каталитические системы на основе 3*d*металлов, как правило, обладающие высокой каталитической активностью, но, при этом имеющих низкую стоимость по сравнению с металлами платиновой группы. Такие катализаторы могут применяться в широкой температурной области в зависимости от их свойств.

Особый интерес представляют оксиды со структурой шпинели, содержащие в своем составе оксиды кобальта (II) и железа (III), проявляющие высокую активность благодаря способности легко образовывать поверхностные кислородные вакансии, которые играют роль активных центров в каталитическом разложении оксида азота (I).

В работах [13, 14] исследована активность железокобальтового катализатора на основе феррита кобальта в процессе разложения оксида азота (I). Было установлено, что введение избытка оксида кобальта в состав катализатора приводит к увеличению концентрации бренстедовских и льюисовских центров, что позволяет понизить температуру конверсии N<sub>2</sub>O с 540 до 463°C. Полученные экспериментальные ланные свилетельствуют об изменении кислотно-основного состояния поверхности железокобальтового катализатора на основе феррита кобальта при его модифицировании оксидом кобальта (III), что способствует развитию представлений о механизме взаимодействия основного катализатора в процессе разложения оксида азота (I). Установлено, что реакционная способность катализаторов по отношению к газам восстановителям определяется в первую очередь активностью окислительно-восстановительного взаимодействия с участием хемосорбированных форм кислорода на поверхности. Следует отметить, что в реальных условиях отходящие газы производств азотной и адипиновой кислот помимо закиси азота содержат кислород и водяной пар [14], которые могут оказывать ингибирующее действие на активность катализатора.

По этой причине в данной работе исследовано влияние технологических факторов на каталитические свойства  $CoFe_2O_4$  в реакции разложения  $N_2O$ . Кроме того изучено влияние присутствия кислорода, водяного пара и водорода в реакционном газе на процесс обезвреживания  $N_2O$ , а также необходимо установить влияние соотношения  $CoO : Fe_2O_3$  и давления в реакторе на процесс каталитического разложения оксида азота (I).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы катализатора приготовлены путем совместной механической активации компонентов – оксалатов железа ( $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) и кобальта ( $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ), взятых с различным соотношением (в пересчете на оксиды  $CoO : Fe_2O_3 = 0.7-1.3$ ). Механическая активация проводилась в ролико-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия) с частотой колебания 930 мин<sup>-1</sup>. Амплитуда вибрации в радиальном направлении – 10 мм, в аксиальном – 1 мм; масса мелющих тел – 1194 г, масса загружаемого материала – 20.0–40.0 г при достигаемом ускорении 3g.

Метод качественного рентгеновского анализа исследуемых образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием Си $K\alpha$ -излучения. Съемку профилей интерференционных линий проводили при ширине щелей  $0.5 \times 0.5$  мм, шаге съемки  $0.01^{\circ}$  и скорости вращения гониометра 2К/мин по шкале. Размеры областей когерентного рассеяния ( $D_{\text{окр}}$ ) и среднеквадратичное значение микродеформаций  $\varepsilon$  были рассчитаны



1503

**Рис. 1.** Рентгенограммы продуктов термической обработки  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  и  $CoFe_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Температура прокаливания, °C: 300 (a), 350 (б), 400 (в), 450 (г). Индексируемые фазы:  $I - CoFe_2O_4$ ,  $2 - Co_3O_4$ .

по данным рентгеноструктурного анализа методом ГАФРЛ.

Площадь поверхности, изотермы адсорбциидесорбции и данные по распределению пор по размерам получены на приборе Sorbi-MS, методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции – десорбции азота.

Каталитическую активность экспериментальных образцов исследовали на установке проточного типа ПКУ-2. Катализатор фракции 0.25–0.5 мм загружали в стальной реактор. Состав исходной реакционной смеси:  $N_2 - 99\%$ ,  $N_2O - 1\%$ . При изучении влияния состава среды на процесс разложения  $N_2O$  в реакционную газовую смесь дополнительно дозировали:  $H_2 - 1-3\%$ ,  $O_2 - 1-3\%$ ,  $H_2O - 1-3\%$ . Объемная скорость газа составляла 20000 ч<sup>-1</sup>. Для определения продуктов реакции использовался газовый хроматограф Кристаллюкс – 4000 М. (Экспериментальная часть работы выполнена на приборах Центра коллективного пользования ИГХТУ авторами лично.)

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из проведенного аналитического обзора [10, 11] опубликованных работ, наиболее "удобным" объектом изучения механизма формирования структуры феррита кобальта являются оксалаты кобальта и железа. В образцах состава CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется феррит кобальта CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, который имеет структуру шпинели [12–14].

Для установления фазового состава полученных образцов проводился рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ при различном времени активации оксалатов кобальта и железа. Установлено, что в процессе механической обработки смеси не происходит разложения оксалатов и не образуются новые продукты. Увеличение времени обработки до 45 мин лишь приводит к уменьшению интенсивности характеристических рентгеновских рефлексов.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что термическая обработка стехиометрической смеси, подвергнутой механической активации при температуре 300°С, приводит к появлению набора рефлексов, характерных для феррита кобальта с наименьшей интенсивностью пиков, и к кристаллизации без изменений в полученных фазах (рис. 1). С увеличением температуры прокаливания образцов феррита кобальта, его кристаллическая структура становится более совершенной, что находит свое отражение в увеличении интенсивности рентгеновских рефлексов.

Средний размер кристаллитов, определенный из величин уширений рентгеновских рефлексов, изменялся в диапазоне от 18 нм до 30 нм в зависимости от температуры прокаливания 300–450°С. Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что с ростом температуры синтеза совершенство структуры кристаллов растет и уширение дифракционных линии образцов, синтезированных

<i>T</i> , °C		300	350	400	450
a, Å	(0.7)	8.352	8.351	8.351	8.35
	(1.0)	8.288	8.316	8.378	8.377
	(1.3)	8.262	8.278	8.288	8.320
$S_{ m yg},{ m M}^2/{ m \Gamma}$	(0.7)	89.5	64.5	26.8	8.8
	(1.0)	117	87	34.2	10.7
	(1.3)	197	131	118	109
D <sub>окр</sub> , Å	(0.7)	286	291	300	324
	(1.0)	262	262	264	299
	(1.3)	204	208	210	280
ε, %	(0.7)	0.38	0.32	0.22	0.18
	(1.0)	0.48	0.4	0.30	0.21
	(1.3)	0.72	0.65	0.60	0.62
<i>V</i> , см <sup>3</sup> /г	(0.7)	0.138	0.117	0.042	0.017
	(1.0)	0.151	0.138	0.063	0.023
	(1.3)	0.215	0.178	0.091	0.037

**Таблица 1.** Структурно-механические характеристики  $\mathrm{CoFe_2O_4}$ 

Обозначения: T – температура прокаливания, a – параметр кристаллической решетки,  $\varepsilon$  – величина микродеформаций, V – суммарный объем пор. Значения в скобках – соотношение CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

при высоких температурах, обусловлено, главным образом, малым размером кристаллитов (порядка 20—30 нм).

Изменение удельной площади поверхности существенно зависит от формы и размера частиц. В таблице 1 представлена зависимость удельной поверхности и размер кристаллов от соотношения Co: Fe в структуре феррита кобальта. Было



**Рис. 2.** Влияние соотношения CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на активность катализатора в реакции разложения N<sub>2</sub>O. I – Fe – ZSM-5 [7], соотношение CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: II – 0.7; III – 1; IV – 1.3,  $t_{np.}$  = 300°C;  $\alpha$  – степень конверсии.

замечено резкое уменьшение размера кристаллитов с 260 до 190 нм при увеличении содержания оксида кобальта с 0.7 до 1.3 в составе феррита кобальта. Наблюдаемое уменьшение размера кристаллитов может быть связано с увеличением размеров элементарной ячейки и заменой ионов Fe<sup>3+</sup> ионами Co<sup>2+</sup>, чем меньше размер частиц, тем больше удельная поверхность, которая составляет 197 м<sup>2</sup>/г для образца с соотношением компонентов CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.3.

Синтезированные материалы имеют развитую поверхность. Следовало предположить наличие у таких образцов адсорбционной и каталитической активности.

#### Влияние соотношения CoO: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на активность катализатора в реакции разложения N<sub>2</sub>O

Оксид азота (I) является достаточно стабильным и нереакционноспособным при температуре и давлении окружающей среды [15].  $N_2O$  экзотермически разлагается с заметной скоростью только при температуре выше 800°С по реакции:

$$N_2 O \to N_2 + (1/2)O_2.$$
 (4)

Полного термического разложения N<sub>2</sub>O практически невозможно достичь без катализатора.

Наибольшее влияние на конверсию закиси азота оказывает температура, при которой происходит процесс. Также степень разложения  $N_2O$  на азот и кислород зависит от давления в каталитическом реакторе и состава реакционного газа [16].

Как следует из представленных данных (рис. 2), наиболее активным катализатором в реакции разложения N<sub>2</sub>O является образец, полученный путем прокаливания при 300°С механоактивированной смеси оксалатов кобальта и железа в соотношении CoO :  $Fe_2O_3 = 1.3$ . Степень разложения N<sub>2</sub>O на данном образце составляет 100% при температуре 463°С. Уменьшение содержания СоО в образцах приводит к значительному снижению каталитической активности, особенно в области температур 300-450°С. Так, СоFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> стехиометрического состава показывает 50%-ную степень разложения оксида азота (I) при 403°С. Уменьшение соотношения CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 0.7 приводит к увеличению температуры 50%-го разложения N<sub>2</sub>O до 422°C. Следует отметить, что соотношение СоО: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не оказывает существенного влияния на температуру полного разложения закиси азота, которая составляет 475-490°С при атмосферном давлении. Для сравнения показана активность цеолитного катализатора Fe – ZSM-5, содержащего 0.16 мас.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющего 50%ную конверсию N<sub>2</sub>O при 550°C [7]. При равных

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021



Рис. 3. Влияние давления на активность катализатора на основе CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Соотношение CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.3; Давление в реакторе  $P_{\rm H36}$ , МПа: 1 - 0.1, 2 - 0.2, 3 - 0.4, 4 - 0.6; 5 - 0.8; 6 - 1.1.

условиях катализатор на основе цеолита показал более низкие каталитические характеристики для процесса разложения N<sub>2</sub>O.

#### Влияние давления

В производстве азотной кислоты восстановление оксидов азота, содержащихся в выхлопных газах, в разных схемах производства может осуществляться при давлении от 0.4 до 1.1 МПа [4, 17]. Давление – один из основных, наряду с температурой параметров, оказывающий влияние на процесс разложения N<sub>2</sub>O. По этой причине нами были проведены более детальные исследования влияния давления на процесс разложения закиси азота. На рис. 3 представлена зависимость степени разложения N<sub>2</sub>O от давления. Показано, что vвеличение давление с 0.1 МПа до 1.1 МПа позволяет увеличить степень разложения закиси азота в 6 раз. Так, например при температуре 310°С и давлении 0.1 МПа степень разложения составляет всего лишь 17%, а при 1.1 МПа 100%.

Таким образом увеличение давление позволяет в 6—7 раз снизить объем катализатора и увеличить объемную скорость газа. Увеличение температуры 100-% приращения  $N_2O$  снижает температуру разложения  $N_2O$  с 475°C до 311°C.

#### Влияние водяного пара и кислорода на разложение N<sub>2</sub>O

Процессы образования азотной кислоты в промышленной практике протекают как при поглощении оксидов азота водой, так и в условиях



**Рис. 4.** Влияние водяного пара на разложение  $N_2O$ . Соотношение CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =1.3; Состав газа:  $1 - N_2 - 99\%$ ,  $N_2O - 1\%$ ;  $2 - N_2 - 98\%$ ,  $N_2O - 1\%$ ,  $H_2O - 1\%$ ;  $3 - N_2 - 96\%$ ,  $N_2O - 1\%$  H<sub>2</sub>O - 3%. Давление в реакторе: 0.9 МПа.

конденсации паров реакционной воды в нитрозных газах при их охлаждении [17, 18].

В присутствии водяного пара увеличивается температура зажигания катализатора. В результате полное разложение N2O достигается при температуре 320°С при содержании водяного пара в количестве 1%. Увеличение содержания водяного пара в газовой смеси до 3% вызывает более существенное изменение температурного интервала работы катализатора. Так, температура полного разложения N<sub>2</sub>O составляет более 400°C. При наличии водяного пара в газовой смеси снижение температуры работы катализатора может быть достигнуто, лишь изменением соотношения основных компонентов, при одинаковых условиях работы. В результате увеличения содержания оксида кобальта до соотношения  $CoO : Fe_2O_3 = 1.3$  температура полного разложения снизилась с 420°С до 360°С (рис. 4).

Ингибирование кислородом реакции разложения  $N_2O$  более интенсивно в оксидах с более низкой теплотой образования [19, 20]. Учитывая, что теплота образования является характеристикой прочности связи металл-кислород, влияние кислорода на разложение  $N_2O$  рационализировано на основе связи металл-кислород [21–23].

На рис. 5 показана каталитическая активность феррита кобальта составом CoO :  $Fe_2O_3 = 1.3$  в реакции разложения закиси азота в присутствии кислорода при давлении 0.2 МПа. Процесс рекомбинации кислорода на феррите кобальта с преобладанием CoO типа шпинели происходит намного проще и почти непосредственно следует за разрывом связи O – N<sub>2</sub> [24]. Шпинели кобальта



**Рис. 5.** Влияние присутствия кислорода в газовой смеси на процесс разложения  $N_2O$ . Давление в реакторе  $P_{и36} = 0.2$  МПа. Соотношение CoO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.3. Состав исходной газовой смеси:  $1 - N_2 - 99\%$ ,  $N_2O - 1\%$ ;  $2 - N_2 - 98\%$ ,  $N_2O - 1\%$ ,  $O_2 - 1\%$ ;  $3 - N_2 - 96\%$ ,  $N_2O - 1\%$ ,  $O_2 - 1\%$ ,  $O_2 - 3\%$ .

более устойчивы к окислению в трехвалентные оксиды так, как обладают поверхностно-окислительно-восстановительным потенциалом пары для оксидных катализаторов [25]. Следует отметить, что активность катализатора восстанавливается при удалении кислорода из исходного газа. Этот результат ясно указывает на то, что ингибирование вызвано обратимой адсорбцией кислорода с активных центров поверхности феррита кобальта. Исследование подтверждает, что существует конкурентная адсорбция между оксидом азота (I) и молекулярным кислородом по центрам адсорбции, доступных на поверхности феррита кобальта.

Таким образом, методом механохимического синтеза была приготовлена серия оксидных катализаторов со структурой шпинели соотношением компонентов CoO :  $Fe_2O_3 = 0.7 - 1.3$ . Показано, что при возрастании содержания оксида кобальта с 0.7 до 1.3 происходит увеличение удельной поверхности образцов с 95 до 197 м<sup>2</sup>/г и снижение степени кристалличности шпинели, за счет повышения дисперсности первичных частиц и дисперсности. Установлена корреляция между каталитической активностью образцов в реакции разложения закиси азота и количеством содержания оксида кобальта (в пересчете на СоО). Максимальной активностью характеризуется образец соотношением компонентов  $CoFe_2O_4$ С  $CoO: Fe_2O_3 = 1.3$ , для которого наблюдается снижение температуры процесса разложения N<sub>2</sub>O на 40-80°С. При предварительной обработке катализатора в Не наблюдалась более высокая активность, чем при предварительной обработке в  $N_2O$ . Выявлено обратимое влияние водяного пара и кислорода на активность катализатора в реакции разложения закиси азота.

Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданная при поддержке Минобрнауки РФ на 2012–2022) тема № FZZW-2020-0010) и при стипендиальной поддержке Президента РФ (№ 15493ГУ/2020).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Богачев А.П., Слободчиков А.М., Хомяк В.В.* // Ученые заметки ТОГУ. 2017. Т. 8. № 1. С. 92.
- 2. Закиров В.А. // Химия и жизнь. 2012. № 4. С. 18.
- 3. Исупова Л.А., Иванова Ю.А. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 725–740. https://doi.org/10.1134/S0453881119060054
- 4. *Ильин А.П., Кунин А.В.* Производство азотной кислоты. СПб.: Лань, 2013. 256 с.
- 5. Денисова К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н. и др. // Рос. хим. журн. 2017. Т. 61. № 2. С. 46.
- 6. *Richards N., Nowicka E., James H.C. et al.* // Topics in Catalysis. 2018. V. 61. № 18–19. P. 1983. https://doi.org/10.1007/s11244-018-1024-0
- Sklenak S., Andrikopoulos P.C., Boekfa B. // J. Catal. 2010. V. 272. № 2. P. 262. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.008
- 8. *Колесников И.М.* Катализ в газонефтяной отрасли. М.: 2012. 471 с.
- 9. Темкин М.И., Морозов Н.М., Апельбаум Л.О. и др. // Проблемы физической химии. 1959. № 2. С. 14.
- 10. *Морозов И.М., Лукьянова М.И., Темкин М.И.* // Кинетика и катализ. 1966. № 1. С. 172.
- Maniak G., Stelmachowski P. // Catalysis communication. 2011. № 15. P. 127. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.08.027
- 12. *Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П.* // Рос. хим. журн. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 44. № 1. С. 71.
- Денисова К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 784. https://doi.org/10.31857/S004035712005005X
- 14. Денисова К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 6. С. 948. https://doi.org/10.31857/S0044460X20060169
- Pirngruber G.D., Frunz L., Pieterse J.A.Z. // J. of Catalysis. 2006. V. 243. № 2. P. 340. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.08.006
- Obalova L., Maniak G., Karásková K. et al. // Catalysis Communications. 2012. V. 12. P. 1055. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.017
- Russo N., Fino D., Saracco G. et al. // Catalysis Today. 2007. V. 46. № 12. P. 4226. https://doi.org/10.1021/ie0612008
- 18. *Lykaki M., Papista E.* // Catalysts. 2019. № 9. P. 233. https://doi.org/10.3390/catal9030233

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

- 19. Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Дубова И.А. и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2012. Т. 55. № 10. С. 75.
- Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 577. https://doi.org/10.31857/S0453881120040103
- 21. *Javoy S., Mevel R., Paillard C.E.* // J. of Chemical Kinetics. 2009. V. 5. № 41. P. 357. https://doi.org/10.1002/kin.20401
- 22. Агаев С.А., Гасан-заде Г.А., Султанов М.Ю. // Азербайджанский хим. журн. 1978. № 1. С. 19.
- 23. Гайдей Т.П. // Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах. 2018. С. 34.
- 24. *Cho C.M., Nunotani N., Imanaka N. //* J. of Asian ceramic societies. 2019. V. 7. № 4. P. 518. https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1675941
- 25. *Grzybek G., Stelmachowski P., Stanek J.J.* // Catalysis Communications. 2011. V. 1. № 15. P. 127. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.08.027

## \_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_ И КАТАЛИЗ

УДК: 544.43;577.164.16

# МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЦИАНОКОБАЛАМИНА С ВОССТАНОВЛЕННЫМ ФЛАВИНМОНОНУКЛЕОТИДОМ

© 2021 г. И. А. Деревеньков<sup>а,\*</sup>, К. А. Угодин<sup>а</sup>, С. В. Макаров<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия \*e-mail: derevenkov@gmail.com Поступила в редакцию 21.03.2021 г. После доработки 30.03.2021 г. Принята к публикации 01.04.2021 г.

Изучена кинетика реакции цианокобаламина (витамина  $B_{12}$ , CNCbl) с восстановленной формой флавинмононуклеотида (FMNH2) в слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах. Показано, что FMNH2 способен восстанавливать CNCbl до кобаламина(II) (Cbl(II)). Установлено, что в реакции способны участвовать протонированная, моно- и дидепротонированные формы FMNH2. Механизм реакции включает медленное замещение 5,6-диметилбензимидазольного нуклеотида молекулой FMNH2, быстрый перенос электрона с FMNH2 на ион Co(III) и последующую диссоциацию цианида. Реакция протекает обратимо, что объясняется способностью окисленной формы FMNH2 (FMN) взаимодействовать с комплексом Cbl(II).

*Ключевые слова*: витамин B<sub>12</sub>, флавины, флавинмононуклеотид, редокс реакции, кинетика **DOI:** 10.31857/S004445372110006X

Кобаламины (витамин  $B_{12}$ ; Cbl; рис. 1) являются природными комплексами кобальта с корриновым макроциклом, в которых нижнее аксиальное положение занято атомом азота 5,6-диметилбензимидазольного нуклеотида (ДМБИ), а верхнее различными группами X ( $H_2O$ ,  $CN^-$ ,  $CH_3^$ и др.) [1, 2]. Коферментными формами кобаламинов являются метил-(MeCbl) и аденозилкобаламин (AdoCbl), входящие в состав метионинсинтазы и метилмалонил-КоА-мутазы, соответственно [3].

Одной из ключевых стадий внутриклеточной переработки кобаламинов является их делигандирование с участием CblC-белка [4-6]. Удаление верхних аксиальных лигандов в MeCbl и AdoCbl, связанных в комплекс с CblC-белком, включает нуклеофильную атаку Со-С-связи тиольной группой глутатиона. в результате чего образуется тиоэфир и Co(I)-форма кобаламина [7, 8]. Катализируемое СЫС-белком децианирование цианокобаламина (CNCbl) протекает при участии флавинмононуклеотида (FMN; рис. 1). FMN переносит электрон с восстановленного никотинамидадениндинуклеотидфосфата (NA-DPH) на ион Co(III) [9, 10]. Восстановление кобаламина(III) (Cbl(III)) приводит к диссоциации цианида из комплекса [11]. При участии FMN также протекает восстановление связанного в комплекс с CblC-белком аквакобаламина (H<sub>2</sub>OC-

bl) до Cbl(II) [12]. Показано, что рибофлавин (Rib) способен катализировать восстановление  $H_2OCbl$  до Cbl(II) восстановленным никотинамидадениндинуклеотидом (NADH) [12]. Реакция протекает через образование комплекса с переносом заряда между Rib и NADH и последующее быстрое взаимодействие комплекса с  $H_2OCbl$ . Кроме того, флавины входят в состав редуктазы метионинсинтазы [13–15], которая восстанавливает неспособный принимать метильную группу от метилтетрагидрофолата кобаламин(II) до Cbl(I).

Механизм переноса электрона с NADPH на CNCbl при участии FMN в настоящее время не известен. В частности, не установлено, какая форма FMN непосредственно взаимодействует с CNCbl и является ли обязательным условием реакции предварительное отщепление ДМБИ от иона Co(III) для взаимодействия с восстановленным FMN. С целью установления механизма процесса в настоящей работе изучена реакция CNCbl с восстановленной формой FMN (FMNH2).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цианокобаламин (CNCbl; 98%; J&K Scientific), натриевая соль флавинмононуклеотида (FMN; 73%; J&K Scientific), раствор хлорида титана(III) в HCl (≥12%; Sigma) использовались без





Рис. 1. Структурные формулы цианокобаламина (I) и флавинмононуклеотида (II).

дополнительной очистки. Для создания анаэробных условий через растворы пропускали аргон. FMNH2 был синтезирован восстановлением FMN двукратным избытком титана(III) в цитратном буфере (pH 4) в анаэробных условиях. Аквацианокобинамид получали из CNCbl по методике [16].

Буферные растворы (ацетатный, фосфатный и боратный) были использованы для поддержания постоянного значения pH в ходе выполнения экспериментов.

Спектрофотометрические исследования выполнялись на термостатируемом ( $\pm 0.1^{\circ}$ C) спектрофотометре Cary 50 в герметичных кварцевых кюветах при 37.0°C. Кинетика реакции CNCbl с FMNH2 контролировалась по изменению оптической плотности при 550 нм, соответствующей максимуму поглощения CNCbl, где поглощение FMNH2 и FMN выражено слабо. Экспериментальные данные были проанализированы с помощью программного обеспечения Origin 7.5.

Значения pH растворов определялись с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-103 (СЕМИ-КО), оснащенного электродом ЭСК-10601/7 (Измерительная техника). Электрод предварительно был откалиброван с использованием стандартных буферных растворов (pH 1.65–12.45).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Добавление FMNH2 к CNCbl приводит к изменениям в электронном спектре поглощения (ЭСП), представленным на рис. 2. Наблюдается падение максимума при 550 нм, соответствующего CNCbl, и рост поглощения в диапазоне 375-501 нм, что объясняется накоплением в растворе Cbl(II), имеющего максимум поглощения при 475 нм (рис. 3a) [17], и FMN, поглощающего при 445 нм (рис. 36). ЭСП, полученный в результате вычитания из спектра смеси продуктов реакции спектра FMN (рис. 3а), показывает наличие максимума при 475 нм, что подтверждает присутствие в системе Cbl(II), а также наблюдается пик при 550 нм, характерный для исходного CNCbl. Это свидетельствует о том, что восстановление CNCbl в Cbl(II) протекает не полностью, что может быть связано с обратимостью процесса. Полное превращение CNCbl в Cbl(II) не наблюдается и в присутствии десятикратного избытка FMNH2 по отношению к CNCbl.



**Рис. 2.** ЭСП, записанные в ходе реакции CNCbl ( $5.0 \times \times 10^{-5}$  M) с FMNH2 ( $2.0 \times 10^{-4}$  M) при pH 6.8, 37.0°C.

Изучена кинетика реакции CNCbl с FMNH2. Типичная кинетическая кривая, полученная в присутствии десятикратного избытка FMNH2 по отношению к CNCbl, приведена на рис. 4. Она описывается уравнением экспоненты, что говорит о первом порядке реакции по CNCbl. Зависимость начальной скорости реакции ( $r_0$ ) от концентрации FMNH2 линейна и проходит через начало координат (рис. 5), что указывает на первый порядок реакции по FMNH2.

Делением тангенса угла наклона зависимости  $r_0$  от [FMNH2] на начальную концентрацию CNCbl получены константы скорости (k') в диа-

пазоне pH от 4.5 до 9.2. Зависимость k' от pH имеет вид S-образной кривой в диапазоне pH от 4.5 до 8.0, а при pH > 8.0 наблюдается дальнейший рост k' (рис. 6). Кислотно-основные свойства CNCbl не меняются в этом диапазоне pH, тогда как FMNH2 участвует в нейтральной среде в равновесии:



т.е. происходит депротонирование  $N_1$ –H-группы молекулы FMNH2. Депротонирование  $N_3$ –H-группы протекает в сильнощелочной среде (р $K_a$  около 14 при 15°C), тогда как депротонирование  $N_5$ –H-группы в водной среде маловероятно [18].

Таким образом, в реакции с CNCbl могут принимать участие формы FMNH2 с протонированными  $N_1$ - и  $N_3$ -атомами азота (I), с депротонированным  $N_1$ - и протонированным  $N_3$ -атомом азота (II) и с депротонированными  $N_1$ - и  $N_3$ -атомами азота (III). С учетом этих реакций получено уравнение:

$$k' = \frac{k_1}{1 + 10^{-pK_{a1} + pH} + 10^{-pK_{a1} - pK_{a2} + 2pH}} + \frac{k_2}{1 + 10^{-pH + pK_{a1}} + 10^{-pK_{a2} + pH}} + (2) + \frac{k_3}{10^{-pH + pK_{a2}} + 10^{-2pH + pK_{a1} + pK_{a2}}},$$



**Рис. 3.** ЭСП смеси продуктов реакции CNCbl ( $5.0 \times 10^{-5}$  M) с FMNH2 (1,a;  $2.0 \times 10^{-4}$  M), смеси продуктов реакции CNCbl ( $5.0 \times 10^{-5}$  M) с FMNH2 ( $2.0 \times 10^{-4}$  M) после вычета поглощения FMN (2,a), CNCbl (3,a;  $5.0 \times 10^{-5}$  M), Cbl(II) (4,a;  $5.0 \times 10^{-5}$  M), FMN (1,6;  $7.0 \times 10^{-5}$  M) и FMNH2 (2,6;  $7.0 \times 10^{-5}$  M) при рН 7.0,  $25.0^{\circ}$ C.



**Рис. 4.** Пример кинетической кривой реакции между CNCbl  $(5.0 \times 10^{-5} \text{ M})$  и FMNH2  $(5.0 \times 10^{-4} \text{ M})$  при pH 6.8, 37.0°C.

где  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  – константы скорости для реакций CNCbl с I, II и III формами FMNH2, соответственно, л/(моль с);  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  – константы ионизации N1–H- и N3–H-групп соответственно, л/моль. С использованием этого уравнения были получены следующие значения:  $k_1 = (0.7 \pm 0.2)$  л/(моль с);  $k_2 = (7.4 \pm 0.5)$  л/(моль с);  $pK_{a1} = (6.5 \pm 0.1)$  (37.0°С). Надежные значения  $k_3$ и  $pK_{a1}$  не были получены.

Проведено сравнение реакций FMNH2 с CNCbl и аквацианокобинамидом, безнуклеотидным производным CNCbl. В случае аквацианокобинамида реакция с FMNH2 приводит к образованию кобинамида (II) и FMN и протекает в момент смешивания реагентов, т.е. отщепление ДМБИ при связывании CblC-белком существенно облегчает децианирование CNCbl. Вероятно, это объясняется наличием в молекуле аквацианокобинамида лабильной молекулы воды, которая легко замещается молекулой FMNH2, после чего происходит перенос электрона.

Известно, что электрохимическое восстановление CNCbl протекает двухэлектронно до Co(I) [1]. Поскольку электродный потенциал для пары CNCbl/Cbl(I) (-0.76 В по стандартному водородному электроду в смеси диметилсульфоксид/изопропанол при 22°C [11]) значительно ниже потенциала пары FMN/FMNH2 (-0.21 В по стандартному водородному электроду при 20°C, pH 7 [19]), внешнесферный перенос электрона с FMNH2 на CNCbl маловероятен.

Ранее установлено, что взаимодействие CNCbl с дитионитом и гидроксиметансульфинатом протекает через лимитирующую стадию диссоциа-



**Рис. 5.** Зависимость начальной скорости реакции ( $r_0$ ) между CNCbl (5.0 × 10<sup>-5</sup> M) и FMNH2 от [FMNH2] при pH 6.8, 37.0°C.

ции ДМБИ и последующее более быстрое связывание восстановителя и перенос электрона [20]. Вероятно, в случае реакции CNCbl с FMNH2 первой стадией является медленная диссоциация ДМБИ, после чего протекает более быстрое связывание FMNH2. Протекание реакции через диссоциацию цианида маловероятно из-за чрезвычайно высокой константы связывания его кобаламином(III) [21]. В результате последующего переноса электрона образуются Co(II)-форма CNCbl и семихинон FMN. Далее Co(II)-форма CNCbl распадается до Cbl(II) и CN<sup>-</sup>, а семихинон



**Рис. 6.** Зависимость *k*' от рН при 25°С.

2021

FMN неустойчив в нейтральной среде и диспропорционирует до FMN и FMNH2 [22, 23]. Таким образом, взаимодействие CNCbl с FMNH2 можно представить схемой:



Поскольку восстановление CNCbl до Cbl(II) при участии FMNH2 протекает не полностью, то можно предположить, что Cbl(II) способен окисляться флавинмононуклеотидом до Cbl(III). Однако добавление FMN к Cbl(II) не сопровождается изменениями в ЭСП. Вероятно, для протекания реакции требуется предварительная координация CN<sup>-</sup> на Cbl(II), которая снижает электродный потенциал пары Co(III)/Co(II). Существование комплекса Cbl(II) с CN<sup>-</sup> показано ранее [11]. Подобное поведение наблюдалось ранее в реакции дегидроаскорбиновой кислоты с Cbl(II) [24] в присутствии глутатиона: в отсутствие глутатиона реакция не протекает, а в его присутствии происходит образование Co(III)глутатионильного комплекса и аскорбиновой кислоты.

Таким образом, в данной работе установлено, что восстановленная форма флавинмононуклеотида способна восстанавливать цианокобаламин до кобаламина(II). Механизм процесса включает медленную диссоциацию 5,6-диметилбензимидазольного нуклеотида, последующую быструю координацию FMNH2 на ионе Co(III) и перенос электрона. Образующаяся Co(II)-форма связывает цианид более слабо, что приводит к его диссоциации из комплекса. В реакции могут принимать участие как протонированная форма FMNH2, так и депротонированные формы по N1- и N3-атомам. Реакция протекает обратимо, что объясняется способностью FMN окислять комплекс кобаламина(II) до Cbl(III). Установлено, что аквацианокобинамид (безнуклеотидное производное CNCbl) восстанавливается FMNH2 до кобинамида(II) со значительно более высокой скоростью чем CNCbl.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00147).
## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bridwell-Rabb J., Drennan C.L. // Curr. Opin. Chem. Biol. 2017. V. 37. P. 63.
- 2. Brown K.L. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2075.
- 3. Kräutler B. // Biochem. Soc. Trans. 2005. V. 33. P. 806.
- 4. Banerjee R. // ACS Chem. Biol. 2006. V. 1. P. 149.
- 5. *Hannibal L., DiBello P.M., Jacobsen D.W. //* Clin. Chem. Lab. Med. 2013. V. 51. P. 477.
- Gherasim C., Lofgren M., Banerjee R. // J. Biol. Chem. 2013. V. 288. P. 13186.
- Hannibal L., Kim J., Brasch N.E. et al. // Mol. Genet. Metab. 2009. V. 97. P. 260.
- Kim J., Hannibal L., Gherasim C., Jacobsen D.W., Banerjee R. // J. Biol. Chem. 2009. V. 284. P. 33418.
- Kim J., Gherasim C., Banerjee R. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2008. V. 105. P. 14551.
- Koutmos M., Gherasim C., Smith J.L., Banerjee R. // J. Biol. Chem. 2011. V. 286. P. 29780.
- Lexa D., Savéant J.M., Zickler J. // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 2655.
- Dereven'kov I.A., Hannibal L., Makarov S.V., Molodtsov P.A. // J. Biol. Inorg. Chem. 2020. V. 25. P. 125.

- Olteanu H., Banerjee R. // J. Biol. Chem. 2001. V. 276. P. 35558.
- 14. Olteanu H., Munson T., Banerjee R. // Biochemistry 2002. V. 41. P. 13378.
- Wolthers K.R., Scrutton N.S. // Biochemistry 2004. V. 43. P. 490.
- Zhou K., Zelder F. // J. Porphyrins Phthalocyanines 2011. V. 15. P. 555.
- 17. Stich T.A., Buan N.R., Brunold T.C. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 9735.
- Macheroux P., Ghisla S., Sanner C. et al. // BMC Biochemistry 2005. V. 6. article number 26.
- 19. Mayhew S.G. // Eur. J. Biochem. 1999. V. 265. P. 698.
- 20. Salnikov D.S., Dereven'kov I.A., Artyushina E.N., Makarov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. A 2013. V. 87. P. 44.
- George P., Irvine D.H., Glauser S.C. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1960. V. 88. P. 393.
- 22. Land E.J., Swallow A.J. // Biochemistry 1969. V. 8. P. 2117.
- 23. *Holmström B.* // Photochem. Photobiol. 1964. V. 3. P. 97.
- 24. Dereven'kov I.A., Hannibal L., Dürr M. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 839. P. 53.

\_\_\_\_\_ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА \_\_\_\_ И КАТАЛИЗ

УДК 541

# КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА И ПРОПАНОЛА-1 С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ АССОЦИАЦИИ

© 2021 г. Б. Я. Стуль<sup>*a*,\*</sup>

 <sup>a</sup> ΦГУП "НИИ Синтез", 115088, Москва, Россия \*e-mail: b.st@mail.ru Поступила в редакцию 03.02.2021 г. После доработки 29.03.2021 г. Принята к публикации 01.04.2021 г.

В условиях основного катализа на начальном участке исследована кинетика реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1 в отсутствие растворителя и в растворителях (додекан, *napa*-ксилол и 1,4-диоксан) при концентрациях оксида этилена в исходной смеси ~1 моль/л, катализатора (соответствующего алкоксида натрия) порядка  $10^{-1}-10^{-3}$  моль/л, давлении 1.4 МПа и температурах 80–150°С. Показано, что экспериментальные результаты, так же как и ранее в случае спиртов  $C_4-C_7$  адекватно описываются кинетическим уравнением первого порядка по концентрации спиртовых ассоциатов. Найдены параметры ассоциации, их температурные зависимости, а также исследовано поведение ассоциатов в различных растворителях. Сделано предположение, что отличие в свойствах параметров ассоциации спиртов  $C_2-C_3$  от спиртов  $C_4-C_7$  состоит в том, что первые из этих спиртов являются гидрофильными, а вторые – гидрофобными.

*Ключевые слова*: катализ, реакция оксиэтилирования спиртов, параметры ассоциации **DOI:** 10.31857/S0044453721100253

Реакция оксиэтилирования спиртов может быть представлена следующей схемой

ROH 
$$\xrightarrow{C_2H_4O}$$
 ROC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH  $\xrightarrow{C_2H_4O}$   
 $\xrightarrow{k_{1, \text{ набл}}}$  ROC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH  $\xrightarrow{C_2H_4O}$   
 $\xrightarrow{k_{1, \text{ набл}}}$  RO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>H  $\xrightarrow{C_2H_4O}$   
 $\xrightarrow{k_{2, \text{ набл}}}$   $\xrightarrow{C_2H_4O}$   $\mu$  T.Д.

Это необратимая последовательная по спирту реакция, которая может иметь много стадий, но в данном случае речь, в основном, идет о первой стадии реакции, характеризуемой константой скорости  $k_{0, \text{ набл}}$ .

Кинетика этой реакции была исследована в ряде работ, результаты которых обобщены в [1]. В этой работе показано, что в условиях основного катализа, когда реакция проводится в избытке спирта, то на начальном участке скорость реакции имеет первые порядки по концентрациям оксида этилена (ОЭ) и катализатора. Ожидающийся также первый порядок по концентрации спирта не наблюдается, а наблюдается непонятная сложная зависимость от концентрации спирта. Предполагается [1], что отклонения от кинетики первого порядка по концентрации спирта, связаны с ассоциацией молекул спирта за счет образования водородных связей. Ранее в работах [2, 3] и в ряде других наших работ была изучена кинетика реакции оксиэтилирования первичных спиртов нормального строения состава  $C_1$ ,  $C_4-C_7$  и  $C_{10}$ .

При этом было подмечено, что первый продукт реакции оказывает тормозящее влияние на скорость реакции. Исходя из этого было подобрано уравнение, которое описывает кинетику данной реакции в проточном реакторе смешения. Это уравнение имеет вид

$$W = (C_0^{\circ} - C_0)/\tau = k_{0, \text{ Habs}} C_k C_0 (C_c^{\circ} - nC_1), \quad (1)$$

где W – скорость реакции, определяемая по убыли ОЭ;  $C_0^{\circ}$  и  $C_0$  – концентрации ОЭ в исходной смеси и в реакторе соответственно;  $\tau$  – время пребывания реакционной смеси в реакторе;  $k_{0, \text{ набл}}$  – наблюдаемая константа скорости первой стадии реакции;  $C_k$  и  $C_1$  – концентрации в реакторе катализатора и первого продукта реакции соответственно;  $C_c^{\circ}$  – концентрация спирта в исходной смеси; n – константа, зависящая от температуры, которая в дальнейшем будет интерпретирована, как среднее число молекул спирта в линейном цепочечном спиртовом ассоциате. Следует отметить, что применение уравнения (1) ограничено областью концентраций и конверсий для которых выполняется условие  $C_c^{\circ} > nC_1$ . При n = 1 уравнение (1) обращается в уравнение 1-го порядка по концентрации спирта.

Для того что бы придать физический смысл параметру *n* и уравнению (1), необходимо, чтобы выполнялись следующие допущения [2, 3].

1. Молекулы спирта связаны за счет водородных связей в линейные цепочечные ассоциаты со средним числом молекул равным *n*.

2. Из всех молекул цепочечного ассоциата в реакцию вступает только одна из двух концевых молекул спирта (терминальная), атом водорода гидроксильной группы которой, не участвует в образовании водородной связи.

3. Образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы и обладая более низкой реакционной способностью как бы "запирает" этот ассоциат, то есть превращает его в отдельную молекулу.

Пункты 1, 2 не встречают особых возражений и являются общепринятыми. Возражения касаются п. 3. Этот пункт меняет стехиометрию данной реакции. В соответствии с этим пунктом в реакцию вступает не единичная молекула спирта, а линейный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий в среднем из *п* молекул спирта. Остающиеся в составе ассоциата после реакции (n - 1) молекулы спирта в заявленных условиях не принимают участия в дальнейшей реакции. Таким образом в данной реакции в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает спиртовой ассоциат и в связи с этим встает вопрос о времени жизни этого ассоциата, поскольку время жизни единичной водородной связи не превышает 10<sup>-11</sup> с. В работе [4] с использованием масспектрометрии экспериментально показано, что в газовой фазе ассоциаты метанола состава  $(CH_{3}OH)_{n}$ , где n = 5-20 имеют время жизни порядка  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  с. При переходе к жидкой фазе, вследствие клеточного эффекта, время жизни ассоциата должно увеличиться на 1-2 порядка и быть не менее  $10^{-3}$  с, что является достаточным для протекания элементарного химического акта. Таким образом, это возражение снимается.

Далее в п. 3 отмечено, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы. Как это может быть. Если время жизни водородной связи  $10^{-11}$  с, а время жизни ассоциата  $10^{-3}$  с, то за это время происходит огромное количество разрывов и образований водородных связей. Оторвавшаяся молекула спирта не обязательно встает на свое прежнее место. Она мигрирует и может оказаться в любом месте как этой, так и любой другой соседней цепочки. Но это касается спиртов, молекулы которых склонны в среднем к образованию двух межмолекулярных водородных связей. Как показывают ИК-спектроскопические исследования [5], молекулы моноэфиров этиленгликоля, в отличие от спиртов, склонны к образованию одной внутримолекулярной водородной связи, когда атом водорода гидроксильной группы замыкается на эфирный атом кислорода этой же молекулы, и одной межмолекулярной водородной связи. Таким образом молекула моноэфира этиленгликоля не может находиться внутри цепочки водородных связей, а может лишь замыкать ее. Следовательно и это возражение снимается.

В п. 3 также говорится, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля, менее реакционноспособна по сравнению с молекулой исходного спирта. Но хорошо известно, что для этих реакций  $k_{1, \text{ набл}}/k_{0, \text{ набл}} \approx 2.2$  [6]. Такой же результат получается и у нас если пользоваться уравнением

$$k_{1, \text{ набл}}/k_{0, \text{ набл}} = C_{c}C_{2}/(C_{1}(C_{1}+C_{2})).$$
 (2)

Но это уравнение не учитывает ассоциацию и принятые допущения. Если их учитывать, то в знаменатель этого уравнения нужно ввести множитель n, что делает отношение констант пренебрежимо меньшим по сравнению с единицей. Таким образом и это возражение снимается.

Необходимо отметить еще одну особенность уравнения (1). С правой частью уравнения (1) можно провести тождественные преобразования поделив и умножив ее на *n*. В результате получим уравнение

$$W = (C_0^{\circ} - C_0)/\tau = k_{0, \text{ набл}} n C_k C_0 (C_c^{\circ}/n - C_1).$$
(3)

В полученном уравнении (3) выражение в скобках в правой части уравнения представляет из себя первый порядок по концентрации не прореагировавших спиртовых ассоциатов в реакторе, поскольку, согласно принятой модели,  $C_c^{\circ}/n$  — концентрация спиртовых ассоциатов в исходной смеси;  $C_1$  — концентрация прореагировавших спиртовых ассоциатов, равная концентрации первого продукта реакции; произведение  $(k_{0, \text{ набл}}n)$  — константа скорости реакции в новом масштабе концентраций. То есть можно написать

$$W = k_{0, \text{ набл}} n C_k C_0 C_{\text{Acc}}, \tag{4}$$

где  $C_{Acc}$  – концентрация линейных цепочечных спиртовых ассоциатов.

Таким образом первый порядок, одно из основных понятий физико-химической кинетики сохраняется, но применять его надо не к концентрации спирта, а к концентрации спиртовых ассоциатов. В этом состоит физический смысл уравнения (1), т. е. это уравнение не выходит за рамки классических физико-химических представлений. Подобный подход был использован для исследования кинетики реакции оксиэтилирования еще двух спиртов – этанола и пропанола-1. Это дает возможность сопоставить полученные результаты с ранее полученными на других спиртах и с результатами других исследований на данных спиртах

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1 исследовали в проточном реакторе смешения в интервале температур 80-150°С при давлении 1.4 МПа. Реактор представлял из себя полый цилиндрический аппарат объемом 15 см<sup>3</sup> выполненный из титана. снабженный магнитной мешалкой, электрообогревом, карманом для термопары и трубками для ввода (внизу) и вывода (вверху) реакционной смеси. На выходе из реактора реакционная смесь охлаждалась с помощью водяного холодильника до комнатной температуры после чего попадала в сборник из которого могли отбираться пробы на анализ. Выход реактора на стационарный режим контролировался по анализу отбираемых проб, которые начинали отбирать при пропускании через него количества реакционной смеси равного не менее шести объемам реактора. Как предварительно выполненные расчеты, так и проведенные эксперименты показали. что используемого давления было достаточно, чтобы практически предотвратить переход ОЭ из жидкой фазы в паровую, объем которой в установке был сведен к минимуму. Материальный баланс по ОЭ сводился в экспериментах с погрешностью не более ±5%. Суммарная погрешность в определении параметров  $k_{0, \text{ набл}}$  и *n* в большинстве случаев не превышала ±10% отн. Заданная температура в реакторе поддерживалась с точностью  $\pm 0.5^{\circ}$ С.

В экспериментах использовались абсолютированный этанол и пропанол. Содержание воды в обоих спиртах не превышало 0.1 мас. %, а содержание основного вещества было не менее 99 мас. %. В качестве катализатора соответственно использовались этил- и *н*-пропил-оксиды натрия.

Анализ исходных смесей и продуктов реакции проводился методом ГЖХ. Поскольку во всех экспериментах реакция проводилась в большом избытке спирта, то изменением объема за счет протекания реакции пренебрегали. Мольные концентрации компонентов реакционной смеси рассчитывались с использованием коэффициентов объемного расширения для каждого компонента.

Методика эксперимента аналогична описанной в [2, 3].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и 2 в качестве примера показана часть первичных экспериментальных данных по оксиэтилированию этанола и пропанола-1 при различных температурах, а также для сравнения результаты их обработки по уравнению (1) при n = 1(первый порядок по брутто-концентрации спирта) и при  $n \neq 1$  (первый порядок по концентрации спиртовых ассоциатов). Следует отметить, что в этих экспериментах выход второго продукта реакции не превышал 1% от выхода первого продукта реакции, что дает основания общую скорость реакции, определенную по убыли ОЭ, полностью относить к первой стадии этой реакции, характеризуемой константой скорости  $k_{0, \text{ набл}}$ . В представленных в табл. 1 и 2 реакционных сериях варьировались концентрация катализатора. концентрация ОЭ и время пребывания. В случае n = 1 по уравнению (1) непосредственно обсчитывался каждый эксперимент, при  $n \neq 1$  обсчитывалась сразу вся реакционная серия. Статистическая обработка экспериментальных данных при  $n \neq 1$  заключалась в том, что с использованием линейного метода наименьших квадратов подбиралось такое значение параметра *n* при котором среднеквадратичный разброс значений константы скорости относительно среднего значения был минимальным, то есть находился минимум функшии F

$$F = \sum_{i=1}^{N} (k_{0, \text{ набл.}i} - k_{0, \text{ набл.cp}})^{2},$$
(5)

где  $k_{0, \text{ набл.}i}$  — наблюдаемая константа скорости, полученная в *i*-том эксперименте данной реакционной серии при заданном значении *n*;  $k_{0, \text{ набл.ср}}$  среднеарифметическое значение констант скорости в этой реакционной серии при том же значении *n*; *i* — индекс, принимающий последовательные целочисленные значения от 1 до N; N — количество экспериментов в реакционной серии. В табл. 1 и 2 представлены значения *n* при которых функция *F* имеет минимум и, следовательно, средне-квадратичный разброс констант минимален.

Как видно из представленных данных, так же как и в случае других ранее исследованных спиртов, наблюдается одна и та же закономерность — чем выше выход первого продукта реакции, тем ниже при прочих равных условиях константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению (1) с n = 1. В то же время видно, что удовлетворительное постоянство константы скорости реакции достигается при представленных в табл. 1 и 2 значениях  $n \neq 1$ .

В табл. 3 представлены найденные таким образом значения *n* и  $k_{0, \text{ набл}}$ , а на рис. 1 они представлены в аррениусовских координатах. Как видно

<u> </u>	$C_{\rm k} \times 10^3$	$C_0^{\circ}$	$C_0$	$C^{\circ}_{ m c}$	C <sub>c</sub>	$C_1$	<i>C</i> <sub>2</sub>	k <sub>0, набл</sub>	$\times 10^{3}$ ,
с, мин				моль/л	I	I		л <sup>2</sup> /(мо	оль <sup>2</sup> с)
				80°C				<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 23.6
11.4	6.82	0.830	0.700	15.610	15.485	0.123	0.0023	2.57	3.22
11.4	13.63	0.842	0.630	15.598	15.391	0.199	0.0066	2.34	3.31
11.4	27.27	0.871	0.579	15.569	15.289	0.266	0.0115	1.77	2.91
11.4	54.51	0.870	0.467	15.570	15.179	0.360	0.0213	1.57	3.27
				100°C	I	I		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 25.7
11.1	3.57	0.805	0.625	15.235	15.061	0.170	0.0043	8.03	11.1
11.1	7.15	0.807	0.536	15.233	14.970	0.250	0.0096	7.09	12.0
11.1	14.3	0.781	0.433	15.259	14.925	0.314	0.0156	5.65	11.7
11.1	28.6	0.796	0.369	15.244	14.840	0.374	0.0232	4.09	10.8
				125°C	I	I		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 27.4
10.7	0.3575	0.801	0.706	14.638	14.543	0.094	0.0011	40.3	46.3
10.7	0.715	0.767	0.624	14.673	14.535	0.134	0.0023	34.3	45.4
10.7	1.30	0.777	0.573	14.663	14.464	0.193	0.0046	29.5	45.5
10.7	3.20	0.772	0.468	14.668	14.378	0.281	0.010	22.0	45.4
				140°C	I	I		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 28.5
10.5	0.380	0.777	0.629	14.463	14.318	0.140	0.0033	68.6	93.8
10.5	0.682	0.805	0.605	14.435	14.242	0.187	0.0053	54.0	84.5
10.5	1.36	0.805	0.527	14.435	14.172	0.251	0.0106	43.4	84.6
10.5	2.72	0.783	0.440	14.411	14.088	0.308	0.0149	32.2	80.8
				150°C	I	I		<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 30.4
10.4	0.275	0.772	0.621	14.268	14.121	0.144	0.0025	100.3	143.3
10.4	0.425	0.756	0.592	14.283	14.121	0.158	0.0030	74.0	110.2
10.4	0.850	0.761	0.528	14.279	14.056	0.215	0.0075	59.2	107.5
10.4	1.700	0.772	0.433	14.268	13.943	0.305	0.0150	52.9	147.7

**Таблица 1.** Первичные экспериментальные данные по оксиэтилированию этанола в зависимости от температуры в отсутствие растворителя при P = 1.4 МПа

из рисунка, для пропанола-1 параметр ассоциации n практически не зависит от температуры. Для этанола наблюдается небольшой рост параметра n с увеличением температуры. Следует отметить, что для метанола также наблюдался небольшой рост параметра n с ростом температуры [3]. Рост параметра n с ростом температуры является необычным явлением и требует подтверждения и объяснения в дальнейших исследованиях.

Энергии активации первой стадии реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1, полученные в координатах  $\ln k_{0, \text{ набл}} - 1/T$ , составляют соответственно 66.5 ± 3.5 и 50 ± 3.0 кДж/моль. Это несколько меньше, чем в работе [1]: 76.3 ± 0.8 и 66.5 ± 0.4 кДж/моль.

На рис. 2 показаны зависимости параметра n от концентрации этанола в растворителях: 1,4диоксане (1); n-ксилоле (2) и h-додекане (3). Как отмечалось ранее [2], аналогичные зависимости для спиртов С<sub>4</sub>-С<sub>7</sub> в этих же растворителях имеют плато на начальном участке разбавления. Величина плато растет с увеличением гидрофобности спирта. В данном случае плато отсутствует. Падение параметра *n* начинается сразу с добавлением растворителя. Особенно хорошо это видно на примере наиболее гидрофобного из данных растворителей – н-додекана. На рис. 3 представлены зависимости параметра *n* от концентрации спирта в н-додекане для спиртов С<sub>4</sub>-С<sub>7</sub> [2]. Как видно для всех этих спиртов с добавлением растворителя зависимость начинается с плато и затем происходит падение параметра n. На этом же рисунке представлена зависимость параметра *n* от концентрации этанола, которая ожидалась исходя из зависимостей для спиртов C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> (пунктирная линия 5\*). Но реальная зависимость (5) не имеет плато на начальном участке. Параметр *п* сразу падает с добавлением растворителя. Из этого, в частности, следует, что спирты С<sub>4</sub>-С<sub>7</sub> в виде

1 91	<b>&gt;</b> 1	1	1						
т мин	$C_{\rm k} \times 10^3$	$C_0^\circ$	$C_0$	$C_{ m c}^{ m o}$	C <sub>c</sub>	$C_1$	<i>C</i> <sub>2</sub>	k <sub>0, набл</sub>	$\times 10^{3}$ ,
•, 11111				моль/л				л <sup>2</sup> /(мо	эль <sup>2</sup> с)
				60°C				<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 28.6
12	57	0.872	0.549	12.178	11.875	0.281	0.0195	1.207	3.485
12	28.5	0.872	0.622	12.178	11.941	0.224	0.0122	1.640	3.406
12	14.25	0.848	0.669	12.202	12.033	0.163	0.006	2.074	3.467
			I	80°C	I	I	I	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 28.3
10.7	2.7	0.662	0.583	12.098	12.019	0.078	0.001	6.50	5.913
10.7	5.4	0.634	0.515	12.126	12.012	0.111	0.002	5.55	5.521
10.7	10.8	0.642	0.472	12.118	11.953	0.159	0.004	4.34	5.024
10.7	21.6	0.638	0.393	12.122	11.882	0.232	0.008	3.78	5.819
			I	100°C	I	I	I	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 28.2
9	24	0.842	0.484	11.628	11.288	0.315	0.019	5.06	20.8
9	12	0.832	0.565	11.638	11.383	0.238	0.014	6.41	14.8
9	6	0.835	0.641	11.634	11.449	0.180	0.006	8.16	14.7
9	3	0.857	0.688	11.613	11.454	0.159	0.005	12.0	21.2
			I	125°C	I	I	I	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 28.0
9	1.5	0.814	0.654	11.282	11.131	0.145	0.006	27.1	41.8
9	3.0	0.799	0.573	11.296	11.085	0.198	0.012	22.0	42.3
9	25.0	0.807	0.405	11.289	10.911	0.346	0.024	6.74	45.5
			I	150°C	I	I	I	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 29.9
10.4	0.43	0.872	0.721	10.843	10.698	0.144	0.0025	115	121.6
10.4	0.71	0.835	0.641	10.855	10.670	0.180	0.0030	101	112.5
10.4	1.75	0.832	0.565	10.852	10.595	0.240	0.0075	64.9	118.0
10.4	5.25	0.883	0.540	10.844	10.520	0.308	0.0150	29.3	118.9

**Таблица 2.** Первичные экспериментальные данные по оксиэтилированию пропанола-1 в зависимости от температуры в отсутствие растворителя при *P* = 1.4 MPa

**Таблица 3.** Параметры ассоциации и константы скорости реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1 в зависимости от температуры

<i>T</i> , °C	60	80	100	125	140	150
		Эта	анол			
n	22.7	23.6	25.7	27.4	28.5	30.4
$k_{0, \text{ набл}} \times 10^3, \pi^2/(\text{моль}^2 \text{ c})$	$1.02\pm0.06$	$3.14\pm0.20$	$10.8\pm0.8$	$46.1\pm3.8$	$93.6\pm10.6$	$127.2\pm21$
		Проп	анол-1			
n	28.6	28.3	28.2	28.0	27.5	29.9
$k_{0, \text{ набл}} \times 10^3, \pi^2/(\text{моль}^2 \text{ c})$	$3.47\pm0.13$	$5.57\pm0.40$	$17.9\pm3.6$	$43.2\pm2.0$	$91.6\pm3.5$	$117.7 \pm 3.8$

мономерно-димерной фракции существуют при разбавлении додеканом при концентрации спиртов порядка  $10^{-1}-10^{-2}$  моль/л, тогда как этанол существует в таком же состоянии при значительно более высоких концентрациях спирта порядка ~10 моль/л.

липофильный баланс (ГЛБ) рассматриевымых спиртов. Как известно [7, 8], ГЛБ может быть вычислен согласно принципа аддитивности по формуле

$$\Gamma \Pi \mathbf{b} = 7 + \Sigma_i g_i, \tag{6}$$

Для формального объяснения отличия с точки зрения ассоциации в поведении спиртов  $C_2$  и  $C_3$  от спиртов  $C_4$ — $C_7$  можно привлечь гидрофильно-

где  $g_i$  — групповые числа для входящих в молекулу групп. Для гидрофильных групп  $g_i > 0$ , для липофильных  $g_i < 0$ . Если ГЛБ > 7, то вещество лучше

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021



**Рис. 1.** Зависимости  $\ln n$  и  $\ln k_{0, \text{ набл}}$  для этанола (*1* и *2*) и пропанола-1 (*1*\* и *2*\*) соответственно от обратной температуры.



**Рис. 2.** Зависимости параметра *n* от средней концентрации спирта в додекане при 100°С: *1* – бутанол-1 [2], *2* – пентанол-1 [2], *3* – гексанол-1 [2], *4* – гептанол-1 [2], *5* – этанол.

растворимо в масле, чем в воде, если ГЛБ < 7, то наоборот. При ГЛБ = 7 вещество одинаково растворимо в воде и в масле. Для  $CH_3$ - и  $-CH_2$ -групп g = -0.475, для -OH-группы g = 1.9. Таким образом для бутилового спирта ГЛБ = 7, он одинаково растворим в воде и масле и по нему должна проходить граница между гидрофильными и гидрофобными спиртами. В нашем случае с повышением температуры гидрофобность спиртов растет и поэтому граница должна быть сдвинута в гидрофильную сторону, то есть лежать между спиртами  $C_3$  и  $C_4$  и спирт  $C_4$  относится к гидрофобными

спиртам. Таким образом поведение гидрофильных спиртов  $C_2-C_3$  с точки зрения ассоциации отличается от поведения гидрофобных спиртов  $C_4-C_7$ .

На рис. 2 показана так же зависимость параметра *n* от концентрации этанола в 1,4-диоксане (4), рассчитанная на основании квазихимической модели при комнатной температуре [9]. Она, в значительной степени, совпадает с нашей зависимостью. Интересно отметить, что значение  $n \approx \approx 20$  в чистом этаноле почти совпадает с нашим



**Рис. 3.** Зависимости параметра *n* от мольной доли этанола в 1,4-диоксане (1), в *n*-ксилоле (2), додекане (3) при 100°С, 4 - зависимость параметра *n* от мольной доли этанола в 1,4-диоксане при комнатной температуре по данным работы [9].

значением экстраполированным в координатах  $\ln n - 1/T$  на эту температуру  $n \approx 18$ . Ход зависимости более резкий, чем в нашем случае, и это должно приводить к более "острому" распределению по олигомерам в зависимости от n.

Таким образом, скорость реакции оксиэтилирования спиртов  $C_2$  и  $C_3$  так же как и спиртов  $C_4$ —  $C_7$  и  $C_{10}$  [2, 3] описывается уравнением (1) с  $n \neq 1$ . Это свидетельствует о том, что эти спирты, так же как и спирты  $C_4$ — $C_7$  и  $C_{10}$ , существуют в этих условиях в виде линейных цепочечных ассоциатов. Однако, ассоциаты спиртов  $C_2$ — $C_3$  по своим свойствам отличаются от ассоциатов спиртов  $C_4$ —  $C_7$ . Отличие состоит в том, что для ассоциатов спиртов  $C_4$ — $C_7$  с ростом температуры параметр *n* уменьшается, тогда как для спирта  $C_2$  с повышением температуры он растет, а для спирта C<sub>3</sub> остается постоянным.

Другое отличие состоит в том, что ассоциаты этанола в растворителях менее устойчивы по сравнению с ассоциатами спиртов  $C_4-C_7$ . Кривые разбавления спиртов  $C_4-C_7$  начинаются с плато и затем происходит падение параметра *n*. При этом в гидрофобных растворителях величина плато больше, чем в гидрофильных. Кривые разбавления этанола не имеют плато, падение параметра *n* происходит сразу с добавлением растворителя. При этом в гидрофобном растворителе падение происходит более резко, чем в гидрофильных растворителях в гидрофильных растворителях.

Данные отличия, по-видимому, существуют потому, что спирты  $C_2-C_3$  являются гидрофильными, а спирты  $C_4-C_7$  – гидрофобными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Швец В.Ф., Цивинский Д.Н.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1192.
- 2. *Стуль Б.Я., Чесноков Б.Б.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 5. С. 794.
- 3. *Стуль Б.Я.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 411.
- Lu W., Yang S. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 825.
- 5. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
- 6. Швец В.Ф., Цивинский Д.Н., Макаров М.Г. // Хим. пром-сть. 1978. № 10. С. 737.
- Lange K.R. (Ed.). Surfactants. A Practical Handbook. Hanser Gardner Publicati-ons, Inc., Cincinati. 1999. P. 240.
- Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-Петербург: Химия, 1992. 280 с.
- Durov V.A., Tereshin O.G., Shilov I.Yu. // J. Mol. Liq. V. 2010. V. 155. P. 57.

## = ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ =

УДК 541.8;537.226

# СВЧ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И РЕЛАКСАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНА

© 2021 г. А. К. Лященко<sup>*a*,\*</sup>, И. В. Балакаева<sup>*a*,\*\*</sup>, Н. А. Смирнова<sup>*b*</sup>, Е. А. Сафонова<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия <sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

> \*e-mail: aklyas@mail.ru \*\*e-mail: balak11@mail.ru Поступила в редакцию 20.01.2021 г. После доработки 20.01.2021 г. Принята к публикации 29.01.2021 г.

Представлены результаты измерения СВЧ-диэлектрических свойств водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолана на семи частотах в интервале 5–25 ГГц при температурах 288, 298, 308 К. Рассчитаны статические диэлектрические константы, времена и активационные параметры процесса диэлектрической релаксации. Выделено влияние неполярной группы молекул на воду.

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

DOI: 10.31857/S0044453721090132

Гидратационный процесс в растворах неэлектролитов рассматривается по изменению динамики молекул воды в гидратных оболочках. определяемой методом СВЧ-диэлектрической спектроскопии в области максимума дисперсии воды. При этом в разных случаях возможно как увеличение, так и уменьшение степени связанности и структурированности воды при переходе от воды к раствору. Это следует из анализа температурной зависимости времени диэлектрической релаксации растворов [1-6]. В работе [7] было начато изучение указанных свойств водных растворов диолов, которые в последнее время приобретают повышенный теоретический и практический интерес (см., например, [7], и др.). В настоящей работе рассматривается переход от растворов 1,3-диоксалана (ДО) к растворам 2,2-диметил-1,3-диоксолана (ДМД), где увеличивается доля неполярных групп в соответствии со схемой на рис. 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована высокочастотная диэлектрическая проницаемость є' и потери є" водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолана (ДМД) (моляльность m = 0.5, 0.99, 1.49, 2.00, моль/кг воды) на частотах f = 7.5, 13, 16, 18.9, 22, 25 ГГц при температурах 288, 298, 308 К. Для измерений

комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов в сантиметровом диапазоне длин волн использован метод "цилиндрического стерженька" в волноводе [8]. Аппаратура и методика измерений представлена в [9, 10]. Значения относительной погрешности є' и є" составляют  $\pm 1.5 - 2$  и  $\pm 2 - 2.5\%$  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 на основе билистиллята.



**Рис. 1.** Структурная формулы 1,3-диоксолана (а) и 2,2-диметил-1,3-диоксолана (б).

<i>m</i> ,	7.5	ГГц	10 ]	ГГц	13 1	ГГц	16 1	ГГц	18.9	ГГц	22 ]	ГГц	25 ]	ГГц
моль/кг	ε'	εď	ε'	ε''	ε'	$\epsilon_d^{\prime\prime}$	ε'	εď	ε'	ε''	ε'	$\epsilon_d^{\prime\prime}$	ε'	$\epsilon_d^{\prime\prime}$
							288 K							
0.00	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	60.3	31.1	51.4	36.1	42.2	37.7	37.6	35.6	29.2	34.4	24.8	32.6	20.8	29.5
0.99	55.5	31.6	46.2	35.0	34.5	30.5	31.2	33.1	25.8	32.2	21.7	29.7	18.6	27.0
1.49	50.1	30.7	42.5	35.1	31.8	30.8	27.2	32.2	23.1	30.0	19.0	27.3	16.7	25.0
2.00	46.3	30.5	38.5	33.9	30.6	31.5	26.0	30.5	21.1	28.2	17.7	25.2	15.0	22.8
							298 K							
вода	68.7	24.8	62.8	30.0	55.4	34.0	48.5	36.1	42.3	36.7	36.9	36.4	32.4	35.5
0.50	62.6	25.2	58.5	31.4	50.4	34.4	44.3	35.3	37.6	35.6	33.4	34.3	28.2	32.9
0.99	58.3	25.8	54.9	32.1	45.9	36.6	40.8	33.6	34.2	33.5	29.7	32.4	25.3	30.3
1.49	53.6	25.5	50.1	31.3	42.1	33.0	36.7	31.0	30.0	31.6	26.5	30.4	22.5	28.3
2.00	50.3	25.4	47.0	31.9	39.2	32.5	35.3	32.2	27.3	30.2	24.2	30.1	20.7	26.2
							308 K							
0.00	69.0	19.5	65.0	24.3	59.7	28.8	54.2	31.9	49.0	33.8	43.9	34.7	39.5	35.0
0.50	64.8	20.4	61.5	25.7	55.6	29.6	48.1	31.3	44.7	32.8	39.7	33.7	36.4	33.6
0.99	62.1	20.9	59.1	26.0	52.5	30.1	45.8	31.9	41.1	31.8	36.0	32.7	31.0	31.1
1.49	59.1	21.6	55.4	26.6	50.4	30.6	48.6	30.2	37.8	30.8	32.7	31.0	28.4	28.4
2.00	55.5	21.9	52.2	27.0	45.8	29.9	39.0	30.7	35.0	29.6	30.0	29.7	25.7	25.7

Таблица 1. Диэлектрическая проницаемость и дипольные потери водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолана

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Комплексную диэлектрическую проницаемость (є\*) определяли [11, 12] по уравнению:

$$e^* = \varepsilon' - i\varepsilon'',\tag{1}$$

где є' — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; є" — 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:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\tau \omega^{1-\alpha}},$$
(2)

где  $\varepsilon_s$  — низкочастотный предел области дисперсии, который в отсутствие добавочных низкочастотных релаксационных процессов является



**Рис. 2.** Диаграммы Коула–Коула водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолана при 298 К. Цифры на диаграммах – частоты, на которых проведены измерения є' и є'.

#### СВЧ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

m,		288 K			298 K			308 K		$\Delta H_{\varepsilon}^{++},$	$\Delta G_{\varepsilon}^{++}$ ,	$T\Delta S_{\varepsilon}^{++}$ ,
моль/кг	$\epsilon_{\rm s}$	τ, пс	α	ε <sub>s</sub>	τ, пс	α	ε <sub>s</sub>	τ, пс	α	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль
0.00	82.1	11.0	0.00	78.4	8.3	0.00	74.9	6.5	0.00	17.2	9.8	7.5
0.50	79.5	12.2	0.01	75.6	9.0	0.00	72.4	7.1	0.00	18.0	10.0	8.0
0.99	76.5	13.4	0.02	73.5	9.9	0.01	71.7	7.9	0.03	17.4	10.2	7.2
1.49	72.0	14.3	0.00	69.2	10.5	0.00	70.0	8.5	0.04	16.7	10.4	6.3
2.00	71.8	15.7	0.02	68.3	11.4	0.00	67.5	9.0	0.03	17.8	10.6	7.3

Таблица 2. Диэлектрические свойства водных растворов 2,2-диметил-1,3-диоксолана

статической диэлектрической константой,  $\tau$  – наиболее вероятное время диэлектрической релаксации,  $\alpha$  – параметр распределения времен релаксации,  $\epsilon_{\infty}$  – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии. Так же, как и в других работах, для растворов было принято  $\epsilon_{\infty} = 5$ , так как было показано [10], что эта величина не сильно меняется с концентрацией.

Значения є' и є'' представлены в табл. 1. На рис. 2 приведены диаграммы Коула–Коула для водных растворов ДМД при 298 К. Частотные зависимости є'' от є' хорошо описываются полуокружностями. Небольшие значения параметра времен релаксации  $\alpha$  в табл. 2 указывают на применимость модели Коула–Коула для расчета параметров диэлектрической релаксации растворов.

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

$$f = [(\varepsilon_{\rm s} - \varepsilon')^2 + (\varepsilon_{\rm d}'')^2] / [(\varepsilon' - \varepsilon_{\infty})^2 + (\varepsilon_{\rm d}'')^2] = V/U.$$
(3)

Данная функция в логарифмическом масштабе соответствует прямой линии, а точка пересечения

функции *f* с осью абсцисс отвечает частоте максимума дипольных потерь  $\omega_0$ . При этом  $\tau = 1/\omega_0$ . Изменение угла наклона для данной зависимости определяется величиной  $\alpha$ .

Так как в первом приближении зависимость Int от обратной температуры линейна в указанном интервале температур, для вычисления активационных параметров процесса релаксации (энтальпии  $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$ , энергии Гиббса  $\Delta G_{\varepsilon}^{++}$  и энтропии  $\Delta S_{\varepsilon}^{++}$ ) были применены соотношения теории абсолютных скоростей реакций. Рассчитанные параметры  $\varepsilon_{s}$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$ ,  $\Delta G_{\varepsilon}^{++}$  и  $T\Delta S_{\varepsilon}^{++}$  представлены в табл. 2. Значения  $\tau$  не зависят от частоты в пределах погрешности эксперимента (±5%).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные характеристики, определяющие рассматриваемую релаксационную модель, представлены в табл. 2 и на рис. 4. В случае раствора 2,2-диметил-1,3-диоксолана наблюдается уменьшение статической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_s$  при переходе от воды к раствору. Это яв-



**Рис. 3.** Графическое определение наиболее вероятного времени дипольной релаксации в растворах 2-диметил-1,3-диоксолана ( $\tau = 1/\omega_0$ ) при 298 K и различных значениях *m* (моль/кг H<sub>2</sub>O): I - 0, 2 - 0.50, 3 - 0.99, 4 - 1.49, 5 - 2.00.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости времени  $\tau$ , статической диэлектрической константы  $\varepsilon_s$  и энтальпии активации  $\Delta H_{\varepsilon}^{++}$  диэлектрической релаксации водных растворов 1,3-диоксолана (пунктир) и 2,2-диметил-1,3-диоксолана (сплошная линия).

ляется достаточно общим для водно-неэлектросистем. Показан рост времени литных лиэлектрической релаксании τ так же. как и в случае исходной молекулы 1,3-диоксолана [7]. Здесь он выражен в большей степени. Это свидетельствует о наличии подвижности молекул воды в растворах (при этом сами молекулы неэлектролитов релаксируют на других частотах). В то же время механизм, определяющий увеличение т здесь другой, чем в случае молекулы ДО. Для растворов ДО рост т определяется уменьшением энтальпии и энтропии активации диэлектрической релаксации при переходе от воды к раствору. Это соответствует случаю преобладания влияния полярных групп молекулы, определяющих гидрофильную гидратацию. Как и в других водных растворах, такие изменения реализуются при появляющихся структурных несоответствиях структуры исходной воды и гидратной оболочки молекулы. Изменения при переходе от ДО к ДМД связаны с ростом неполярной части молекулы. Как и в других подобных системах это обусловливает увеличение степени связанности и структурированности сетки Н-связей. Такой эффект наблюдается при гидрофобной гид-

ратации. Он определяет рост  $\Delta H_{\epsilon}^{++}$  и  $\Delta S_{\epsilon}^{++}$ . Аналогичный эффект ранее наблюдался при переходе от ДО к ДМДМ (при минимальном влиянии добавочной ОН<sup>-</sup> группы [7]. В то же время рассматриваемое изменение невелико. Это видно из рис. 4.

Таким образом, появление в молекуле ДО добавочных неполярных групп приводит к изменению вида превалирующих гидратационных изменений. Для растворов ДМД характерно преобладание слабовыраженной гидрофобной гидратации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и поддержана РФФИ, (код проекта № 19-03-00033).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lyashchenko A.K. // Adv. Chem. Phys. 1994. V. 87. P. 379.
- 2. Lyashchenko A.K., Novskova T.A., Lileev A.S., Kharkin V.S. // J. Mol. Liq. 2001. V. 93. P. 29.
- 3. Loginova D.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K., Kharkin V.S. // Mendeleev Comm. 2003. № 2. P. 68.
- Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К., Иванова К.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 10. С. 1686.
- 5. Loginova D.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K., Kharkin V.S. // Mendeleev Comm. 2003. № 2. P. 68.
- Lyashchenko A.K., Lileev A.S. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 2008.
- 7. Балакаева И.В., Лященко А.К., Смирнова Н.А., Сафонова Е.А. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 1.
- Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах, М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1963. 402 с.
- 9. Лященко А.К., Лилеев А.С., Каратаева И.М. "Современные проблемы общей и неорганической химии". М, 2009. С. 316.
- Lyashchenko A.K., Zasetsky A.Yu. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 77. P. 61.
- Hasted J.B. Aqueous Dielectrics. Chapman and Hall. London. 1973. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах, М.: Изд-во физико-матем. литер. 1963. 402 с.
- 12. 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

## \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ \_\_\_\_ РАСТВОРОВ

УДК 544.332.031:544.362.032.732

# ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ ГЛИЦИЛГЛИЦИНА И ГЛИЦИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА: РАСЧЕТ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2021 г. В. А. Исаева<sup>*a*,\*</sup>, В. А. Шарнин<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия \*e-mail: kvol1969@gmail.com

> Поступила в редакцию 27.01.2021 г. После доработки 27.01.2021 г. Принята к публикации 06.02.2021 г.

Представлены значения изменения энтальпии реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водных растворах диметилсульфоксида различного состава, рассчитанные, исходя из энтальпий пересольватации участников кислотно-основных взаимодействий в водно-диметилсульфоксидном растворителе. Сравнение расчетных значений энтальпии диссоциации глицина в водно-диметилсульфоксидных растворах с полученным экспериментальным методом показало хорошую сходимость результатов. Рассчитаны значения изменения энтропии реакций диссоциации глицилглицина и глицилглицина и глицина в водных растворах диметилсульфоксида, на основании чего показано, что в водно-диметилсульфоксидных смесях энтальпийный и энтропийный вклад в изменение энергии Гиббса изучаемых реакций в значительной мере компенсируют друг друга.

*Ключевые слова*: реакция диссоциации, глицин, глицилглицин, изменение энтальпии, пересольватация, водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453721100101

Изучение кислотно-основных свойств лигандов в неводных и водно-органических растворах является необходимым условием корректной интерпретации термодинамических характеристик реакций комплексообразования в этих же средах, поскольку кислотно-основные взаимодействия лиганда являются конкурирующими реакциями в процессах образования их комплексов с металлами. Исследование реакций протонирования (депротонирования) лигандов представляет также самостоятельный интерес для установления закономерностей влияния растворителя на смещение протолитических равновесий.

Известно, что изменение термодинамических параметров ( $\Delta_{tr}Y_r^\circ = \Delta_{tr}G_r^\circ$ ,  $\Delta_{tr}H_r^\circ$ ,  $T\Delta_{tr}S_r^\circ$ ) реакций, протекающих в водно-органических смесях, зависит от изменения соответствующих термодинамических функций переноса из воды в смешанные растворители участников равновесного процесса. Знание величин  $\Delta Y$  пересольватации участников реакции позволяет с достаточной точностью вычислять термодинамические параметры процесса в водно-органических средах.

В настоящей работе, используя значения  $\Delta H^{\circ}$ пересольватации частиц в водно-диметилсульфоксидном растворителе, полученные экспериментальными методами разными авторами, рассчитаны энтальпийные характеристики реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водных растворах диметилсульфоксида. Для реакции диссоциации глицина сопоставление расчетных значений изменения энтальпии реакции с величинами  $\Delta H_{\rm r}$ , определенных калориметрическим методом, показало хорошую сходимость результатов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значения изменения энтальпии реакций  $(\Delta_{tr}H_r^\circ)$  кислотной диссоциации цвиттер-ионов  $(HL^{\pm})$  глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидном растворе рассчитали, исходя из термодинамического цикла (w — вода, s — водно-диметилсульфоксидный растворитель):

Значения  $\Delta_{tr} H^{\circ}$  протона в растворителе водадиметилсульфоксид определены в работе [1], на

**Таблица 1.** Изменение энтальпии реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидных растворах, T = 298 K

Х <sub>ДМСО</sub> , мол. доли	0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
$\mathrm{HGG}^{\pm} \rightleftharpoons \mathrm{GG}^{\pm}$	- + H	+,μ=	0.1(N	laC1O	<b>9</b> <sub>4</sub> )	
$\Delta H_{ m r} \pm 1.2$ , кДж/моль	44.3	44.6	44.3	48.4	58.5	67.6
$\mathrm{HG^{\pm}} \rightleftharpoons \mathrm{G^{-}}$	+ H+,	$\mu = 0$	.3(Na	ClO <sub>4</sub> )		
$\Delta H_{\rm r} \pm 1.1,$ кДж/моль (расчетное)	44.2	46.5	47.2	48.7	51.8	61.2
$\Delta H_{\rm r} \pm 1.0$ , кДж/моль (экспериментальное)	44.2	47.4	48.1	49.4	51.6	_

основе измерения теплового эффекта растворения хлорной кислоты в воде и водно-диметилсульфоксидных смесях при температуре 298 К. Изменение энтальпии пересольватации глицилглицинат-иона и глицинат-иона в растворителе вода-ДМСО определено нами [2] и авторами [3], на основе измерения тепловых эффектов смешения водных растворов глицилглицината натрия (глицината натрия) с водно-диметилсульфоксидным растворителем при температуре 298 К.

Величины  $\Delta_{tr}H^{\circ}$  глицилглицина (HGG<sup>±</sup>) и глицина (HG<sup>±</sup>) рассчитали в настоящей работе на основе данных по энтальпиям растворения в воде глицилглицина [4] и глицина [5], а также энтальпиям растворения этих частиц в водно-диметилсульфоксидном растворителе [6] при T = 298 К.

Используя рассчитанные из термодинамического цикла значения функций переноса  $\Delta_{tr} H_r^\circ$  из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси и значения  $\Delta H_{\rm r}$  диссоциации глицилглицина [7] и глицина [8] в водных растворах, рассчитали значения энтальпии изучаемых реакций в водных растворах диметилсульфоксида переменного состава. В области низких значений ионной силы растворов ( $\mu = 0.0 - 0.3$ ) не прослеживается зависимость энтальпий реакций от ионности среды [8], поэтому в расчетах исходили из допущения, что изменение термодинамических параметров реакций при переходе от воды к водно-органическим смесям также от ионной силы растворов не зависит ( $\Delta_{tr}H_r^\circ = \Delta_{tr}H_r$ ). Соответственно полученные величины *ΔН* реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидных смесях отнесены к той ионной силе, при которой определены тепловые эффекты реакций диссоциации в водном растворе.

Оценку погрешности рассчитываемых значений  $\Delta H_r$  проводили по формуле для нахождения погрешности косвенно определяемых величин:

$$\Delta y = \sqrt{(\Delta x)_{1}^{2} + (\Delta x)_{2}^{2} + (\Delta x)_{3}^{2} \dots},$$

где  $\Delta y$  — погрешность косвенно определяемой величины Y,  $(\Delta x)_i$  — погрешность величины X, с помощью которой рассчитывается величина Y.

Экспериментальное определение тепловых эффектов реакции диссоциации глицина в водных и водно-диметилсульфоксидных растворах проведено при ионной силе растворов  $0.3(\text{NaClO}_4)$  и температуре 298 К [8]. Величина  $\Delta H$  реакции диссоциации взята как обратная величине  $\Delta H$  протонирования глицинат-иона. Тепловые эффекты реакции протонирования глицинат-иона были измерены на прецизионном ампульном калориметре с изотермической оболочкой как описано в работе [8].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В водных растворах глицилглицин и глицин существуют в виде биполярных цвиттер-ионов, диссоциация которых идет по аминогруппе:

<sup>+</sup>NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> 
$$\rightleftharpoons$$
  
 $\rightleftharpoons$  NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>,  
NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>.

Реакции характеризуются значительными тепловыми эффектами, в водном растворе равными для глицилглицина 44.3 кДж/моль (0.1(NaClO<sub>4</sub>)) [7], для глицина 44.2 кДж/моль (0.3(NaClO<sub>4</sub>)) [8], сопоставимыми с тепловым эффектом реакций диссоциации протонированных аминов (для иона аммония  $\Delta H_r^\circ = 53.8$  кДж/моль [9], для протонированного этилендиамина  $\Delta H_r^\circ = 51.6$  кДж/моль [10]).

Энтальпии реакций диссоциации глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидных растворах при различной концентрации ДМСО представлены в табл. 1. Сопоставление расчетных значений энтальпии реакции диссоциации глицина в водно-диметилсульфоксидных смесях с определенными экспериментально показывает (табл. 1), что различие в каждой точке составов водно-диметилсульфоксидного растворителя не превышает заявленную в [8] экспериментальную погрешность определения теплового эффекта реакции диссоциации.

При переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным смесям происходит изменение энтальпий пересольватации всех участников кислотно-основных равновесий, соотношение этих величин определяет величину изменения  $\Delta H$  реакций диссоциации глицилглицина и глицина (рис. 1). Так как изменение сольватного состоя-



**Рис. 1.** Изменение энтальпии реакций диссоциации глицилглицина (а) и глицина (б) и пересольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидных растворах:  $1 - \Delta_{tr} H^{\circ}(GG^{-}), 2 - \Delta_{tr} H^{\circ}, 3 - \Delta_{tr} H^{\circ}(HGG^{\pm}), 4 - \Delta_{tr} H^{\circ}(H^{+}), 5 - \Delta_{tr} H^{\circ}(G^{-}), 6 - \Delta_{tr} H^{\circ}(HG^{\pm}).$ 

ния недиссоциированных форм глицилглицина и глицина незначительно, величина  $\Delta_{tr}H_r$  зависит в основном от разницы в изменении энтальпий пересольватации протона и отрицательно заряженного иона. Эндоэффект процесса пересольватации глицилглицинат- и глицинат-ионов превышает экзотермичность процесса пересольватации протона в водно-диметилсульфоксидных смесях, что приводит к росту положительного значения  $\Delta H$  реакций диссоциации глицилглицина и глицина (рис. 1). Наибольшие различия в изменении социации проявляются при высоком содержании



**Рис. 2.** Изменение энтальпии реакций диссоциации глицилглицина ( $\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$ ) (*1*), глицина ( $\mu = 0.3(\text{NaClO}_4)$ ) (*2*), иона аммония ( $\mu = 0$ ) (*3*), протонированного этилендиамина ( $\mu = 0$ ) (*4*) в водно-диметилсульфоксидных растворах.

диметилсульфоксида в растворе. Поэтому при низкой концентрации ДМСО наблюдается малое изменение теплового эффекта реакций диссоциации и значительный его рост при  $X_{\rm ДМСО} > 0.2$ мол. доли. Схожий характер изменения теплового эффекта реакции в зависимости от состава водно-диметилсульфоксидного растворителя отмечен для процессов диссоциации протонированных аминов (иона аммония [9], протонированного этилендиамина [10]) (рис. 2).

С использованием литературных данных о константах диссоциации глицилглицина и глицина в водно-диметилсульфоксидных растворителях [11, 12] были рассчитаны значения энергии Гиббса реакций и энтропийная составляющая процессов ( $-T\Delta S_r$ ). Расчеты показали, что по абсолютной величине энтальпийная составляющая энергии Гиббса реакций лиссоциации глицилглицина и глицина значительно превышает энтропийную, но изменения величин  $\Delta H_r$  и ( $-T\Delta S_r$ ) соизмеримы в рассматриваемой области составов водно-диметилсульфоксидного растворителя (рис. 3). Аналогичное соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов в изменение энергии Гиббса реакции и их динамика при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным смесям выявлены для процессов диссоциации иона аммония [9] и протонированного этилендиамина [10]. Взаимокомпенсация изменения энтальпий-



**Рис. 3.** Изменение термодинамических параметров реакций диссоциации глицилглицина ( $\mu = 0.1$ (NaClO<sub>4</sub>)) (а) и глицина ( $\mu = 0.3$ (NaClO<sub>4</sub>)) (б) в водно-диметилсульфоксидных растворах:  $1 - \Delta H_r$ ,  $2 - \Delta G_r$ ,  $3 - (-T\Delta S_r)$ .

ной и энтропийной составляющих процессов диссоциации глицилглицина и глицина в воднодиметилсульфоксидных смесях определяет незначительное изменение энергии Гиббса реакций в области низких концентраций ДМСО.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 927.
- 2. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Там же. 2014. Т. 88. № 3. С. 443.
- Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Там же. 1996. Т. 70. № 8. С. 1521.
- 4. Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н. // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1299.
- 5. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 732.
- Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 39.
- Brunetti A., Lim G., Nancolas G. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5120.
- Gesse Zh.F., Repkin G.I., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // J. Therm. Anal. and Calorim. 2012. V. 110. № 3. P. 1457.
- Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.
- 10. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 254.
- 11. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Там же. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881.
- 12. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.

# = ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ =

УДК 541.11:536.7

# ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ L-ГЛУТАТИОНА

© 2021 г. А. И. Лыткин<sup>*a*,\*</sup>, О. Н. Крутова<sup>*a*</sup>, Е. Ю. Тюнина<sup>*a*</sup>, В. В. Черников<sup>*a*</sup>, Ю. В. Мохова<sup>*a*</sup>, Е. Д. Крутова<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru Поступила в редакцию 30.11.2020 г. После доработки 18.01.2021 г. Принята к публикации 19.01.2021 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия раствора L-глутатиона с растворами HNO<sub>3</sub> при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 М (фоновый электролит KNO<sub>3</sub>). Литературные данные по константам ступенчатой диссоциации L-глутатиона

экстраполированы на нулевую ионную силу. Получены следующие значения:  $pK_1^0 = 2.05 \pm 0.03$ ,  $pK_2^0 = 3.49 \pm 0.03$ ,  $pK_3^0 = 8.65 \pm 0.05 \ pK_4^0 = 9.60 \pm 0.05$  и рассчитаны ступенчатые константы ионизации пептида при фиксированных значениях ионной силы (I = 0.5, 1.0, 1.5 M). Тепловые эффекты диссоциации трипептида рассчитаны с использованием универсальной программы НЕАТ. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ( $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$ ) реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах L-глутатиона. Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита на энтальпии диссоциации пептида.

*Ключевые слова*: L-глутатион, трипептиды, калориметрия, энтальпия, растворы **DOI:** 10.31857/S0044453721100162

L-Глутатион — трипептид, принимающий активное участие во многих окислительно-восстановительных превращениях в организме человека и животных и обеспечивающий функционирование ряда SH-зависимых ферментов:



В литературе имеется достаточно большое количество данных по константам ионизации глутатиона [1–5]. Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Поэтому для сопоставления и анализа литературных данных необходимо для каждого значения ионной силы найти наиболее вероятные величины констант диссоциации. Полученные таким образом константы экстраполировали на нулевую ионную силу с использованием уравнения с одним индивидуальным параметром [6]. Получили следующие значения:  $pK_1^0 = 2.05 \pm 0.03$ ,  $pK_2^0 = 3.49 \pm 0.03$ ,  $pK_3^0 = 8.65 \pm 0.05$ ,  $pK_4^0 = 9.60 \pm \pm 0.05$  и вычислили ступенчатые константы ионизации кислоты при фиксированных значениях ионной силы (I = 0.5, 1.0, 1.5 М). Первые два значения  $pK_1$  и  $pK_2$  относятся к процессам диссоциации карбоксильных групп, а величины  $pK_3$  и  $pK_4$  соответствуют тиольной и аминогруппам L-глутатиона. Эти величины в дальнейшем были использованы для подбора условий калориметрических измерений и расчета результатов.

Цель настоящей работы — исследование влияния концентрации фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации L-глутатиона путем экспериментального определения энтальпии ионизации глутатиона в водном растворе при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 М на фоне нитрата калия; расчет стандартных термодинамических характеристик процессов ступенчатой диссоциации пептида.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат L-глутатиона (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S) марки "SIG-



**Рис. 1.** Диаграмма равновесий в водном растворе глутатиона при 298.15 К.

МА-ALDRICH", содержание основного компонента >98% (по массе), без дополнительной очистки. Перед использованием кристаллический пептид высушивали при 353 К до постоянной массы. Бескарбонатный раствор КОН и раствор HNO<sub>3</sub> готовили по обычной методике [7] из реактивов марки "х.ч.". Концентрации устанавливали титриметрическим методом. Препарат нитрата калия квалификации "х.ч." очищали перекристаллизацией из бидистиллята.

В настоящей работе были измерены теплоты смешения растворов L-глутатиона с растворами HNO<sub>3</sub> в различных интервалах pH на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура-время [8]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам - теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат КСІ очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки "х.ч." из бидистиллята. Согласование экспериментально полученных теплот растворения KCl(кр.) в воде  $\Delta_{sol}H_{(\infty H_2O)} = 17.25 \pm 0.06$  кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [9] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью  $2 \times 10^{-4}$  г.

Процессы последовательного протонирования аниона L<sup>3–</sup> L-глутатиона в водном растворе можно представить схемой:

$$L^{3-} + H^{+} = HL^{2-}, (1)$$

$$HL^{2-} + H^{+} = H_2L,$$
 (2)

$$H_2L^- + H^+ = H_3L^{\pm},$$
 (3)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

$$H_{3}L^{\pm} + H^{+} = H_{4}L^{+}.$$
 (4)

Как видно из диаграммы равновесий в водном растворе L-глутатиона (рис. 1), близкие значения констант ступенчатой диссоциации не позволяют выделить такую область рН, где протекал бы только один из процессов. Для того, чтобы подобрать необходимые условия проведения калориметрического опыта, был проведен предварительный расчет по программе "RRSU" [10] с учетом всех протекающих процессов в системе. Поэтому измерялся суммарный тепловой эффект протонирования частиц  $L^{3-}$ ,  $HL^{2-}$  и  $H_2L^{-}$ ,  $H_3L^{\pm}$ , причем подбор условий при проведении эксперимента осуществлялся таким образом, чтобы доля процессов (1), (2) и (3), (4) менялась в серии опытов и ее различие в первом и последнем опыте серии было максимальным.

Измеряли суммарный тепловой эффект присоединения протонов к частицам L<sup>3-</sup>, HL<sup>2-</sup> и  $H_2L^-$ ,  $H_3L^{\pm}$  в нескольких интервалах pH и на основании этих данных рассчитывали энтальпии диссоциации по каждой ступени. Измеряли энтальпии взаимодействия L-глутатиона, pH<sub>нач</sub> 9.5 (концентрация раствора 1.5125 моль/кг) с растворами азотной кислоты различной концентрации (от 0.00465 до 0.06198 моль/л). Раствор минеральной кислоты помещали в калориметрический стакан, а в ампулу – точную навеску раствора Lглутатиона с pH<sub>нач</sub>9.5. Величину pH раствора после смешения реагентов (рНкон) изменяли в пределах от 7.2 до 1.5. Измерения проводили при трех значениях ионной силы  $I = 0.5, 1.0, 1.5 \text{ M} (\text{KNO}_3)$ и температуре 298.15 К. Также измеряли тепловые эффекты разведения раствора L-глутатиона с рН 9.5 (концентрация раствора 1.5125 моль/кг раствора) в растворах фонового электролита. Поскольку ионная сила, создаваемая L-глутатионом, в стакане после смешения, в серии опытов менялась, в каждом опыте добавляли различное количество фонового электролита. В связи с этим тепловые эффекты разведения измеряли в трех интервалах концентраций KNO<sub>3</sub>: 0.4–0.5, 0.9–1.0, 1.4-1.5 моль/л при температуре 298.15 К. Количество опытов в каждой серии было не менее четырех. На основании экспериментальных данных были получены эмпирические выражения, связывающие теплоты разведения с ионной силой раствора для каждого интервала разведений:

$$\Delta H_{\rm dil} = a + bI. \tag{5}$$

Исходные экспериментальные данные для расчета теплот диссоциации глутатиона приведены в табл. 1.

#### 1532

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Суммарный тепловой эффект протонирования (процессы (1)–(4)) в ходе калориметрического опыта рассчитывали на моль L-глутатиона:

$$\Delta_{\rm r} H_{\rm cym} = \Delta_{\rm r} H_{\rm cm} - \Delta_{\rm r} H_{\rm pa3B},$$
  
$$\Delta_{\rm r} H_{\rm pacq} = \Delta [\rm OH^{-}] \Delta H_{\rm w} + \Delta [\rm L^{3-}] \Delta_{\rm r} H_{\rm l} + \qquad (6)$$

+  $\Delta[HL^{2-}]\Delta_rH_2 + \Delta[H_2L^-]\Delta_rH_3\Delta[H_3L^{\pm}]\Delta_rH_4/C_{H_4L}^0$ , где  $\Delta[OH^-], \Delta[L^{3-}], \Delta[HL^{2-}], \Delta[H_2L^-]$  и  $\Delta[H_3L^{\pm}]$ разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц;  $C_{H_4L}^0$ общая концентрация L-глутатиона с учетом разведения до объема калориметрической жидкости;  $\Delta_rH_4, \Delta_rH_3, \Delta_rH_2, \Delta_rH_1 -$  мольные тепловые эффекты процессов протонирования частиц  $H_3L^{\pm}, H_2L^-$ ,  $HL^{2-}$  и  $L^{3-}$  соответственно;  $\Delta H_w$  – мольный тепловой эффект нейтрализации сильной кислоты сильным основанием. Вклад последнего процесса не превышал 0.01% от экспериментально измеренной величины.

На основании экспериментальных данных, представленных в табл. 1, осуществляли поиск ступенчатых теплот ионизации. Расчет выполняли на по программе "НЕАТ" [11]. Полученные величины представлены в табл. 2. Погрешности в величинах  $\Delta_{dis}H$  увеличены по сравнению с вычисленными по методу наименьших квадратов, поскольку погрешность работы установки не позволяет дать их меньше, чем  $\pm 0.2$  кДж/моль.

Стандартные тепловые эффекты ступенчатой ионизации трипептида были найдены экстраполяцией полученных величин к нулевой ионной силе раствора по уравнению [6]:

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI. \tag{7}$$

Точки вполне удовлетворительно укладываются на прямую, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный тепловому эффекту диссоциации при нулевой ионной силе. Оптимальное положение прямой найдено по методу наименьших квадратов. Стандартные энтальпии ступенчатой диссоциации L-глутатиона приведены в табл. 2.

Для анализа данных по термодинамике реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с биолигандами оказывается полезным подход, основанный на представлениях Герни, подробно описанный в работе [12]. Изменение энтальпии можно представить в виде суммы температурно-зависимого ( $\Delta_r H_3$ ) и температурно-независимого ( $\Delta_r H_{H3}$ ) слагаемых:

$$\Delta_{\rm r} H = \Delta_{\rm r} H_{\rm a} + \Delta_{\rm r} H_{\rm Ha}.$$
 (8)

В работе [12] было предложено разделить протоноакцепторные частицы на две группы в зависимости от величины вклада  $/\Delta_{\rm r} H_{\rm H3}/=/\Delta_{\rm r} G_{\rm H3}/$ 

**Таблица 1.** Исходные экспериментальные данные по теплотам взаимодействия раствора глутатиона (C = 1.5125 моль/кг) с раствором HNO<sub>3</sub> (от 0.00465 до 0.06198 моль/л) при T = 298.15 К ( $\Delta = \Delta_r H_{cM} - \Delta_r H_{pa3}$ , кДж/моль)

$C_{\rm HNO_3}$ ,	I = 0.5	моль/л	I = 1.0	моль/л	I = 1.5	моль/л
моль/л	<i>т</i> <sub>пеп</sub> , г	Δ	<i>т</i> <sub>пеп</sub> , г	Δ	<i>т</i> <sub>пеп</sub> , г	$\Delta$
0.00478	0.4945	0.625	0.4998	0.862	0.5023	0.902
0.00910	0.4965	1.786	0.4993	1.829	0.4994	2.210
0.01295	0.5001	2.253	0.5010	3.107	0.5012	3.508
0.01840	0.4982	3.126	0.4984	3.996	0.5013	4.726
0.02523	0.5018	4.456	0.4997	4.199	0.5013	5.860
0.02788	0.5006	5.594	0.5028	6.835	0.5012	7.364
0.03195	0.4990	6,608	0.4989	7.075	0.4999	8.450
0.03200	0.5016	7.442	0.4993	8.246	0.5015	9.945
0.03765	0.5018	8.524	0.5001	9.342	0.5014	10.902
0.04120	0.5001	9.101	0.4993	10.653	0.5011	11.994
0.04874	0.4996	10.525	0.5016	11.672	0.5012	12.985
0.05368	0.4991	13.724	0.5018	12.811	0.5011	14.971

Первая группа характеризуется высоким значением данного вклада. Сюда относятся все частицы, содержащие аминогруппу. Численные значения вклада  $/\Delta_r H_{\rm H3} / = /\Delta_r G_{\rm H3}$ / при протонировании частиц этого типа составляет, как правило, 30–40 кДж/моль и больше. Эту группу называют неэлектростатической. Значение зависящего от температуры вклада при протонировании частиц этого типа невелико.

У частиц второй группы, протонирование которых происходит через кислород, величина независящего от температуры вклада много меньше и лишь в редких случаях превышает 12 кДж/моль. Примерно ту же величину составляет у частиц этой группы и зависящий от температуры вклад  $\Delta_r H_3$ .

В нашем случае молекула пептида содержит обе эти функциональные группы; протонирование – NR<sub>2</sub> происходит, очевидно, как у частиц первой группы ( $\Delta_r H_{\rm H3} = 50.49$  кДж/моль), а протонирование кислородсодержащего фрагмента – как у частиц второй группы ( $\Delta_r H_{\rm H3} = -2.89$  кДж/моль).

При переходе от аминокислот к пептидам ослабевает действие индукционного эффекта, так как аминогруппа в пептидах отделена от карбоксильной группы большим количеством углеродных атомов, чем в аминокислотах. Ослабление действия индукционного эффекта при переходе

= 298.	.15 К и разли	ичных значе	ниях ионнои	и силы
<i>I</i> , M	p <i>K</i>	$\Delta G,$ кДж/моль	Δ <sub>г</sub> <i>Н</i> , кДж/моль	Δ <i>S</i> , Дж/(моль К)
		$H_4L^+ = H_3L$	$^{\pm} + H^{+}$	
0	$2.05\pm0.01$	$11.7\pm0.06$	$-1.5\pm0.3$	$44.3\pm0.9$
0.5	$2.14\pm0.05$	$12.2\pm0.3$	$-1.1\pm0.2$	$44.7\pm1.2$
1.0	$2.19\pm0.05$	$12.5\pm0.3$	$-0.7\pm0.2$	$44.3\pm1.1$
1.5	$2.31\pm0.05$	$13.2\pm0.3$	$-0.3\pm0.2$	$45.3\pm1.1$
		$H_3L^{\pm} = H_2L$	$^{-} + H^{+}$	
0	$3.49\pm0.01$	$19.9\pm0.06$	$-2.7\pm0.3$	$75.7\pm0.9$
0.5	$3.62\pm0.05$	$20.7\pm0.3$	$-2.2\pm0.2$	$76.7\pm1.1$
1.0	$3.75\pm0.05$	$21.4\pm0.3$	$-1,8\pm0.2$	77.6 ± 1.1
1.5	$3.86\pm0.05$	$22.0\pm0.3$	$-1.3\pm0.2$	$78.1 \pm 1.1$
		$H_2L^- = HL^2$	$^{-} + H^{+}$	
0	$8.65\pm0.01$	$49.4\pm0.06$	$39.4\pm0.3$	$-33.5\pm0.9$
0.5	$8.72\pm0.05$	$49,8\pm0.3$	$40.4\pm0.2$	$-31.4 \pm 1.1$
1.0	$8.92\pm0.05$	$50.9\pm0.3$	$41.6\pm0.2$	$-31.1 \pm 1.1$
1.5	$9.06\pm0.05$	$51.7\pm0.3$	$42.8\pm0.2$	$-29.8\pm1.1$
		$HL^{2-} = L^{3-}$	$+ H^+$	
0	$9.60\pm0.01$	$54.8\pm0.06$	$42.1\pm0.3$	$-42.4\pm0.9$
0.5	$9.71\pm0.05$	$55.4\pm0.3$	$43.7\pm0.2$	$-39.1 \pm 1.1$
1.0	$9.82\pm0.05$	$56.0\pm0.3$	$45.3\pm0.2$	$-36.1 \pm 1.1$
1.5	$9.99\pm0.05$	$57.0\pm0.3$	$46.8\pm0.2$	$-34.1 \pm 1.1$

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации глутатиона при T = 298.15 К и различных значениях ионной силы

от аминокислот к пептидам ведет к ослаблению азот-водородной связи в последних и, как следствие, заряженные аминогруппы пептидов могут связывать больше воды, чем  $NH_3^+$ -группа в аминокислоте. Это проявляется, в частности, в том, что  $/\Delta S_1^0/$  при диссоциации пептидов больше по абсолютной величине, чем  $/\Delta S_1^0 /$  при диссоциации аминокислот [13].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370018.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bugarcic Z., Jancic D., Shoukry A., Shoukry M. // Monatsh. Chem. 2004. V. 135. p. 151. https://doi.org/10.1007/s00706-003-0091-4
- Bugarcic Z., Soldatovic T., Jelic R. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2004. P. 3869. https://doi.org/10.1039/B411168K
- Rey N., Howarth O., Pereira-Maia E. // J. Inorg. Biochem. 2004. V. 98. P. 1151. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.03.010
- Pessoa J., Tomaz I., Kiss T. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2002. V. 7. P. 225. https://doi.org/10.1007/s007750100289
- Armas M., Mederos A., Brito F. // Polyhedron. 2001. V. 20. P. 799. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00694-5
- 6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.
- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
- 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/s-10973-017-6134
- 9. Archer D.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1.

https://doi.org/10.1063/1.556034 ) Meshkov A N Gamov G A // Talat

- Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.107
- 11. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. 219 с.
- Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785
- Lytkin A.I., Barannikov V.P., Badelin V.G., Krutova O.N. // J. Therm. Anal. and Calorimetry. 2020. V. 139. № 6. P. 3683–3689. https://doi.org/10.1007/s10973-019-08604-y

## \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ \_\_\_\_ РАСТВОРОВ

УДК 542.943-92:544.421:544.422:547.85

# ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ОЗОНА С АДЕНИНОМ И ЦИТОЗИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. А. А. Максютова<sup>*a*</sup>, Э. Р. Хайнасова<sup>*a*</sup>, Ю. С. Зимин<sup>*a*,\*</sup>

<sup>а</sup> Башкирский государственный университет, Уфа, Россия \*e-mail: ZiminYuS@mail.ru Поступила в редакцию 05.02.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 26.02.2021 г.

Впервые обнаружено, что окисление аденина и цитозина под действием озон-кислородной смеси в водной среде сопровождается хемилюминесценцией в видимой области спектра. Показано, что свечение однозначно связано с наличием озона в барботируемой газовой смеси. Прекращение подачи  $O_3-O_2$ -смеси приводит к спаду интенсивности свечения. В интервале температур 285–309 К изучена кинетика уменьшения интенсивности свечения и определены активационные параметры исследуемого процесса.

*Ключевые слова*: аденин, цитозин, озон-кислородная смесь, окисление, хемилюминесценция, активационные параметры

DOI: 10.31857/S0044453721100174

Известно, что воздействие окислителей способно приводить к деструктивным превращениям нуклеиновых кислот. Обнаружено [1–3], что среди компонентов РНК и ДНК наибольшей окислительной деградации подвергаются азотистые основания (АО), следствием которой могут быть серьезные последствия для живого организма. В этой связи любые исследования, направленные на изучение кинетики и механизмов окислительных превращений АО, являются важными и актуальными.

В последние десятилетия ученые разных стран активно изучали процессы окисления и деструкции различных азотистых оснований: аденина [1-4], гуанина [1-5], цитозина [1-3, 6], урацила и его производных [1-3, 7-14]. При этом исследования проводились под действием как радикальных, так и молекулярных окислительных систем. Среди достаточно большого числа окислителей особую роль играет озон, обладающий высокой реакционной способностью по отношению к азотистым основаниям [12-14].

Недавно [10] обнаружено, что реакцию озона с 6-метилурацилом в водных растворах сопровождает хемилюминесценция в видимой области спектра. Следует ожидать наличия свечений и при озонированном окислении других азотистых оснований. Световые явления, сопровождающие окислительные реакции АО, могут помочь в понимании механизмов их окислительной деградации. Таким образом, настоящая работа посвящена обнаружению хемилюминесценции в реакциях озона с азотистыми основаниями (аденином и цитозином) в водных растворах и исследованию кинетики изменения интенсивности свечения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использованы аденин и цитозин фирмы "Aldrich" (США) с содержанием основных веществ  $\geq$  99%. Для получения озонкислородной смеси (с содержанием O<sub>3</sub> 1–2% об.) использовали лабораторный озонатор. Растворителем служила бидистиллированная вода (свежеперегнанная).

Для хемилюминесцентных исследований использовали установку [15], позволяющую наблюдать хемилюминесценцию (ХЛ) в видимой области спектра. Данная установка представляет собой светонепроницаемую камеру. внутри которой располагается стеклянный реактор, снабженный барботером для подачи О3-О2-смеси и обратным холодильником. Для обнаружения фотонов использовали фотоэлектронный умножитель С-11 с последующей регистрацией сигнала с помощью цифрового запоминающего осциллографа Velleman PCS100. Для наблюдения ХЛ 14 мл водного раствора АО (аденина или цитозина) определенной концентрации наливали в оптически прозрачный реактор, который затем помещали в термостатируемую ячейку. Температуру в



**Рис. 1.** График зависимости интенсивности свечения от времени в процессе озонированного окисления аденина; 297 К,  $[AO]_0 = 2 \times 10^{-3}$  моль/л. Стрелками (↑) и (↓) обозначены моменты начала и прекращения подачи  $O_3$ – $O_2$ -смеси.

ячейке поддерживали постоянной с помощью термостата циркуляционного LOIP LT-105a с установленным охлаждающим теплообменником (точность поддержания температуры  $\pm$  0.1°C). После предварительного термостатирования раствора в течение 15 мин в реактор подавали озонкислородную смесь. Когда интенсивность ХЛ достигала максимума, подачу  $O_3-O_2$ -смеси прекращали и наблюдали уменьшение свечения в видимой области спектра.

Спектр свечения в реакциях озона с аденином и цитозином в водных растворах получали с помощью граничных светофильтров. При этом был использован следующий набор светофильтров (ГОСТ-9411-81): БС12 (>300 нм), БС8 (>370 нм), ЖС11 (>410 нм), ЖС17 (>485 нм), ОС11 (>530 нм), ОС14 (>580 нм) КС13 (>630 нм) и КС19 (>700 нм). Методика расчета средней интенсивности свечения и свойства использованных светофильтров представлены в [16].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе впервые обнаружена хемилюминесценция в видимой области спектра при озонированном окислении аденина и цитозина в водных растворах. При этом замечено, что барботаж водных растворов АО чистым кислородом не приводил к заметным изменениям интенсивности сигнала ХЛ. Таким образом, хемилюминесценция в исследуемых реакционных системах однозначно связана с наличием озона в барботируемой газовой смеси. В пользу данного факта свидетельствует также выявленная нами зависимость появления свечений от моментов поступления озон-кислородной смеси в перемешиваемые растворы азотистых оснований (см., например, рис. 1). В условиях дальнейшего барботажа  $O_3-O_2$ -смеси резкий рост интенсивности ХЛ сменялся постепенным ее выходом на плато. Прекращение подачи окислителя в водный раствор АО приводило к уменьшению интенсивности свечения (рис. 1).

Установлено, что после прекращения подачи озон-кислородной смеси интенсивность сигнала ХЛ спадала по экспоненциальному закону. Подтверждением этого факта являлись достаточно высокие значения коэффициентов корреляции  $r \ge 0.997$ , полученных при линеаризации кинетических кривых уменьшения интенсивности свечения в координатах реакции 1-го порядка:

$$\ln\frac{I_0}{I_t} = k't,\tag{1}$$

где  $I_0$ ,  $I_t$  — интенсивности сигнала ХЛ в моменты времени t = 0 и t, соответственно (относительные единицы), k' — эффективная константа скорости уменьшения интенсивности свечения (c<sup>-1</sup>). На рис. 2 в качестве примера приведены результаты линеаризации кинетических кривых уменьшения интенсивности ХЛ в реакциях O<sub>3</sub> с AO при 301 K в координатах уравнения (1).

По тангенсам углов наклона полулогарифмических анаморфоз были определены эффективные константы скорости k' уменьшения интенсивности свечения. Обнаружено, что с увеличением начальных концентраций аденина и цитозина значения k' линейно возрастают (рис. 3,  $r \ge 0.995$ ):

$$k' = k[AO]_0, \tag{2}$$

где k — константа скорости второго порядка (л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>).

Приведенные закономерности уменьшения интенсивности свечения четко выполнялись для обоих субстратов – аденина и цитозина – во всем исследованном нами диапазоне их начальных концентраций ((0.5–5.0) ×  $10^{-3}$  моль/л) и температур (285–309 К). В проводимых опытах всегда выполнялось условие:  $[AO]_0 \gg [O_3]_0$ , где  $[AO]_0$  и  $[O_3]_0$  – начальные концентрации АО и озона в растворе, соответственно.

Из зависимостей  $k' = f([AO]_0)$  были рассчитаны значения констант скорости второго порядка при разных температурах (табл. 1).

Реакция озона с цитозином, как следует из табл. 1, характеризуется более высокими значениями констант скорости. Данный факт обуслов-



**Рис. 2.** Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых уменьшения интенсивности ХЛ в реакциях озона с цитозином (*1*) и аденином (*2*); 301 K,  $[AO]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л.

лен, скорее всего, особенностями молекулярного строения пиримидиновых и пуриновых оснований. Так, пиримидиновое кольцо цитозина имеет двойную связь C5=C6, которое достаточно легко разрушается окислителями [2, 3, 17]. Аденин представляет собой бициклическую систему, которая состоит из двух конденсированных колец (пиримидинового и имидазольного). Очевидно, имидазольное кольцо будет создавать трудности при атаке озона на двойную связь C4=C5 пуринового основания, что и проявилось в эксперименте. Кстати, причина большей подверженности цитозина к дезаминированию [18] также лежит в особенностях строения пиримидиновых и пуриновых оснований.

Обработав данные температурных зависимостей констант скорости *k* в логарифмических координатах

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2.303RT},$$
 (3)

были определены параметры уравнения Аррениуса (логарифмы предэкспоненциальных множителей  $\lg A$  и энергии активации *E*) для изученных нами процессов уменьшения интенсивности свечения в реакциях O<sub>3</sub> с AO (табл. 2).

На заключительном этапе исследований методом граничных светофильтров был определен спектральный состав свечений, сопровождающих реакции озона с исследованными АО в водных растворах. На рис. 4 в качестве примера приведен спектральный состав свечения при озони-



**Рис. 3.** Зависимость k' от [AO]<sub>0</sub> при окислении цитозина (1) и аденина (2) в водных растворах; 309 К.

рованном окислении аденина. Установлению эмиттеров свечения и механизмов озонированного окисления аденина и цитозина будут посвящены дальнейшие исследования.

Таблица 1. Температурные зависимости констант скорости уменьшения интенсивности свечения в реакции озона с азотистыми основаниями

ТК	<i>k</i> , л мол	$1b^{-1}c^{-1}$
1,11	Аденин	Цитозин
285	$21 \pm 2$	$70\pm7$
289	$29 \pm 3$	$79\pm 8$
293	$36 \pm 4$	$85\pm9$
297	46 ± 5	$98 \pm 10$
301	$58\pm 6$	$107 \pm 11$
305	$67 \pm 7$	$116 \pm 12$
309	$75\pm 8$	$124 \pm 12$

Таблица 2. Параметры уравнения Аррениуса для процессов тушения хемилюминесценции в реакциях озона с азотистыми основаниями

Азотистые основания	lg A [л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> ]	Е, кДж/моль
Аденин	$8.2\pm0.6$	$37.3\pm2.6$
Цитозин	$5.1 \pm 0.2$	$17.6\pm1.3$



**Рис. 4.** Спектральный состав свечения при озонированном окислении аденина; 295 K,  $[AO]_0 = 1 \times 10^{-3}$  моль/л.

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружена хемилюминесценция в видимой области спектра, сопровождающая реакции озона с аденином и цитозином в водных растворах. Установлено, что прекращение подачи О<sub>3</sub>-О<sub>2</sub>-смеси в водные растворы азотистых оснований приводит к спаду интенсивностей свечения по закону реакции первого порядка. Значения эффективных констант скорости первого порядка связаны прямо пропорциональными зависимостями с начальными концентрациями исходных реагентов (аденина и цитозина). В интервале от 285 до 309 К исследована температурная зависимость констант скорости второго порядка и определены параметры уравнения Аррениуса, характеризующие процессы тушения хемилюминесценции в изученных нами реакциях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20073).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Simandan T., Sun J., Dix T.A. // Biochem. J. 1998.
   V. 335. № 2. P. 233. https://doi.org/10.1042/bj3350233
- 2. *Кузнецова А.А., Кнорре Д.Г., Федорова О.С. //* Успехи химии. 2009. Т. 78. № 7. С. 714. 4. https://doi.org/10.1070/RC2009v078n07ABEH004038

- 3. *Cadet J., Douki T., Ravanat J.L.* // Free Radic. Biol. Med. 2010. V. 49. № 1. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.03.025
- 4. Agnihotri N., Mishra P.C. // Chem. Phys. Letters. 2011. V. 503. № 4–6. P. 305.
- Pratviel G., Meunier B. // Chemistry A European Journal. 2006. V. 12. № 23. P. 6018. https://doi.org/10.1002/chem.200600539
- Wagner J.R., Cadet J. // Acc. Chem. Res. 2010. V. 43. № 4. P. 564. https://doi.org/10.1021/ar9002637
- 7. *Nugumanov T.R., Ivanov S.P., Starikova Z.A., Murinov Yu.I.* // Mend. Commun. 2008. V. 18. № 4. P. 223. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2008.07.020
- 8. Grabovskiy S.A., Konkina I.G., Murinov Y.I., Kabal'nova N.N. // Curr. Org. Chem. 2012. V. 16. № 11. P. 1447. https://doi.org/10.2174/138527212800672619
- 9. Ахатова Г.Р., Сафарова И.В., Герчиков А.Я., Еникеев А.А. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 3. С. 309.
- Зимин Ю.С., Хайруллина Л.Р., Кутлугильдина Г.Г., Мустафин А.Г. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 12. С. 1864. https://doi.org/10.7868/S0044453715120365
- 11. Петрова С.Ф., Остахов С.С., Иванов С.П. и др. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 6. С. 468.
- Максютова А.А., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1322. https://doi.org/10.1134/S0044453719090139
- Максютова А.А., Хайнасова Э.Р., Зимин Ю.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 17. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206310.6263
- Максютова А.А., Моисеева Е.Д., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. // Вестн. Башк. ун-та. 2020. Т. 25. № 2. С. 302. https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2020.2.13
- Зимин Ю.С. Кинетика и механизм озонированного окисления спиртов, эфиров, кетонов и олефинов в водной среде: Дис. ... докт. хим. наук. Уфа: Институт органической химии УНЦ РАН, 2006. 302 с.
- Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М. Захаров И.В., Вичутинский А.А., Цепалов В.Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966. 300 с.
- Evans M.D., Dizdaroglu M., Cooke M.S. // Mutation Research/Reviews in Mutation Research. 2004. V. 567. № 1. P. 1–61. https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2003.11.001
- Wang S., Hu A. // Chemical Physics Letters. 2016. V. 653. P. 207.

1537

## \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ \_\_\_\_ РАСТВОРОВ

УДК 544.6.018.4

# КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА ДВУХВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. М. А. Орехов<sup>а,b,c,\*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва, Россия <sup>b</sup>Московский физико-технический институт (Государственный университет), Долгопрудный, Россия <sup>c</sup>Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия

\**e-mail: mo2411@mail.ru* Поступила в редакцию 27.08.2020 г. После доработки 21.01.2021 г. Принята к публикации 12.03.2021 г.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование свойств двухвалентных ионов в органических растворителях. Показано, что молекулы рассмотренных растворителей связываются с ионами через атомы кислорода. На основе этого построена теоретическая модель, описывающая координационное число иона. В данной модели координационное число определяется соотношением размера иона и атома органической молекулы, связывающегося с ионом. Показано, что координационное число слабо зависит от растворителя и существенно от сорта иона. На основе теоретической модели получено значение 0.13 нм для эффективного размера атома кислорода, связывающегося с двухвалентным ионом. Построенная теоретическая модель согласуется с результатами молекулярно-динамических расчетов и имеющимися экспериментальными данными.

*Ключевые слова*: органические растворители, сольватация иона, молекулярная динамика, радиусы атомов

DOI: 10.31857/S0044453721100204

Свойства ионов в жидкости важны для описания различных электрохимических процессов [1]. Определяющее влияние на такие процессы оказывает образование у ионов сольватных оболочек. Сольватация ионов влияет на перенос заряда [2, 3], взаимодействие с поверхностью [4], кинетику химических реакций [5]. В частности, свойства сольватных оболочек ионов в растворах на основе органического растворителя важны для разработки аккумуляторов [6–11].

Свойства сольватных оболочек атомарных ионов в водных растворах достаточно полно описаны как теоретически, так и экспериментально. В частности, определены значения координационных чисел [12], времена жизни оболочек [13], энергии сольватации [14].

В теоретических и экспериментальных работах по органическим растворителям в основном рассмотриваются свойства ионов лития [5, 15, 16]. Это связано с акцентом на разработке материалов для литий-ионных аккумуляторов. Однако, помимо широко распространенных литий-ионных аккумуляторов, ведется разработка технологий на основе двухвалентных ионов. Активно рассматривается применение ионов магния [17], кальция [18] и других [19]. Кроме того, список перспективных растворителей постоянно расширяется [19]. Это приводит к существованию большого числа комбинаций ион-растворитель, на основе которых могут быть созданы аккумуляторы нового поколения. Таким образом, имеется потребность в построении универсального описания свойств сольватных оболочек в широком спектре органических растворителей, в том числе, для двухвалентных ионов.

Основной характеристикой геометрии сольватной оболочки является координационное число иона, представляющее собой количество молекул, являющихся ближайшими соседями иона. В данной статье рассмотрены сольватные оболочки и координационные числа двухвалентных ионов в шести растворителях, наиболее часто рассматриваемых при разработке аккумуляторов [20, 21]. Проведены численные расчеты с использованием метода молекулярной динамики [22]. который активно применяется для моделирования свойств материалов [23-25]. Построена теоретическая модель, описывающая координационные числа ионов. Для проверки полноты теоретических выводов, помимо ионов магния и кальция рассмотрены ионы бериллия, которые не примененяются в аккумуляторах.



**Рис. 1.** Зависимости среднего количества молекул от расстояния до иона в диметилкарбонате. Синие квадраты (1) – данные для иона Be<sup>2+</sup>, зеленые круги  $(2) - Mg^{2+}$ , красные треугольники  $(3) - Ca^{2+}$ .

В первом разделе описана методика молекулярно динамического моделирования и используемые потенциалы межатомного взаимодействия. Во втором разделе приводятся данные молекулярно-динамических расчетов и сравнении с литературными экспериментальными данными. В третьем разделе представлена модель, которая позволяет, без проведения молекулярно-динамических расчетов, определить координационное число иона в жидкости. Показано, что данная модель согласуется с расчетами и экспериментом.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Рассмотрены следующие растворители: диметилкарбонат (DMC), диэтилкарбонат (DEC), этилметилкарбонат (EMC), этиленкарбонат (EC), этилацетат (EA), метилацетат (MA) [20, 21].

Для описания потенциала взаимодействия атомов растворителя применялось силовое поле GROMOS [26]. Для взаимодействия ионов Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> с атомами молекул растворителя также применялось силовое поле GROMOS. В данном силовом поле отсутствует параметризация для ионов Be<sup>2+</sup>. Взаимодействие иона с атомами жидкости продставленно в виде кулоновского потенциала и потенциала Леннарда-Джонса

$$U(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}].$$
 (1)

Для задания взаимодействия Be<sup>2+</sup> с атомами жидкости использовались параметры потенциала (1) из статьи [27]. Параметры взаимодействия атомов кислорода друг с другом в расчетах с данным ионом также брались из статьи [27]. Топологии связей между атомами в молекулах растворителя и частичные заряды на этих атомах брались из базы Automated Topology Builder (ATB) [28, 29].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

Дальнодействующее взаимодействие описывалось с использованием метода Particle-mesh Ewald (PME) [30].

Для расчетов применялся метод классической молекулярной динамики. Температура системы 330 К. Давление 1 бар. Шаг численного интегрирования 1 фс. Число молекул растворителя: 300. Проверка зависимости величины координационного числа от числа молекул растворителя для диэтилкарбоната показывает, что отклонения от результатов по сравнению с системой содержащей 1200 молекул составляют не более 2%. Молекулы добавлялись в расчетную ячейку в случайные места. Далее в случайное место добавлялся один ион. Проводилась минимизация энергии для исключения перекрывания молекул. Далее проводился вывод системы на равновесие в расчете с применением термостата и баростата в течение 450 пс. После этого проводилось вычисление координационного числа в течение 1.55 нс. Результаты усреднялись по времени и по 16 траекториям с независимыми начальными условиями. Расчеты выполнены с использованием программного пакета GROMACS [31].

Число соседей иона на расстоянии r вычислялось по количеству молекул, хотя бы один атом которых находится на расстоянии менее r от иона. Координационные числа получались исходя из горизонтальных участков графика числа соседей от r. Пример таких графиков показан на рис. 1.

Флуктуации координационных чисел вычислялись по отличию их значений ( $C_i$ ) на N = 16 траекториях с независимыми начальными условиями. Использовалась формула

$$\Delta C = \sqrt{\sum \left(C_i - \langle C \rangle\right)/N - 1}.$$



**Рис. 2.** Координационные числа ионов в различных органических растворителях по данным молекулярной динамики. Три группы столбцов разного цвета соответствуют различным ионам (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Be<sup>2+</sup>). Внизу показаны сокращенные названия соответствующих растворителей. Кресты ошибок соответствуют флуктуации координационного числа. Статистическая погрешность расчетов существенно меньше величины флуктуаций.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Результаты расчетов. Полученные в молекулярной динамике значения координационных чисел показаны на рис. 2. Координационное число слабо зависит от выбора растворителя. Изменение координационного числа для конкретного иона при смене растворителя составляет не более 0.1 для всех веществ. Помимо средних значений были также рассчитаны флуктуации координационных чисел. Они показаны на рис. 2 в виде крестов ошибок. Для всех веществ, значения флуктуаций перекрывают отклонения от среднего по данному иону координационного числа.

Слабую зависимость координационного числа от растворителя можно объяснить тем, что молекулы всех рассмотренных растворителей связываются с ионом через атом кислорода. Чтобы подтвердить это были построены зависимости количества атомов молекулы растворителя от расстояния до иона. Пример такой зависимости для иона  $Be^{2+}$  в диметилкарбонате (DMC) приведен на рис. 3. Видно, что ближе всего к иону находятся четыре атома кислорода. С другой стороны, из рис. 1 видно, что ион окружен четырьмя молекулами. Следовательно, окружающие ион атомы кислорода относятся к различным молекулам. При этом остальные атомы углерода и кислорода молекулы

находятся существенно дальше от иона. Аналогичная картина наблюдается и для других растворителей и ионов. Это подтверждает гипотезу связывания иона с атомами кислорода. Таким образом, ион окружен оболочкой из атомов кислорода, по одному от каждой окружающей молекулы.

Имеется существенная зависимость координационного числа от сорта иона (рис. 2). Изменение координационного числа при изменении иона превышает величину среднеквадратичной флуктуации.

Сравнение с экспериментом. Все рассмотренные растворители объединяет то, что ион связывается с молекулой растворителя через атом кислорода данной молекулы. Это позволяет провести аналогию с ионами в воде, где ион также окружен атомами кислорода. Экспериментальные значения координационных чисел ионов в воде показаны горизонтальными линиями на рис. 2 Экспериментальное значение координационного числа в воде совпадает со значением в рассмотренных органических растворителях для всех рассмотренных ионов [12, 27]. Для иона кальция в литературе имеется некоторый разброс экспериментальных данных [32] от 7.2 до 10. В большинстве экспериментов [27, 32, 33] получено значение 8.

Таким образом, имеется согласие с экспериментальными значениями координационного числа иона в воде. Другая аналогия, которую



**Рис. 3.** Зависимости количества атомов различного сорта от расстояния до иона Be<sup>2+</sup> в диметилкарбонате. Красными кругами (*1*) показаны данные для кислорода, связывающегося с ионом. Квадратами различных цветов (*2*) показаны данные для различных атомов углерода и других атомов кислорода молекулы диметилкарбоната. Данные для атомов водорода не приведены.

можно рассмотреть: сравнение с координационными числами в кристалах оксидов металлов. Значения координационных чисел соответствующих ионов в органических растворителях совпадают со значениями координационных чисел в кристалах оксидов данных металлов [33].

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА

Для теоретического описания координационных чисел ионов в жидкости можно адаптировать модель Магнуса—Гольдшмидта [34, 35]. Данная модель построена для описания координационных чисел в кристаллах. Она основывается на предположении, что координационное число зависит от соотношения радиусов соседних ионов. Атомы кристалла описываются твердыми сферами и, из геометрических соображений, определяется устойчивая конфигурация окружения иона.

Для описания координационного числа иона в жидкости необходимо вместо радиуса атомов кристалла использовать радиус атома органической молекулы, который связывается с ионом. В рассмотренных растворителях с ионом связывается атом кислорода. Это приводит к следующей формуле

$$C = \begin{cases} 8, & r_{\rm ion}/r_{\rm oxygen} \in [1; 0.732], \\ 7, & r_{\rm ion}/r_{\rm oxygen} \in [0.592; 0.732], \\ 6, & r_{\rm ion}/r_{\rm oxygen} \in [0.414; 0.592], \\ 4, & r_{\rm ion}/r_{\rm oxygen} \in [0.225; 0.414], \\ 3, & r_{\rm ion}/r_{\rm oxygen} \in [0.155; 0.225], \end{cases}$$
(2)

где C – координационное число иона,  $r_{\rm ion}$  – радиус иона,  $r_{\rm oxygen}$  – радиус ближайшего к иону атома кислорода.

Для применения данной модели требуется значение радиуса иона металла и атома кислорода органической молекулы. Существуют различные определения радиусов атомов и ионов. Один из подходов заключается в использвании межатомных расстояний в различных веществах, содержащих данные атомы и ионы. Предполагается, что расстояние между парой атомов является суммой их радиусов. Таким образом, задав радиус одного из атомов можно получить радиус другого. Предполагая, что нам известен радиус атома кислорода и расстояние ион-атом, получаем для отношения радиуса кислорода и иона

$$r_{\rm ion}/r_{\rm oxygen} = (d_{\rm ion-oxygen} - r_{\rm oxygen})/r_{\rm oxygen},$$
 (3)

где  $d_{\rm ion-oxygen}$  — среднее расстояние между ионом и атомом кислорода в некотором веществе. Задание значения  $r_{\rm oxygen}$  определяет величину  $r_{\rm ion}$  и позволяет получить значение координационного числа по формуле (2). Значение  $r_{\rm oxygen}$  можно получить по расстоянию между атомами кислорода в различных веществах. Такой выбор будет неоднозначным и будет зависеть от выбора вещества. Оценки радиуса атома кислорода варьируются от 0.13 до 0.15 нм [34, 36]. Для ионов малых размеров, таких как ион Be<sup>2+</sup> важна точность задания значения радиуса кислорода. Для таких ионов  $d_{\rm ion-oxygen}$ близко по значению к  $r_{\rm oxygen}$ . Поэтому, при небольшом изменении  $r_{\rm oxygen}$ , существенно меняется числитель формулы (3). Это приводит к изме-



**Рис. 4.** Точками показано координационное число иона размера *r*<sub>ion</sub> в диметилкарбонате по данным молекулярной динамики. Линией показана теоретическая оценка координационного числа согласно модифицированной модели Магнуса–Гольдшмидта (2), (3) с *r*<sub>охудеп</sub> = 0.13 нм.

нению оценки координационного числа в силу ошибки в значении *r*<sub>oxygen</sub>.

Для наиболее точного описания свойств ионов в органических растворителях целесообразно использовать roxygen в качестве подгоночного параметра модели. Для определения значения данного параметра были вычислены значения координационных чисел ионов различных размеров. Результаты молекулярно динамических расчетов представлены на рис. 4. Размеры ионов выбраны в широком диапазоне путем варьирования параметров потенциала (1). Расстояние ион-атом кислорода определялось по первому максимуму парной корреляционной функции. Согласие результатов молекулярно-динамических расчетов и теоретической модели достигнуто при значении  $r_{\text{oxygen}} = 0.13$  нм. Отклонение  $r_{\text{oxygen}}$  на 0.1 нм приводит к существенному расхождению модели и данных молекулярной динамики.

С другой стороны, использование экспериментального занчения расстояния между атомами кислорода в воде приводит к оценке радиуса кислорода  $r_{\text{oxygen}} = 0.14$  нм [34]. В таблице 1 показаны значения координационных чисел, которые получаются с применением различных значений радиуса кислорода. Примечание. Данные для оксидов  $d_{oxide}$  и воды  $d_{water}$  взяты из эксперимента [32]. Данные для органических растворителей  $d_{organic}$  взяты по первому пику парной корреляционной функции полученной из молекулярной динамики.  $d_{organic}$  совпадают для всех рассмотренных в данной работе растворителей. Теоретические значения координационных чисел расчитаны с использованием (2), (3) по соответствующим значениям d и  $r_{oxygen}$ . Значения  $C_{exp}$  соответствуют экспериментальной величине [12, 27] координационного числа в воде и расчетным значениям из молекулярной динамики.

Значения, полученные при  $r_{\text{oxygen}} = 0.14$  нм согласуются с расчетными и экспериментальными для ионов Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup>. Имеется расхождение с результатми для иона Be<sup>2+</sup>. Значения, полученные из межатомных расстояний в молекулярной динамике, согласуются с расчетными и экспериментальными для всех ионов при значении  $r_{\text{oxygen}} = 0.13$  нм. Таким образом, использование значения  $r_{\text{oxygen}} = 0.13$  нм позволяет добиться согласия теоретической модели с расчетными данными и экспериментом, в отличие от  $r_{\text{oxygen}} = 0.14$  нм, определяемого по межатомному расстоянию в воде.

Ион	<i>d</i>	d .	d.	Coxide	$C_{\rm water}$	Corganic	Coxide	C <sub>water</sub>	Corganic	C	
Hom	oxide	water	Gorganic	r <sub>ox</sub>	$r_{\text{oxygen}} = 0.14 \text{ HM}$			$r_{\rm oxygen} = 0.13$ нм			
Be <sup>2+</sup>	0.164	1.67	1.65	3	3	3	4	4	4	4	
$Mg^{2+}$	0.21	0.209	0.1995	6	6	6	7	7	6	6	
Ca <sup>2+</sup>	0.243	0.246	0.25	8	8	8	8	8	8	8	

Таблица 1. Значение расстояний (d, нм) между ионом и атомом кислорода в различных веществах

Таким образом, методом молекулярной динамики и с применением теоретических моделей исслелованы свойства сольватных оболочек лвухвалентных ионов в органических растворителях. Показано, что координационное число иона слабо зависит от растворителя для случая молекул, связывающихся с ионом атомом кислорода. С другой стороны, имеется существенная зависимость от сорта иона. Координационное число иона в таких растворителях совпалает с координационным числом в воде. Это связано с тем, что в молекулах воды также происходит связывание иона с атомами кислорода. Построен теоретический подход, обобщающий модель Магнуса-Гольлшмилта на коорлинационные числа двухвалентных ионов в растворах. Полученная формула позволяет рассчитать координационное число исходя из размера иона и размера атома, связывающегося с ним. Показано, что использование значения радиуса атома кислорода в качестве подгоночного параметра позволяет добиться согласия молекулярной динамики и теоретической модели в широком диапазоне размеров иона. Теоретическая модель координационного числа является чувствительной к выбору величины данного параметра. Полученное значение радиуса атома кислорода 0.13 нм близко к половине расстояния между атомами кислорода в воде 0.14 нм. Однако, использование значения 0.14 нм для радиуса кислорода не позволяет добиться согласия модели с молекулярной динамикой и экспериментом. Теоретическая модель и молекулярно динамическиме расчеты согласуются с имеющимися экспериментальными данными по координационным числам ионов в водных растворах.

Расчеты выполнены на вычислительном кластере МСЦ РАН и суперкомпьютерном центре ОИВТ РАН. Автор выражает благодарность Г.Э. Норману за полезные обсуждения по теме статьи. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90063.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Lefrou C., FabryP., Poignet J.* Electrochemistry: The Basics, With Examples. Springer. 2012. 353 p.
- Møller K., Rey R., Masia M., Hynes J. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 114508.
- 3. Ланкин А.В., Норман Г.Э., Орехов М.А. // Журн. физ. химии. 2019. Том. 93. № 8. С. 1123. https://doi.org/10.1134/s003602441908017x
- 4. Yamada Y., Takazawa Y., Miyazaki K., Abe T. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 11680.
- Smirnov V.S., Kislenko S.A. // Chem. Phys. Chem. 2019. V. 20. P. 1960
- Веденяпина М.Д., Кулова Т.Л., Кудряшова Ю.О. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Том. 94. № 6. С. 947. https://doi.org/10.1134/S0036024420060308

- Pavlov S.V., Kislenko S.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 30830.
- Smirnov V.S., Kislenko S.A. // Chem. Phys. Chem. 2017. V. 19. P. 75.
- 9. *Рахманова О.Р., Галашев А.Е.* // Журн. физ. химии. 2017. Том. 91. № 5. С. 887. https://doi.org/10.1134/S003602441705020X
- Шестаков А.Ф., Юдина А.В., Тулибаева Г.З. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Том. 91. № 8. С. 1313. https://doi.org/10.1134/S0036024417080301
- 11. Chen F., Kerr R., Forsyth M. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 193813.
- 12. Ohtaki H. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 1157.
- 13. *Putnis A., Putnis C.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 7772.
- Jiao D., King K., Grossfield A. et al. // J. Phys. Chem. B 2006. V. 110 P. 18553.
- 15. Han S. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 5555.
- Soetens J., Millot C., Maigret B. // J. Phys. Chem. A 1998. V. 102. P. 1055.
- 17. *Salama M., Shterenberg I., Gizbar H. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 19586.
- Ponrouch A., Bitenc J., Dominko R. et al. // Energy Storage Mater. 2019. V. 20. P. 253.
- Cheng L., Assary R., Qu X. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. P. 283.
- 20. Xie J., Lu Y. // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 2499.
- 21. *Flamme B., Garcia G., Weil M. et al.* // Green Chem. 2017. V. 19. P. 1828.
- 22. *Norman G.E., Stegailov V.V.* // Math. Models Comput. Simul. 2013. V. 5. № 4. P. 305.
- Orekhov M. // Phys.Chem.Chem.Phys. 2017. V. 19. P. 32398.
- 24. *Antropov A., Stegailov V. //* J. Nucl. Mater. 2020. V. 553. P. 152110.
- 25. *Dai J., Zhang W., Ren C., Guo X.* // J. Mol. Liq. 2020. P. 114059.
- 26. Schmid N., Eichenberger A., Choutko A. // Eur. Biophys. J. 2011. V. 40. P. 843.
- 27. Zhen Li., Lin Frank Song, Pengfei Li, Kenneth M. Merz, Jr. // J. Chem. Theory Comput. 2020. V. 16. P. 4429.
- 28. *Malde A.K., Zuo L., Breeze M. et al.* // J. Chem. Theory. Comput. 2011. V. 7. P. 4026.
- Stroet M., Caron B., Visscher K. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. P. 5834.
- Darden T., York D., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 10089.
- Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. P. 435.
- 32. *Megyes T., Gro'sz T., Radnai T. //* J. Phys. Chem. A 2004. V.108. P.7261.
- 33. Lei X., Pan B. // J. Phys. Chem. A 2010. V. 114. P. 7595.
- 34. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Том. 49. № 6. С. 363.
- 35. Вайнштейн В.Б., Инденбом Л.М., Фридкин В.М. Современная кристаллография. Том 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 360 с.
- 36. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 63. P. 441.

2021

## \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ \_\_\_\_ РАСТВОРОВ

УДК 544.353.21

# СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ПРАЗЕОДИМА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© 2021 г. П. Р. Смирнов<sup>*a*,\*</sup>, О. В. Гречин<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия <sup>b</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

> \*e-mail: prs@isuct.ru Поступила в редакцию 13.11.2020 г. После доработки 27.01.2021 г. Принята к публикации 12.03.2021 г.

Рассчитаны функции радиального распределения водных растворов хлорида празеодима в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях из полученных ранее методом рентгенодифракционного анализа экспериментальных данных. Использован модельный подход к анализу результатов. Установлены количественные характеристики ближнего окружения ионов  $Pr^{3+}$  и  $Cl^-$ , такие как координационные числа, межчастичные расстояния и разновидности ионных пар. Показано, что с ростом концентрации среднее количество молекул воды в первой координационной сфере катиона уменьшается с 9 до 6.2, а во второй – с 14.4 до 4.2. Сделан вывод, что структуру разбавленного раствора определяет ионная пара неконтактного типа, переходящая с ростом концентрации в ионный тройник.

*Ключевые слова*: водные растворы лантанидов, рентгенодифракционный анализ, структура **DOI:** 10.31857/S0044453721100241

Лантаноиды, а также растворы их солей, имеют важное прикладное значение, так как находят свое применение в промышленности и медицине. Кроме того, они представляют большой интерес для фундаментальной науки, потому что представляют уникальный ряд химически подобных элементов. Выявление закономерностей изменения каких-либо физико-химических характеристик при движении по ряду лантаноидов — актуальная задача физической химии. Данная работа продолжает системные исследования структуры водных растворов солей лантаноидов, проводимые нашей группой.

Структура ближнего окружения иона  $Pr^{3+}$  исследовалась экспериментальными и расчетными методами, такими как PCA [1], нейтронография [2], EXAFS-спектроскопия [3–5], спектроскопия КР [6] и МД [7–9]. Обобщая полученные результаты, можно предположить, что первая координационная сфера иона  $Pr^{3+}$  в разбавленных растворах состоит из девяти молекул воды, расположенных вокруг катиона в виде трехшапочной тригональной призмы. Ионная ассоциация характерна для обсуждаемого катиона. Однако параметры второй координационной сферы катиона, структурные характеристики ионной ассоциации и влияние концентрации на структуроформирование растворов хлорида празеодима либо скупо представлены в литературе, либо не нашли однозначного трактования. Так, методом EXAFSспектроскопии исследованы структуры водных растворов хлоридов лантанидов (содержание HCI: 0–6 моль/л) [10]. Сделан вывод о том, что хлорид-ион не образует внутрисферных комплексов с катионами даже при сравнительно высоком содержании (~6 моль/л HCl). Тем же методом, напротив, было установлено формирование внутрисферных комплексов ионов лантаноидов с хлорид-ионами в 0.1 М растворе хлорида лантана в присутствии 14 М раствора LiCl [11].

Цель настоящего исследования — установление структурных параметров ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида празеодима в широкой области концентраций.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для решения поставленной задачи был использован модельный подход к анализу экспериментальных функций радиального распределения (ФРР) насыщенного раствора (концентрации 3.43 моль/л) и растворов хлорида празеодима мольных соотношений 1 : 20 (2.55 M), 1 : 40 (1.33 M) и 1 : 80 (0.68 M), полученных методом рентгенодифракционного анализа в работе [12]. Суть подхода сводилась к разработке различных моделей структурной организации исследованных растворов, расчете теоретических структурных функций и ФРР для каждой модели, и на основании наилучшего соответствия теоретических и экспериментальных функций выявления оптимальных моделей.

При расчете экспериментальных и модельных функций использовался математический аппарат, реализованный в алгоритме программного пакета KURVLR [13]. В программу вводились следующие данные: 1) значения экспериментальных интенсивностей рассеяния при каждом шаге углового сканирования, исправленные на фон и поглощение в образце  $I^{coh}(s)$ , 2) количество сортов атомов и их концентрации, 3) количество экспериментальных точек, 4) значения волнового вектора  $s = 4\pi \lambda^{-1} \sin \Theta$ , 5) стехиометрический объем V, 6) длина волны используемого излучения  $\lambda$ , 7) значения амплитуд атомного рассеяния  $f_i^2(s)$ , 8) интенсивности некогерентного рассеяния и 9) доля интенсивности некогерентного рассеяния, зарегистрированная детектором  $\Delta(s)$ . Исправление на некогерентное рассеяние заложено в алгоритм программы.

Структурные функции *i*(*s*) определялись по выражению:

$$i(s) = I^{coh}(s) - \sum_{i} x_{i} f_{i}^{2}(s), \qquad (1)$$

где  $I^{coh}(s)$  — интенсивность когерентного рассеяния,  $x_i$  — число атомов сорта *i* в стехиометрическом объеме  $V, f_i(s)$  — рассеивающие факторы *i*-го атома.

ФРР рассчитывались путем фурье-преобразования по формуле:

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r \pi^{-1} \int_0^{s_{\text{max}}} si(s) M(s) \sin rs ds, \qquad (2)$$

где  $\rho_0$  – средняя рассеивающая плотность раствора, рассчитываемая как  $\rho_0 = \left[\sum x_i f_i(0)\right]^2 / V$ , M(s) – модификационная функция, определяемая как  $M(s) = \left[\sum x_i f_i^2(0) / \sum x_i f_i^2(s)\right] \exp(-100s^2)$ , а  $s_{\text{max}}$  – максимальная величина волнового вектора, достигаемая в эксперименте.

На основании полученной экспериментальной и литературной информации были разработаны модели ближнего окружения ионов в растворе. Расположение атомно-молекулярных частиц задавалось координатами частиц, определяемыми на основе межчастичных расстояний и геометрических представлений о возможной форме такого окружения. Собственная структура воды, неразрушенная ионами и проявляемая по мере разбавления растворов, задавалась в виде фрагментарных тетраэдрических комплексов.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

Для расчета теоретических функций вводились количество молекулярных комплексов, их концентрации и радиусы, число и координаты частиц, составляющих молекулярный комплекс, а также их среднеквадратичные отклонения от положения равновесия (температурные коэффициенты). Радиусы молекулярных комплексов определялись на основе сложения ионных радиусов и эффективного радиуса молекулы воды. Расчет теоретических структурных функций для этих моделей проводился по формуле:

$$i(s)_{calc} = \sum_{i} \sum_{j} x_{i} n_{ij} f_{i}(s) f_{j}(s) \sin(r_{ij}s) (r_{ij}s)^{-1} \times \exp(-b_{ij}s^{2}) - \sum_{i} \sum_{j} x_{i} x_{j} f_{i}(s) f_{j}(s) \times (3) \times 4\pi R_{j}^{3} V^{-1} \{\sin(R_{j}s) - R_{j}s \cos(R_{j}s)\} (R_{j}s)^{-3} \times \exp(-B_{j}s^{2}).$$

Первая часть уравнения относится к взаимодействиям на коротких расстояниях, характеризующихся расстоянием  $r_{ij}$ , температурным фактором  $b_{ij}$  и количеством парных взаимодействий  $n_{ij}$  между атомами *i* и *j*. Вторая часть уравнения соответствует взаимодействию между сферическим объемом и непрерывной электронной плотностью, находящейся за этим объемом;  $R_j$  – радиус сферического объема вокруг *j*-го атома, а  $B_j$  – параметр, описывающий ослабление континуума электронной плотности. Математическим критерием соответствия функций служил фактор рассогласования, рассчитанный по методу наименьших квадратов в каждой точке структурных функций.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены экспериментальные ФРР исследованных растворов. Первый пик при 0.255 нм отражает взаимодействие катиона с его первой координационной сферой Pr<sup>3+</sup>-OH<sub>2</sub>. Кроме того, в него вносят свой вклад характеристические расстояния между соседними молекулами воды при ~0.285 нм. Так как вклад от этих расстояний с разбавлением закономерно увеличивается, пик в наиболее разбавленном растворе мольного соотношения 1:80 смещается в сторону больших значений до 0.265 нм. Плечо с правой стороны первого пика обусловлено расстояниями от анионов до гидратирующих молекул воды Cl--OH<sub>2</sub>, составляющими обычно ~0.310 нм. Второй пик при 0.480 нм также включает в себя вклады от нескольких типов межчастичных расстояний. Во-первых, это расстояния между молекулами воды по ребру тетраэдра в квазитетраэдрической сетке растворителя при ~0.450 нм. Увеличение вклада от развития собственной структуры растворителя с разбавлением приводит к смещению пика в сторону меньших расстояний.



**Рис. 1.** Экспериментальные функции радиального распределения (точки) водных растворов хлорида празеодима при различных мольных соотношениях (1 - 1 : 14 (насыщенный), 2 - 1 : 20, 3 - 1 : 40, 4 - 1 : 80) и теоретические функции (сплошные линии), рассчитанные для оптимальных моделей; ФРР представлены в форме  $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ .

В него также вносит свой вклад расстояние от катиона до второй координационной сферы  $Pr^{3+}$ —  $H_2O_{II}$  при ~0.460 нм. Наличие плеча у второго пика на ФРР насыщенного раствора, которое размывается с разбавлением, возможно, является следствием формирования неконтактных ионных пар.

Широкое гало, начинающееся у насыщенного раствора при 0.70 нм и перерастающее в пик у более разбавленных растворов, обусловлено различными типами взаимодействий на больших расстояниях, поэтому не ставилась задача извлечения из него количественной информации.

В соответствии с проведенной интерпретацией экспериментальных пиков и литературной информацией, первичная структурная модель для насыщенного раствора представляла собой катион, гидратированный девятью молекулами воды, с расстояниями до шести экваториальных молекул 0.248 нм, а с расстояниями до трех аксиальных молекул – 0.260 нм. Кроме того, катион имел вторую координационную сферу из шести молекул воды на расстоянии 0.460 нм. Анионы образовывали гидратную сферу из шести молекул воды на расстоянии 0.310 нм. Расчеты не привели к удовлетворительному соответствию рассчитанной и экспериментальной функций. Пики на теоретической ФРР были завышены по интенсивности по сравнению с экспериментальной, и первый максимум на ФРР был смещен в сторону меньших расстояний.

Следующая модель включала катион, имеющий в ближнем окружении лишь шесть молекул растворителя. Количество молекул воды в ближнем окружении иона Cl<sup>-</sup> и во второй координационной сфере иона Pr<sup>3+</sup> было уменьшено до четырех. Так как рассчитанные для предыдущей модели функции не соответствовали также и второму максимуму на экспериментальной ФРР, в новую модель включена неконтактная ионная пара с расстоянием Pr<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup> равным 0.490 нм. Расчетная функция показала лучшее соответствие с экспериментальной в сравнении с первой моделью. Однако максимум и интенсивность второго пика по-прежнему не совпадали на теоретической и экспериментальной ФРР. Далее в модель был включен неконтактный ионный ассоциат, состоящий из катиона и двух входящих в его вторую координационную оболочку с противоположных сторон анионов. Оптимизация модели привела в итоге к окончательному варианту, соответствие функций для которого показано на рис. 1, а параметры приведены в табл. 1. Анализ модели показывает, что в насыщенном растворе катион образует первую координационную сферу из шести молекул воды на расстоянии 0.253 нм. Сформирован неконтактный ионный ассоциат типа Cl<sup>-</sup>–  $H_2O-Pr^{3+}-H_2O-Cl^-$  с расстоянием  $Pr^{3+}-Cl^-$ , рав-

1547

Тип взаимодей- ствия	Мольное соотношение							
	1:14 (насыщенный)		1:20		1:40		1:80	
	r <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	r <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	r <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>	r <sub>ij</sub>	n <sub>ij</sub>
Pr <sup>3+</sup> –O	0.253	6.2	0.248	6.0	0.248	6.0	0.250	6.0
			0.263	1.4	0.263	2.9	0.265	3.0
$Pr^{3+}-O_{II}$	0.458	4.2	0.460	6.0	0.468	10.0	0.470	14.4
Cl <sup>-</sup> –O	0.310	3.3	0.315	4.3	0.320	6.0	0.320	7.0
Pr <sup>3+</sup> -Cl <sup>-</sup>	0.484	2.0	0.490	2.1	0.503	1.7	0.506	1.4

Таблица 1. Основные структурные параметры ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида празеодима, полученные из оптимальных моделей

Обозначения:  $r_{ij}$  – межчастичное расстояние, нм;  $n_{ij}$  – количество парных взаимодействий на данном расстоянии.

ным 0.484 нм. Вторая координационная сфера катиона состоит только из четырех молекул воды, а анион гидратирован лишь тремя молекулами растворителя. Такое малое количество молекул воды объясняется дефицитом растворителя в насыщенном растворе и образованием ионного ассоциата.

Далее в качестве базовой модели для раствора с соотношением PrCl<sub>3</sub>: 20 H<sub>2</sub>O в расчеты был взят вариант, полученный как оптимальный для насыщенного раствора с надлежащим изменением концентраций. Теоретическая ФРР не показала желаемого соответствия с экспериментальной функцией. Пики на рассчитанной функции были менее интенсивными, чем на экспериментальной. Это означало необходимость увеличения в модели количества молекул растворителя около ионов. В результате было установлено, что координационная сфера катиона помимо шести молекул воды на ближнем расстоянии в 0.248 нм включает еще в среднем 1.4 молекулы растворителя на более дальнем расстоянии 0.263 нм. Ионный ассоциат из трех ионов по-прежнему определяет структуру системы. Количество молекул воды во второй координационной сфере катиона и в гидратной сфере аниона незначительно увеличивается.

Последующие подборы структурных моделей для более разбавленных растворов определили тенденции в изменении ближнего окружения ионов. Так, оптимальная модель, установленная для раствора мольного соотношения 1 : 40, отличалась от полученной для более концентрированного раствора следующим. В первую координационную сферу катиона на более дальнем расстоянии 0.263 нм вошли уже ~3 молекулы растворителя. Количество молекул воды во второй координационной оболочке катиона увеличилось до 10. Анионы гидратированы шестью молекулами воды на расстоянии 0.320 нм. При этом уменьшилось среднее количество анионов, входящих в ионный ассоциат. Модель, полученная для раствора мольного соотношения 1:80, в основных деталях схожа с предыдущей моделью. Можно предположить, что структура раствора при разбавлении от 1:40 до 1:80 существенно не изменилась.

В результате можно сделать следующие выводы. В разбавленном водном растворе хлорида празеодима катион формирует координационную сферу в виде трехшапочной тригональной призмы, что хорошо согласуется с данными [5]. В системе сформированы неконтактные ионные пары. Увеличение концентрации раствора от 0.68 до 3.40 моль/л ведет к тому, что количество молекул воды в первой координационной сфере иона Pr<sup>3+</sup> уменьшается от девяти до шести. Координационную сферу при этом покидают молекулы растворителя, находящиеся в "шапочном" положении. Количество молекул воды во второй координационной сфере катиона также уменьшается от 14.4 до 4.2 при уменьшении расстояния  $Pr^{3+}$ - $O_{II}$  от 0.470 до 0.458 нм. При этом в растворе усиливается ионная ассоциация, проявляющаяся в том, что во вторую сферу иона празеодима входит второй ион хлора, формируя ионный тройник. Гидратная оболочка аниона, состоящая в разбавленном растворе из семи молекул растворителя, уменьшается до трех молекул. Следует также отметить, что тенденция в изменении структурных параметров с ростом концентрации, а именно переход неконтактных ионных пар в более сложные ассоциаты, в растворах хлорида празеодима сходна с установленной для других растворов хлоридов лантаноидов. Аналогичный эффект наблюдается у всех исследованных катионов лантаноидов, например, у иона Sm<sup>3+</sup>, как представителя середины ряда [14]. Отличие состоит в том, что у тяжелых ионов лантаноидов количество молекул воды в первой координационной сфере в разбавленных растворах близко к восьми, что объясняется эффектом лантаноидного сжатия. Примером могут служить растворы хлорида лютеция, как крайнего представителя ряда [15].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Habenschuss H., Spedding F.H. // J. Chem. Phys. 1979.
   V. 70. № 8. P. 3758. https://doi.org/10.1063/1.437928
- Yamaguchi, T., Tanaka S., Wakita H. et al. // Z. Naturforsch. 1991. V. 46 A. № 1–2. P. 84. https://doi.org/10.1515/zna-1991-1-213
- Solera J.A., Garcia J., Proietti M.G. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 5. P. 2678. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.2678
- Ishiguro S.-I., Umebayashi Y., Kato K. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 24. P. 3607. https://doi.org/10.1039/A806967K
- 5. Persson I., D'Angelo P., De Panfilis S. et al. // Chemistry. A European Journal. 2008. V. 14. № 10. P. 3056. https://doi.org/10.1002/chem.200701281
- Rudolph W.W., Irmer G. // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 4235.
- https://doi.org/10.1039/C7DT00008A
- Duvail M., Spezia R., Vitorge P. // Chem. Phys. Chem. 2008. V. 9. № 5. P. 693. https://doi.org/10.1002/cphc.200700803

- Duvail M., Vitorge P., Spezia R. // J. Chem. Phys. 2009.
   V. 130. № 10. P. 104501. https://doi.org/10.1063/1.3081143
- 9. Passler P.P., Rode B.M. // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 642. P. 12. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.10.065
- 10. *Yaita T., Narita H., Suzuki Sh. et al.* // J. Radioanalyt. Nuclear Chem. 1999. V. 239. № 2. P. 371.
- 11. Allen P.G., Bucher J.J., Shuh D.K. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 3. P. 595.
- 12. Гречин О.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 42.
- Johansson G., Sandström M. // Chem. Scripta. 1973. V. 4. № 5. P. 195.
- 14. Смирнов П.Р., Гречин О.В. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 455. https://doi.org/10.1134/S0036023617040192
- 15. Смирнов П.Р., Гречин О.В., Критский И.Л. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 644. https://doi.org/10.1134/S0036024415040238
## \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ \_\_\_\_ РАСТВОРОВ

УДК 541.64:537.532.125

# ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2021 г. С. А. Вшивков<sup>а,\*</sup>, Е. В. Русинова<sup>а</sup>, А. С. Абу Салех<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия \*e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru Поступила в редакцию 23.01.2021 г. После доработки 23.01.2021 г. Принята к публикации 06.02.2021 г.

Приведены данные о вязкости водных растворов полиакриловой и полиметакриловой кислот в магнитном поле и в его отсутствие. Впервые для систем полиэлектролит — растворитель показано, что магнитное поле приводит к значительному увеличению вязкости растворов.

*Ключевые слова*: растворы полиэлектролитов, вязкость, магнитное поле **DOI:** 10.31857/S0044453721100277

В 1953 г. в работе [1] было описано влияние магнитного поля на реологические свойства магнитных жидкостей, суспензий парамагнитных частиц с диаметром 7–20 нм в немагнитной жидкой среде. Для систем на основе карбонила и оксида железа в загущенном льняном масле и глицерине было обнаружено увеличение вязкости (в 1.5 раза) под влиянием магнитного поля. Позже магнитовязкий эффект (увеличение вязкости в магнитном поле) в феррожидкостях был изучен в ряде экспериментальных работ [2–15]. Обзоры достижений в науке о магнитных жидкостях можно найти в работах [16–18].

В 2012 г. магнитовязкий эффект был обнаружен для растворов диамагнитных макромолекул [19]. Для систем гидроксиэтилцеллюлоза ДМФА и этилцеллюлоза – ДМАА было показано, что магнитное поле увеличивает вязкость растворов в 3.5-4 раза. Позже аналогичные зависимости были обнаружены для ряда других систем полимер-растворитель [20]. Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития [21-23]. Влияние поля заключается в ориентации макромолекул относительно силовых линий в направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости макромолекул полимера. Ориентация наблюдается при соблюдении следующих условий [21, 22]: 1) частица должна быть анизодиаметричной; 2) объем частицы должен быть больше соответствующей критической величины, 3) среда должна быть маловязкой.

Актуальными объектами для продолжения аналогичных исследований являются растворы полиэлектролитов [24–26], что обусловлено их важной ролью в природе и в технологических процессах, а также возможностью моделирования поведения сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот).

Структура водных растворов полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот была изучена в работах [27-29]. Ассоциация макромолекул ПМАК в воде изучена методом компьютерного моделирования в работе [27]. Расчеты показали, что межцепочечная ассоциация ПМАК происходит только в результате образования водородных связей между группами -СООН. Гидратация ПМАК осуществляется посредством образования водородных связей между атомами водорода групп -СООН и атомами кислорода молекул воды в ближайшей координационной оболочке. Авторы [28] отмечают, что различие в свойствах растворов ПАК и ПМАК вызвано наличием –СН<sub>3</sub> групп в ПМАК. Это приводит к возникновению гидрофобных взаимодействий в водных растворах. В работе [29] методами спектра мутности, динамического светорассеяния и вискозиметрии обнаружено, что макромолекулы ПМАК в разбавленных растворах имеют более компактную структуру, чем ПАК. Так, для образцов ПАК и ПМАК с молекулярными массами  $6.0 \times 10^4$  и  $5.3 \times 10^4$  соответственно характеристическая вязкость системы ПАК-вода составляет 0.64 дл/г, а для системы ПМАК-вода 0.07 дл/г.

Данные о влиянии магнитного поля на реологические свойства растворов полиэлектролитов отсутствуют. При этом известно, что на заряженную частицу, движущуюся в магнитном поле, влияет сила Лоренца  $F = qvB\sin\alpha$  [30], значение



**Рис. 1.** Зависимости вязкости водных растворов ПАК от скорости сдвига;  $\omega_2 = 0.32$  (*1*, *2*), 0.35 (*3*, *4*) и 0.39 (*5*, *6*). *H* = 0 (*1*, *3*, *5*) и 3.7 кЭ (*2*, *4*, *6*),  $\omega_2$  – массовая доля полимера в растворе.

которой определяется величиной заряда (q), скоростью частицы (v), модулем вектора индукции магнитного поля (B) и углом  $(\alpha)$  между вектором индукции магнитного поля и направлением движения. Эта сила может изменять направление движения ионов в растворах полиэлектролитов, что должно приводить к изменениям их вязкости в магнитном поле. Таким образом, влияние магнитного поля на реологическое поведение растворов полиэлектролитов может быть обусловлено двумя причинами: диамагнетизмом макромолекул и зарядом макроионов.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния магнитного поля на вязкость систем полиакриловая кислота—вода и полиметакриловая кислота—вода.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы ПАК с молекулярной массой  $M_{\eta} = 2.9 \times 10^4$  и ПМАК с  $M_{\eta} = 3.8 \times 10^4$ . В качестве растворителя использовали дистиллированную воду, чистоту которой оценивали по

величине показателя преломления, определяемого на рефрактометре Аббе NAR-2T. Растворы готовили в течение 5 сут при 298 К, помещали в рабочий узел реометра при 298 К, выдерживали в течение 15 мин, после чего скорость сдвига равномерно увеличивали от 0 до 15 с<sup>-1</sup> в течение 900 с. Аналогично проводили эксперименты в магнитном поле.

Измерения вязкости раствора проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1, рабочий узел которого был изготовлен из маломагнитного вещества – латуни. Погрешность определения вязкости не превышала 5%. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства использовали магнит, создаюший постоянное магнитное поле с напряженностью  $H = 3.7 \text{ к} \Theta$  и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора. Напряженность поля измеряли миллитесламетром ТПУ. изготовленным 3AO "НП Центр" (Москва). Относительная погрешность определения Н не превышала 1.5%. При вращении металлического ротора в магнитном поле возникает тормозящий момент, называемый электромагнитным моментом  $M_e$  [31]. В результате фиксируемое значение напряжения сдвига получается больше истинного на величину, связанную с электромагнитным моментом. Для учета М<sub>е</sub> была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле. между поверхностями цилиндров которого находился воздух. Истинное значение напряжения сдвига для растворов получали как разницу между измеренной величиной и определенной по корректировочной зависимости для одной и той же скорости сдвига. Детальное описание методики приведено в работе [19].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 показаны зависимости вязкости водных растворов ПАК и ПМАК от скорости сдвига в магнитном поле и в его отсутствие. Растворы являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в снижении вязкости с увеличением скорости сдвига. Уменьшение вязкости обусловлено разрушением исходной структуры растворов и ориентацией макромолекул и их ассоциатов по направлению течения.

Магнитное поле увеличивает вязкость растворов. Рост вязкости может быть обусловлен следующими причинами. 1) Ориентацией макромолекул относительно силовых линий поля, обусловленной их диамагнитной анизотропией. Это приводит к образованию надмолекулярных частиц и увеличению вязкости. Аналогичные данные описаны в работах [19, 20] для растворов производных целлюлозы.



**Рис. 2.** Зависимости вязкости водных растворов ПМАК от скорости сдвига;  $\omega_2 = 0.25$  (*1*, *2*), 0.32 (*3*, *4*), 0.35 (*5*, *6*) и 0.39 (*7*, *8*), H = 0 (*1*, *3*, *5*, *7*) и 3.7 кЭ (*2*, *4*, *6*, *8*).

2) Молекулы ПАК и ПМАК диссоциируют в водных растворах на ионы. Заряженные частицы, движущиеся в магнитном поле, подвергаются воздействию силы Лоренца, которая изменяет направление движения макроанионов в зазоре между ротором и статором и, следовательно, может приводить к изменению вязкости растворов.

Изученные растворы являются неньютоновскими жидкостями, что проявляется в снижении вязкости с увеличением скорости сдвига. Уменьшение вязкости, обусловлено разрушением исходной структуры растворов и ориентацией макромолекул и их ассоциатов по направлению течения. Магнитное поле увеличивает вязкость растворов. Рост вязкости может быть обусловлен следующими причинами. 1) Ориентацией макромолекул относительно силовых линий поля, обусловленной их диамагнитной анизотропией. Это приводит к образованию надмолекулярных частиц и увеличению вязкости. Аналогичные данные описаны в работах [3, 4, 24, 25] для растворов производных целлюлозы. 2) Молекулы ПАК и ПМАК диссоциируют в водных растворах на ионы.

На рис. 3 показаны концентрационные зависимости вязкости растворов ПАК и ПМАК в магнитном поле и в его отсутствие. Были выбраны значения вязкости, соответствующие низким скоростям сдвига ( $\gamma = 2 \text{ c}^{-1}$ ), поскольку при малых  $\gamma$  исходная структура раствора разрушается механическим полем в меньшей степени.

С увеличением концентрации полимера вязкость раствора увеличивается, что обусловлено увеличением межцепного взаимодействия. Магнитное поле приводит к значительному увеличению вязкости по причинам, описанным выше.

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости относительной вязкости  $\eta/\eta_0$  систем ПАК — вода и ПМАК — вода ( $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости растворов в магнитном поле и в его отсутствие соответственно).

В исследуемом диапазоне составов значения относительной вязкости больше единицы. С увеличением концентрации полимера значения  $\eta/\eta_0$  уменьшаются. Это может быть обусловлено увеличением плотности флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей процессам ориентации макромолекул в поле. Наряду с этим при увеличении концентрации поликислот степень диссоциации карбоксильных групп уменьшается. Соответственно, уменьшается и величина заряда



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости вязкости растворов ПАК (a) и ПМАК (б); H = 0 (1), 3.7 кЭ (2).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости относительной вязкости  $\eta/\eta_0$  систем ПАК – вода (*1*) и ПМАК – вода (*2*).

макроанионов. Это приводит к уменьшению силы Лоренца, т.е. к ослаблению влияния магнитного поля на свойства системы.

Таким образом, изучены реологические свойства систем ПАК-вода и ПМАК-вода в постоянном магнитном поле и в его отсутствие. Впервые для системы полиэлектролит-растворитель показано, что магнитное поле может приводить к увеличению вязкости растворов в 1.5–2.5 раза.

Авторы благодарят С.А. Тадевосяна за участие в эксперименте.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Harvey E.N., Jr. // J. Coll. Sci. 1953. V. 8. P. 543.
- 2. *McTague J.P.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 1. P. 133.
- 3. *Shliomis M.I.* // Sov. Phys. JETP. 1972. V. 34. № 6. P. 1291.
- 4. Демчук С.А., Кордонский В.И., Шульман З.П. // Магнитная гидродинамика. 1977. № 2. С. 35.
- 5. Шульман З.П., Кордонский В.И., Залцгендлер Э.А. // Там же. 1979. № 1. С. 39.
- 6. Шульман З.П., Кордонский В.И., Залцгендлер Э.А. и др. // Там же. 1984. № 3. С. 3.
- 7. Варламов Ю.Д., Каплун А.Б. // Там же. 1986. № 3. С. 43.
- 8. Варламов Ю.Д., Каплун А.Б. // Там же. 1983. № 1. С. 33.
- 9. Коломенцев А.В., Кордонский В.И., Протасевич Н.А. и др. // Там же. 1988. № 4. С. 25.
- 10. *Кашевский Б.Э., Кордонский В.И., Прохоров И.В. //* Там же. 1988. № 1. С. 35.
- 11. Кордонский В.И., Городкин С.Р., Протасевич Н.А. // Там же. 1989. № 2. С. 133.

- 12. Кашевский Б.Э., Кордонский В.И., Прохоров И.В. и др. // Там же. 1990. № 2. С. 11.
- Шлиомис М.И. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 112. № 3. С. 427.
- Вшивков С.А., Русинова Е.В., Сафронов А.П. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 336. https://doi.org/10.7868/S0044453715020375
- 15. Вишвков С.А., Галяс А.Г., Ознобихин А.Ю. // Коллоидн. журн. 2014. Т. 76. № 3. С. 319. Vshivkov S.A., Galyas A.G., Oznobikhin A.Y. // Coll. J. 2014. V. 76. P. 292.

https://doi.org/10.1134/S1061933X1402015X

- Odenbach. S. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 1135.
- 17. *Ilg P., Odenbach S.* // Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Application of Ferrofluids, Lect. Notes Phys. 763 (Springer, Berlin Heidelberg 2009).

https://doi.org/10.1007/978-3-540-85387-9

- 18. *Blums E., Cebers M., Maiorov M.M.* Magnetic Fluids. Berlin, New York, Walter de Gruyter, 1997. 416 p.
- 19. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Галяс А.Г. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2012. Т. 54. № 11. С. 1596. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // Polymer Science. Ser. A. 2012. V. 54. № 11. P. 827. https://doi.org/10.1134/S0965545X1211003X
- Vshivkov S.A., Rusinova E.V. Magnetorheology of Polymer Systems. Chapter 1 in book "Polymer Rheology". InTechOpen, 2018. P. 3. https://doi.org/10.5772/intechopen.75768.
- 21. Kimura T. // Polymer J. 2003. V. 35. № 11. P. 823.
- 22. *Moore J.S., Stupp S.I.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 282.
- 23. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Физика и химия полимеров. Поведение диамагнитных макромолекул в магнитном поле. СПб.: Лань, 2018. 85 с.
- 24. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
- 25. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 398 с.
- Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
- Chockalingam R., Natarajan U. // Mol. Simul. 2015. V. 41. № 13. P.1110 https://doi.org/10.1080/08927022.2014.947481
- 28. Бирштейн Т.М., Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1965. Т. 7. № 2. С. 372.
- Vshivkov S.A., Soliman T.S., Kluzhin E.S., Kapitanov A.A. // J. of Molecular Liquids. 2019. V. 294. 111551. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111551
- Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1968. 940 с.
- 31. Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1988. 256 с.

# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

# КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА УФ-СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ АЦЕТОФЕНОНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2021 г. Л. А. Королева<sup>*a*,\*</sup>, К. С. Андриасов<sup>*a*</sup>, А. В. Королева<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

<sup>b</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991, Москва, Россия \*e-mail: koroleva.msu@rambler.ru

> Поступила в редакцию 26.11.2020 г. После доработки 09.02.2021 г.

> Принята к публикации 10.02.2021 г.

Впервые получен УФ-спектр поглощения паров ацетофенона в области 26900–28700 см<sup>-1</sup>. Проведено полное отнесение 54 полос поглощения разрешенной колебательной структуры этого спектра; значение волнового числа 0–0-полосы равно 27279.3 см<sup>-1</sup>. Найдены фундаментальные частоты в  $S_0$ и  $S_1$ -состояниях: v'' = 219, v' = 326, v' = 438, v' = 728, v' = 1186 см<sup>-1</sup>. С применением программы "NO-NIUS" построено несколько таблиц Деландра (ТД) для крутильного колебания исследуемой молекулы. Из ТД по программе  $v_{00}$  определены гармонические частоты  $\omega_e$ , коэффициенты ангармоничности  $x_{11}$  и частоты 0–v-переходов крутильного колебания ацетофенона до высокого значения колебательного квантового числа v'' = 6 в  $S_0$ - и v' = 2 в  $S_1$ -состояниях. Частота крутильного колебания в  $S_0$ -состоянии: v'' = 49.2 ± 0.4 см<sup>-1</sup>; в  $S_1$ -состоянии v' = 96.8 ± 0.3 см<sup>-1</sup>.

*Ключевые слова:* заторможенное внутреннее вращение, крутильное колебание, таблица Деландра, частоты 0–v-переходов, основное ( $S_0$ ) и возбужденное ( $S_1$ ) электронные состояния **DOI:** 10.31857/S0044453721090090

Интерес к изучению заторможенного внутреннего вращения (ВВ) вокруг одинарной С-С-связи, находящейся в сопряжении с двойными С=Си С=О-связями, в α,β-ненасыщенных карбонильных соединениях (I):  $R_1R_2C=CR_3-COR_4$ , где  $R_1 = R_2 = R_3 = H, CH_3; R_4 = H, CH_3, F, CI, Br и в$ бензойных соединениях (II):  $C_6H_5$ -COR, где R = = H, CH<sub>3</sub>, F, CI, Br наблюдается у различных групп исследователей в течение нескольких десятилетий [1–11]. Цель таких исследований, как и настоящей работы – определение частоты крутильного колебания и значений 0-v-переходов этого колебания для изучаемой молекулы. В наших работах для достижения поставленной цели, связанной с изучением (BB) соединений рядов I и II, используется метод анализа разрешенной колебательной структуры полос  $n-\pi^*$ -перехода УФспектра поглощения высокого разрешения паров исследуемых соединений. Достоинство применяемого метода - его информативность, так как колебательная структура УФ-спектров паров многих исследуемых соединений содержит около сотни полос поглощения (акрилоилфторид [10] и метакрилоилфторид [12]). Большинство из этих

полос поглощения соответствуют определенному переходу между уровнями энергии крутильного колебания основного  $(S_0)$  и возбужденного  $(S_1)$  электронных состояний. Вероятно, это связано с высокой заселенностью уровней энергии крутильного колебания.

Таким образом, в применяемом нами методе, в отличие от ИК-фурье-спектроскопии в дальней ИК-области и микроволновой спектроскопии, можно определять значения частот 0–v-переходов крутильного колебания не только в основном  $(S_0)$ , но и в возбужденном  $(S_1)$  электронных состояниях до высоких значений колебательного квантового числа v. По полученным значениям частот 0–v-переходов крутильного колебания в  $S_0$ - или в  $S_1$ -состоянии можно построить потенциальные функции одномерного внутреннего вращения (ПФВВ) вида:

$$V(\varphi) = 1/2\Sigma V_n (1 - \cos n\varphi), \qquad (1)$$

где  $\phi$  — угол поворота одной группы атомов ("волчка") относительно другой ("остова"). Для построения  $V(\phi)$  необходимо также использовать

			Жидкость					Газ			УФ-спектр	
<i>N</i> *	Симмет- рия	Отнесе- ние [15]	ИК [15]	ИК [16]	KP [16]	ИК [17]	KP [17]	ИК [18]	ИК [19]	Микро- волнов. [13]	$S_0$	$S_1$
1	<i>a</i> ''	$\tau$ (torsion)						48	49.5	47.9	49	
2	<i>a'</i>	$v_{30}$	226	225		220		220	219		219	
3	<i>a'</i>	$\delta C_{Ar} - C - C$	368	368	365	368	365					326
4	<i>a</i> ''	γC=O	467	468	464	468	465					438
5	<i>a'</i>	v <sub>25</sub>	730	730	731	731	731					728
6	<i>a'</i>	$\nu_{18}$	1181	1180	1178	1178	1179					1186

**Таблица 1.** Фундаментальные колебательные частоты ацетофенона в газовой фазе, найденные при анализе колебательной структуры УФ-спектра (см<sup>-1</sup>)

 $N^*$  — номер колебания.

вращательную постоянную  $F(\phi)$  с разложением ее в ряд Фурье.

Настоящая работа посвящена изучению заторможенного внутреннего вращения паров ацетофенона:  $C_6H_5$ -СОСН<sub>3</sub> (R = CH<sub>3</sub>). Заторможенное внутреннее вращение рассматривается в рамках одномерной жесткой модели, когда при вращении вокруг С-С-связи одной части молекулы СОR (волчка) по отношению к оставшемуся остову ( $C_6H_5$ ) изменяется только угол вращения  $\varphi$ . Частота крутильного колебания отделяется от других колебательных частот по симметрии и частоте: самая низкая частота симметрии a''.

Микроволновое исследование молекулы ацетофенона проведено в работе [13]. Авторы для основного состояния рассчитали врашательные постоянные (МГц): A = 3688.040(11), B = 1215.048(1), C == 919.919(1). Разностный дефект инерции, рассчитанный из дефекта инерции основного и крутильного возбужденного состояний, указывает на плоско-скелетное строение ацетофенона [13]. Все атомы молекулы, кроме двух атомов Н метильной группы, лежат в плоскости. Группа симметрии C<sub>s</sub>. В метильной группе (CH<sub>3</sub>) один атом Н находится в плоскости, второй — за плоскостью и третий впереди плоскости. В более поздней работе [14] проведено также микроволновое исследование ацетофенона с помощью импульсного струйного преобразования Фурье. Для ацетофенона использовано изотопозамещение, что позволило получить точное структурное описание углеродного скелета. Экспериментальные результаты этой работы находятся в хорошем согласии с данными [13], а квантово-механический расчет методом MP2/6-311++G(2dt,2pd), проведенный авторами [14], близок ко всем экпериментальным величинам работ [13] и [14].

Ацетофенон — сложный объект для спектральных исследований, так как имеет высокую температуру кипения (202°С) и низкое давление паров при комнатной температуре. Поэтому ИК- и КРспектры в [15-17] получены и изучены в основном для жидкого состояния ацетофенона (табл. 1). Авторам [15] удалось получить некоторые полосы поглощения ИК-спектра исследуемого соединения в газовой фазе, но не во всем спектральном диапозоне исследования (130-4000 см<sup>-1</sup>). Частота крутильного колебания ацетофенона в газовой фазе найдена из ИК-спектров в дальней области:  $48 \pm 2$  см<sup>-1</sup> [18]: близкое значение (49.5 см<sup>-1</sup>) получено из ИК-фурье-спектров в [19]. Значения частот крутильного колебания в основном ( $S_0$ ) электронном состоянии, найденные в работах [18, 19], как и полученное из микроволнового спектра [13], приведены в табл. 1. Наряду с экспериментальными значениями колебательных частот ацетофенона, в работе [20] определены нормальные координаты этой молекулы, и с использованием валентного силового поля рассчитаны колебательные частоты. В [21] проведен квантово-механический расчет колебательных частот ацетофена с применением теории Хартри-Фока. Частота крутильного колебания (49.15 см<sup>-1</sup> [21]) близка к ее экспериментальным значениям [13. 18, 19]; рассчитанные колебательные частоты [20, 21] близки к экспериментальным [15-17].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед съемкой УФ-спектра поглощения образец ацетофенона очищали от примесей путем обычной и холодной перегонки с замораживанием и вакуумной откачкой. УФ-спектры поглощения ацетофенона получали на приборе высокого разрешения ДФС-2. Снимали во втором порядке решетки 2400 штрихов/мм с обратной линейной дисперсией 8.3 Å/мм. В качестве источника сплошного излучения применяли лампу ДКСШ-1000. Использовали многоходовую (3 м) кварцевую кювету с рубашкой, по которой пропускали нагретое силиконовое масло. Давление паров из-

менялось от 50 до 400 мм рт. ст. Давление паров удавалось менять благодаря конструкции кюветы: от внутренней части кюветы отходил сборник вещества в виде небольшой пробирки. После откачивания кюветы до высокого вакуума с помощью замораживания сборника вещества жидким азотом собирали в него ацетофенон. Давление паров повышали при нагреве сборника ацетофенона силиконовым маслом. Время экспозиции меняли от нескольких минут до часов, так что в область нормального почернения попадали разные участки спектра. Спектры фотографировали на пленку КН-2. Спектры для ацетофенона удалось получить только из ампул "для спектроскопии", как и для бензоилхлорида. В области 26900-28700 см<sup>-1</sup> была получена хорошо разрешенная колебательная структура УФ-спектра паров ацетофенона с 54 полосами поглощения сильной и средней интенсивности. Для измерения волновых чисел полос поглощения паров ацетофенона снимали спектр железа.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

УФ-спектры поглощения ацетофенона изучались очень давно: в пятидесятые годы прошлого столетия [22–24]; спектры ацетофенона в газовой фазе были получены в длинноволновой области (9–13 полос поглощения). Как следует из обзорного спектра работы [23], наблюдаемый переход относится к  $\pi$ - $\pi$ \*-переходу ацетофенона; волновое число 0–0-перехода равно 35375 см<sup>-1</sup> [22, 24]. Колебательная структура УФ-спектра поглощения исследуемого соединения позднее не изучалась. Очевидно, это связано с высокой температурой кипения и низким давлением паров ацетофенона, что вызывает трудности в эксперименте.

Нами впервые получена разрешенная колебательная структура УФ-спектра поглощения паров ацетофенона в области 26900-28700 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения УФ-спектра паров ацетофенона отнесены к электронному переходу  $S_0 \rightarrow S_1$  симметрии  ${}^{1}A' - {}^{1}A''$  и, судя по интенсивности, к  $n - \pi^*$ -переходу по аналогии с молекулой бензальдегида и бензоилфторида [1, 5, 9, 25, 26]. Колебательная структура УФ-спектра ацетофенона, полученного в настоящей работе, состоит из широких полос C- и (A + B)-типов. Перпендикулярные полосы С-типа имеют максимум на своем контуре; параллельные полосы (A + B)-типа состоят из двух нешироких компонент, между которыми наблюдается провал. Начала полос обоих типов неизвестны. Однако, для определения частот колебаний в УФ-спектре поглощения используются разностные величины. Поэтому важно измерять полосы одного типа единообразно. Полосы С-типа измерялись нами по максимуму поглощения, (A + B)-типа — по провалу на контуре.

Выражение для волновых чисел всех возможных колебательных переходов данного электронного перехода (т.е. системы полос) имеет вид [27]:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_{\rm e} + G'(v'_1, v'_2, v'_3, ...) - G''(v''_1, v''_2, v''_3, ...),$$

где  $v_e = T'_e - T''_e$ . Подставив выражения для колебательных термов, получим [27]:

$$\nu = \nu_{e} + \sum_{i} \omega'_{i}(v'_{i} + 1/2) + \sum_{i} \sum_{k \ge i} x'_{ik}(v'_{i} + 1/2) \times \times (v'_{k} + 1/2) - \sum_{i} \omega''_{i}(v''_{i} + 1/2) + + \sum_{i} \sum_{k \ge i} x''_{ik}(v''_{i} + 1/2)(v''_{k} + 1/2).$$
(2)

На практике бывает удобнее пользоваться энергиями уровней по отношению к энергии самого низкого колебательного уровня в каждом состоянии [27]:

$$\nu = \nu_{oo} + \sum_{i} \omega_{i}^{o'} v_{i}^{'} + \sum_{i} \sum_{k \ge i} x_{ik}^{o'} v_{i}^{'} v_{k}^{'} - \sum_{i} \omega_{i}^{o''} v_{i}^{''} + \sum_{i} \sum_{k \ge i} x_{ik}^{o''} v_{i}^{''} v_{k}^{''} - \dots,$$
(3)

где

$$\omega_{i}^{\circ} = \omega_{i} + x_{ii} + 1/2 \sum_{i \neq k} x_{ik},$$
  
$$\nu_{oo} = \nu_{e} + 1/2 \sum_{i} \omega_{i}' + 1/4 \sum_{i} \sum_{k \geq i} x_{ik}^{\circ'} - 1/2 \sum_{i} \omega_{i}'' - 1/4 \sum_{i} \sum_{k \geq i} x_{ik}''.$$

Здесь штрих соответствует возбужденному электронному состоянию, а два штриха — основному. Обычно крутильная частота  $\omega_t$  намного меньше других и легко отделяется от них. В такой ситуации ее можно рассматривать в приближении ангармонического осциллятора:

$$\omega_{tv} = v\omega_{e} + v(v+1)x_{tt} + v\delta = v\omega_{to} + v(v+1)x_{tt}, \quad (4)$$

где  $\delta = 1/2(x_{t1} + x_{t2} + ...), \omega_{te} + \delta = \omega_{to}$ . Так как колебательная структура  $n - \pi^*$ -перехода ацетофенона высокоинформативна, из ее анализа можем получить богатую информацию о значениях частот 0-v-переходов крутильного колебания в обоих электронных состояниях до высоких значений колебательных квантовых чисел v" и v'.

В результате анализа колебательной структуры УФ-спектра поглощения высокого разрешения паров ацетофенона в настоящей работе было определено волновое число 0–0-полосы, равное 27279.3 см<sup>-1</sup>, близкое к полученным в работах [28–30] (27280, 27286, 27279 см<sup>-1</sup>), в которых изучался  $n-\pi^*$ -переход  $S_0 \rightarrow S_1$  по спектрам возбуждения фосфоресценции ацетофенона в сверхзвуковой струе. Кроме того, полученное нами значе-

N⁰	$\omega_i$	Отнесение	N⁰	$\omega_i$	Отнесение
1	26870.8	$2_1^0 1_4^0$	28	27 572.0	$4_0^1 1_3^0$
2	26923.3	$2_1^0 1_5^1$	29	27578.4	$4_0^1 1_5^1$
3	26963.2	$2_1^0 1_2^0$	30	27605.1	$3_0^1$
4	26998.4	$1_{6}^{0}$	31	27619.2	$4_0^1 1_2^0$
5	27011.2	$2_1^0 1_1^0$	32	27651.6	$3_0^1 1_1^1$
6	27017.4	$2_1^0 1_5^2$	33	27667.6	$4_0^1 1_1^0$
7	27042.8	$1_{5}^{0}$	34	27701.8	$3_0^1 1_0^1$
8	27060.4	$2_{1}^{0}$	35	27717.2	$4_0^1$
9	27088.1	$1_{4}^{0}$	36	27747.3	$3_0^1 1_1^2$
10	27095.2	$1_{6}^{1}$	37	27762.5	$4_0^1 1_3^2$
11	27 107.6	$2_1^0 1_3^2$	38	27771.7	$5_0^1 1_5^0$
12	27 134.4	$1^{0}_{3}$	39	27796.5	$3_0^1 1_0^2$
13	27 157.2	$2_1^0 1_0^1$	40	27809.8	$4_0^1 1_2^2$
14	27 181.7	$1^{0}_{2}$	41	27813.7	$4_0^1 1_0^1$
15	27230.0	$1_{1}^{0}$	42	27824.8	$5_0^1 1_6^1$
16	27279.3	$0_{0}^{0}$	43	27862.7	$5_0^1 1_3^0$
17	27326.8	$1_{1}^{1}$	44	27910.4	$5_0^1 1_2^0$
18	27370.6	$3_0^1 1_5^0$	45	27958.1	$5_0^1 1_1^0$
19	27376.1	$1_{0}^{1}$	46	28007.2	$5_0^1$
20	27415.1	$3_0^1 1_4^0$	47	28054.8	$5_0^1 1_1^1$
21	27421.0	$1_1^2$	48	28103.8	$5_0^1 1_0^1$
22	27460.8	$3_0^1 1_3^0$	49	28198.2	$5_0^1 1_0^2$
23	27471.1	$1_0^2$	50	28274.5	$6_0^1 1_4^0$
24	27 507.7	$3_0^1 1_2^0$	51	28416.1	$6_0^1 1_1^0$
25	27526.0	$4_0^1 1_4^0$	52	28465.3	$6_0^1$
26	27534.1	$4_0^1 1_6^1$	53	28562.4	$6_0^1 1_0^1$
27	27556.1	$3_0^1 1_1^0$	54	28657.3	$6_0^1 1_0^2$

**Таблица 2.** Волновые числа полос поглощения УФспектра паров ацетофенона (см<sup>-1</sup>)

Примечание:  $N_{v'}^{v'} - N$  соответствует номеру колебания в табл. 1; v'' – колебательное квантовое число основного ( $S_0$ ) электронного состояния, v' – колебательное квантовое число возбужденного ( $S_1$ ) электронного состояния.

ние волнового числа 0—0-полосы подтверждается фундаментальными колебательными частотами в ИК- и КР-спектрах основного ( $S_0$ ) электронного состояния и фундаментальными частотами возбужденного ( $S_1$ ) состояния, найденными в настоящей работе при анализе колебательной структуры УФ-спектра (табл. 1). Частоты возбужденного состояния ацетофенона нашей работы совпадают с определенными в [28, 30], а также подтверждаются нами построением от них таблиц Деландра (ТД) таких же, как от 0—0-полосы.

Для построения таблиц Деландра использовали программу NONIUS. По программе NONIUS находили прогрессии и секвенции по повторяющимся интервалам. Определили прогрессии и секвенции по частотам 49 и 97 см<sup>-1</sup>. Частота крутильного колебания ацетофенона в основном ( $S_0$ ) электронном состоянии, полученная в настоящей работе, составляет 49.2  $\pm$  0.4 см<sup>-1</sup>, близка к полученной в работах [13, 18, 19] и несколько больше, чем в [29] (45 см<sup>-1</sup>). Для возбужденного электронного состояния S<sub>1</sub> частота крутильного колебания неизвестна; полученное в настоящей работе значение составляет 96.8  $\pm$  0.3 см<sup>-1</sup>. Поиск среди всех 54 волновых чисел УФ-спектра ацетофенона по программе "NONIUS" прогрессий, которые являются строками и столбцами (ТД). и секвенций – диагональных элементов этой таблицы, привел к построению надежных таблиц Деландра. В таблицах Деландра, которые строятся от 0-0-полосы и от фундаментальных частот, выполняется равенство значений частот одинаковых переходов крутильного колебания во всех строках (частоты переходов крутильного колебания в основном электронном S<sub>0</sub>-состоянии). В столбцах ТД также выполняется равенство уже других значений частот одинаковых переходов крутильного колебания (частоты переходов крутильного колебания в возбужденном электронном состоянии  $S_1$ ).

При анализе колебательной структуры УФспектров поглощения паров ацетофенона было установлено, что с такими же значениями частот 0-v"- и 0-v'-переходов крутильного колебания, как в ТД от 0-0-полосы, строятся информативные таблицы Деландра с началами, отстоящими от 0-0-полосы на величину ∆ω, равную -219, +326, +438, + 728 и +1186 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения, отстоящие от 0-0-полосы ацетофенона на эти величины в сторону уменьшения волновых чисел (-219) относятся к фундаментальным частотам этой молекулы в  $S_0$ -состоянии, а в сторону увеличения волновых чисел к фундаментальным частотам в S<sub>1</sub>-состоянии (табл. 1). Для ацетофенона были построены ТД от 0–0-полосы,  $v'' = 219 \text{ см}^{-1}$ ,  $v' = 326 \text{ см}^{-1}$ ,  $v' = 438 \text{ см}^{-1}$ ,  $v' = 728 \text{ см}^{-1}$ , v' = 1186 см<sup>-1</sup> (табл. 2). (ТД) от 0-0-полосы и v' =  $= 326 \text{ см}^{-1}$  приведены табл. 3 и 4. Для определения значений частот 0-v-переходов крутильного колебания, гармонических частот ω и коэффициентов ангармоничности x<sub>11</sub> этого колебания в обоих электронных состояниях применялась разработанная нами программа v<sub>00</sub>. Значения частот одинаковых переходов 0-v" крутильного колебания, гармонических частот ω<sub>е</sub> и коэффициентов ангармоничности x<sub>11</sub> этого колебания в основном  $(S_0)$  электронном состоянии, полученные из таб-

**Таблица 3.** Таблица Деландра от 0–0-полосы ацетофенона

<b>v</b> '	v"										
v	0	1	2	3	4	5	6				
0	16	15	14	12	9	7	4				
1	19	17					10				
2	23	21									

Примечание. Номера полос поглощения в табл. 3, 4 соответствуют их номерам в табл. 2.

**Таблица 4.** Таблица Деландра от  $v' = 326 \text{ см}^{-1}$  ацетофенона

v'	v''										
v	0	1	2	3	4	5	6				
0	30	27	24	22	20	18					
1	34	32									
2	39	36									

лиц Деландра от 0–0-полосы,  $v'' = 219 \text{ см}^{-1} v' = 326 \text{ см}^{-1}$ ,  $v' = 438 \text{ см}^{-1}$ ,  $v' = 728 \text{ см}^{-1}$ ,  $v' = 1186 \text{ см}^{-1}$  находятся в хорошем согласии (табл. 5). В трех таблицах Деландра: от 0–0-полосы,  $v' = 438 \text{ см}^{-1}$  и  $v' = 728 \text{ см}^{-1}$  близкие значения частот 0–v''-переходов крутильного колебания в основном ( $S_0$ )

электронном состоянии наблюдаются до высокого значения колебательного квантового числа v = = 6 (табл. 5). Многократность повторения значений частот одинаковых 0-у"-переходов крутильного колебания как внутри одной таблицы Деландра, так и в нескольких ТД обеспечивает надежность определения их значений 0-v" в S<sub>0</sub>состоянии. Значения частот одинаковых 0-и'-переходов крутильного колебания, гармонических частот  $\omega_{a}$  и коэффициентов ангармоничности  $x_{11}$ этого колебания в возбужденном (S1) электронном состоянии. полученные из шести таблиц Деландра: от 0-0-полосы,  $v'' = 219 \text{ см}^{-1}$ ,  $v' = 326 \text{ см}^{-1}$ ,  $v' = 438 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v' = 728 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v' = 1186 \text{ cm}^{-1}$ , находятся в хорошем согласии до колебательного квантового числа v = 2 (табл. 6). Многократность повторения значений частот одинаковых переходов в нескольких ТД до v = 2 также обеспечивает надежность их определения в  $S_1$ -состоянии.

Информативность колебательной структуры полос  $n-\pi^*$ -перехода УФ-спектра поглощения паров ацетофенона, полученного нами впервые, позволила определить 0-0-переход молекулы и фундаментальные частоты не только в  $S_0$ -, но и в  $S_1$ -состоянии. Вследствие высокой заселенности уровней энергии крутильного колебания исследуемой молекулы удалось построить таблицы Деландра, из которых определены значения частот 0-v-переходов крутильного колебания в элек-

0-v'' переход	$v_{00}$	v'' = 219	v' = 326	v' = 438	v' = 728	v' = 1186	Средние значения
0-1	49.3	49.2	49.0	49.6	49.1	49.2	$49.2\pm0.4$
0-2	97.6	97.2	97.4	98.0	96.8	97.4	$97.4\pm0.6$
0-3	144.9	144.0	144.3	145.2	144.3	144.6	$144.6\pm0.6$
0—4	191.2	189.6	190.0	191.2	190.4	190.8	$190.5\pm0.9$
0-5	236.5	234.5	234.8	235.4	235.5		$235.3\pm1.2$
0-6	280.8			279.6	279.6		$280.0\pm0.8$
ω <sub>e</sub>	50.3	50.4	50.5	50.8	50.1	50.2	$50.4\pm0.4$
$-x_{11}$	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.5	$0.6\pm0.1$

**Таблица 5.** Частоты переходов крутильного колебания и значения  $\omega_e$ ,  $x_{11}$  для ацетофенона в основном ( $S_0$ ) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра (см<sup>-1</sup>)

**Таблица 6.** Частоты переходов крутильного колебания и значения  $\omega_e$ ,  $x_{11}$  для ацетофенона в возбужденном ( $S_1$ ) электронном состоянии, полученные из нескольких таблиц Деландра УФ-спектра (см<sup>-1</sup>)

0-v' переход	$v_{00}$	v" = 219	v' = 326	v' = 438	v' = 728	v' = 1186	Средние значения
0-1	97.0	96.8	96.7	96.5	96.6	97.1	$96.8\pm0.3$
0-2	191.6	191.2	191.4	190.6	191.0	192.0	$191.3\pm0.7$
ω <sub>e</sub>	99.4	99.2	98.7	98.9	98.8	99.3	$99.1\pm0.4$
$-x_{11}$	1.2	1.2	1.0	1.2	1.1	1.1	$1.1 \pm 0.1$

2021

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10

тронных  $S_0$ - и  $S_1$ -состояниях до высокого колебательного числа в  $S_0$ -состоянии. Многократность повторения значений частот одинаковых 0—v-переходов крутильного колебания как внутри одной таблицы Деландра, так и в нескольких ТД обеспечивает надежность определения их значений в обоих электронных состояниях. Такая надежность в значениях 0—v-переходов крутильного колебания обеспечивает в дальнейшем точное построение ПФВВ и определение барьеров внутреннего вращения в обоих электронных состояниях молекулы ацетофенона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hollas J.M., Gregorek E., Goodman L. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 4. P. 1745. https://doi.org/10.1063/1.1670302
- 2. Глебова Л.А., Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., *Тюлин В.И.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 4. С. 703. https://doi.org/10.1007/BF00753447
- Глебова Л.А., Абраменков А.В., Марголин Л.Н. и др. // Там же. 1979. Т. 20. № 6. С. 1030. https://doi.org/10.1007/BF00753193
- 4. Durig J.R., Church J.S., Compton D.A.C. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 3. P. 1175. https://doi.org/10.1063/1.438463
- 5. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 1. С. 22.
- 6. *Balfour W.* // J. Mol. Spectr. 1980. V. 84. № 1. P. 60. https://doi.org/10.1016/0022-2852(80)90238-6
- Durig J.R., Berry R.J., Groner P. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 6303. https://doi.org/10.1063/1.453460
- Durig. J.R., Li Y., Jin Y. // Mol. Phys. 1997. V. 91. P. 421. https://doi.org/10.1080/002689797171319
- 9. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. № 1. С. 16
- Koroleva L.A., Tyulin V.I., Matveev V.K., Pentin Yu.A. // Spectrochimica Acta A.: Mol. and Biomol., Spectros. 2014. V. 122. P. 609. https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.11.038
- Koroleva L.A., Abramenkov A.V., Krasnoshchekov S.V. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1181. P. 228. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.065

- 12. Королева Л.А., Матвеев В.К., Королева А.В., Пентин Ю.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 415. https://doi.org/10.7868/S0044453718030111
- Onda M., Kohama Y., Suga K., Yamaguchi I. // J. Mol. Struct. 1998. V. 442. P. 19. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00067-7
- Lei J., Zhang J., Feng G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 22888. https://doi.org/10.1039/c9cp03904j
- Gambi A., Giorgianni S., Passerini A. et al. // Spectrochimica. Acta A. 1980. V. 36. P. 871. https://doi.org/10.1016/0584-8539(80)80036-5
- 16. *Green J.H.S., Harrison D.J.* // Ibid. 1977. V. 33. P. 583. https://doi.org/10.1016/0584-8539(77)80051-2
- 17. *Mboss W.D., Zundel G. //* Ibid. 1970. V. 26A. P. 1097. https://doi.org/10.1016/0584-8539(70)80013-7
- Miller F, Fateley W.G., Witkowski R.E. // Ibid. 1967. V. 23A. P. 891. https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80016-3
- Durig J.R., Bist H.D., Furic K. et al. // J. Mol. Struct. 1985. V. 129. № 1–2. P. 45. https://doi.org/10.1016/0022-2860(85)80191-5
- 20. Sett P., Chattopadhyay S., Mallick P.K. // J. Raman Spect. 2000. V. 31. P. 177. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(200003)31: 3<177::AID-JRS509>3.0.CO;2-K
- Tememee N.M.A.L. // J. Kerbala University. 2013. V. 11. № 3. Scientific. P. 315.
- 22. Imanishy B.S., Semba K., Ito M., Anno T. // Jap. Bull.Ch.Soc. Jap. 1952. V. 25. № 3. P. 150.
- Vanselow R.D., Duncan A.B.F // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 4. P. 829. https://doi.org/10.1021/ja01100a020
- 24. Bapat R.N. // Indian J. Phys. 1957. V. 32. № 5. P. 30.
- 25. Глебова Л.А., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 2. С. 125.
- 26. Королева Л.А., Тюлин В.И., Матвеев В.К., Пентин Ю.А. // Там же. 1999. Т. 40. № 1. С. 9.
- 27. *Herzberg G.* Electronic Spectra and Structure of Polyatomic Molecules. M.: Mir, 1969.
- Kamei S., Okuyami K., Abe H. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 93. https://doi.org/10.1021/j100273a022
- Tomer J.L., Spangler L.H., Pratt D.W. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 1615. https://doi.org/10.1021/ja00213a041
- Ohmori N., Suzuki T., Jto M. // J. Phys. Chem. 1988.
   V. 92. P. 1086. https://doi.org/10.1021/j100316a019

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 10, с. 1559–1570

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.3

# КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ AnTe<sub>n</sub> (An – Th, U, Np, Pu, Am ИЛИ Cm) В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

© 2021 г. В. Н. Сережкин<sup>а,\*</sup>, М. Албакаджажи<sup>а</sup>, Л. Б. Сережкина<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, 443011, Самара, Россия \*e-mail: serezhkin@samsu.ru Поступила в редакцию 03.02.2021 г. После доработки 03.02.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2021 г.

С помощью полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) проведен анализ строения соединений, содержащих в структурах кристаллов координационные полиэдры  $AnTe_n$ , где An - Th, U, Np, Pu, Am или Cm. Выяснено, что в теллуридах присутствуют атомы An(III), An(IV) и U(V), связывающие от 6 до 9 атомов теллура. Охарактеризованы полиэдры ВД атомов An и Te, показана возможность оценки кратности связей Te–Te и формального заряда на атомах теллура на основании кристаллоструктурных данных. Обсуждены важнейшие характеристики гомоатомных структурных группировок, в том числе линейных и зигзагообразных цепей, образованных атомами теллура. Показано, что формальный заряд (-1, -1.25 или -1.5) атомов теллура в линейных цепях определяется соотношением ионов Te<sup>-</sup> и Te<sup>2-</sup>, статистически располагающихся вдоль оси цепи. Установлено, что во всех теллуридах, содержащих зигзагообразные цепи из атомов теллура, содержатся атомы U(V).

*Ключевые слова:* актиниды, теллуриды, полиэдры Вороного-Дирихле, стереохимия, актинидное сжатие, халькогеновая связь

DOI: 10.31857/S0044453721090235

Совершенствование методов разделения актинидов (An) и лантанидов (Ln), присутствующих в высокоактивных отходах атомной энергетики, одна из важных проблем современной химии. Недавно выяснилось, что прогресс в решении этой проблемы может быть связан с использованием экстрагентов, содержащих атомы "тяжелых" халькогенов X (S, Se или Te), благодаря более высокой ковалентности связей An-X по сравнению с аналогичными связями Ln-X [1-3]. Поэтому в последние годы усилился интерес к исследованию строения и свойств соединений, содержащих координационные полиэдры (КП) или комплексы  $AnX_n$ , где X – S, Se или Te [1–6], хотя природа различия ковалентности указанных связей до сих пор остается предметом дискуссии. Халькогениды *f*-металлов одновременно представляют и значительный теоретический интерес благодаря гомоатомным взаимодействиям (далее Х/Х) между атомами халькогенов в структурах кристаллов. В согласии с недавно принятыми рекомендациями IUPAC [7], такие контакты можно рассматривать как частный случай халькогеновых связей, поскольку межатомные расстояния Х/Х обычно лежат в широком диапазоне, нижняя граница которого соответствует длине ковалентной связи (в теллуридах  $d(\text{Te}-\text{Te}) \approx 2.7 \text{ Å})$ , а верхняя граница отвечает ван-дер-ваальсовым взаимодействиям ( $d(\text{Te}\cdots\text{Te}) \approx 4.1 \text{ Å} [8, 9]$ ). Неоднократно отмечалось, что контакты X/X затрудняют или делают невозможным однозначное определение формальных зарядов атомов в структурах кристаллов, особенно в присутствии элементов, способных существовать в разных валентных состояниях или при наличии линейных цепей из атомов X [5, 6].

На примере соединений, содержащих около 4000 кристаллографически неэквивалентных КП AnO<sub>n</sub> [10–13] и более 500 КП AnX<sub>n</sub> (X = S [14] или Se [15]) было выяснено, что параметры полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) дают возможность различать валентное состояние атомов An в структурах халькогенсодержащих веществ. Результаты [10–15] позволяют предположить, что характеристики полиэдров ВД могут быть использованы для оценки валентного состояния атомов и в теллуридах An. Экспериментальная проверка указанного предположения – основная цель данной работы.

# ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Объекты исследования – все теллуриды An, сведения о структурах кристаллов которых имеются в базах данных [16, 17] и удовлетворяют двум требованиям: 1) кристаллографически неэквивалентные атомы An образуют КП или "комплексы" АпТе"; 2) отсутствует разупорядочение в размещении любых атомов. Этим условиям соответствовали данные для 86 соединений, которые содержали 102 и 220 кристаллографически разных атомов Ап и Те соответственно (без учета нескольких фаз высокого давления (hP), упомянутых ниже). Кристаллохимический анализ проводили с позиций стереоатомной модели структуры кристаллов (СМСК), в рамках которой геометрическим образом любого атома в структуре служит соответствующий ему полиэдр ВД [10–15, 18–20]. На основании кристаллоструктурных данных для теллуридов были рассчитаны характеристики полиэдров ВД всех атомов, а по методу пересекающихся сфер [18] – их координационные числа (КЧ). Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [20].

В общем случае полиэдр ВД атома An имеет состав AnTe<sub>n</sub>Z<sub>m</sub>, где n — KЧ атома An, Z — атомы второй координационной сферы, а сумма n + m равна числу граней полиэдра ВД. Отметим, что хотя полиэдры ВД атомов Z также имеют общую грань с полиэдром ВД атома An, однако, в соответствии с критериями [18], контакты An/Z не учитываются при определении KЧ атомов. Однозначно разделить все межатомные контакты атомов An на связи An—Te и невалентные взаимодействия An/Z (слеш отмечает наличие общей грани у полиэдров ВД атомов An и Z) позволяет метод пересекающихся сфер [18]. Форму КП AnTe<sub>n</sub> определяли с помощью "упрощенных" полиэдров ВД, которые не учитывают грани An/Z.

#### ПОЛИЭДРЫ ВОРОНОГО–ДИРИХЛЕ АТОМОВ АКТИНИДОВ

В теллуридах встречаются атомы шести актинидов (An = Th, U, Np, Pu, Am или Cm), которые проявляют КЧ от 6 до 9. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An указаны в табл. 1, 2. Чаще всего ( $\approx$ 43%) атомы An реализуют КП в виде двухшапочной тригональной призмы AnTe<sub>8</sub>. Отметим, что в сульфидах и селенидах атомы An тоже наиболее часто проявляют КЧ 8, однако при этом КП обычно имеет форму тригонального додекаэдра (табл. 1). Как и ранее [10–15], в качестве дескриптора валентного состояния актинида использован радиус сферического домена ( $R_{sd}$ ), объем которого равен объему соответствующего полиэдра ВД атома An. Существенно, что  $R_{sd}$  практически не зависит от КЧ и формы КП ато-

мов An, но при этом достаточно закономерно уменьшается с ростом степени окисления An (в среднем на 0.04 Å при переходах An(III)  $\rightarrow$  An(IV) для An = U, Np, Pu, Am или Cm, табл. 2).

Для всех обсуждаемых актинидов известны монотеллуриды, причем при атмосферном давлении ThTe кристаллизуется в структурном типе Cs-Cl, тогда как UTe, NpTe, PuTe, AmTe и CmTe принадлежат к структурному типу NaCl. Отметим, что UTe, NpTe и PuTe в результате фазового перехода соответственно при 9, 13 и 15 ГПа приобретают структуру типа CsCl [21], причем этот переход сопровождается значительным уменьшением  $R_{sd}$  для An (соответственно на 0.06, 0.15 и 0.16 Å). Так как все остальные теллуриды были изучены при атмосферном давлении, то характеристики *hP*-AnTe в табл. 1, 2 и при обсуждении результатов не учитывали.

Хотя формальная степень окисления атомов металла в AnTe равна +2, однако имеющиеся данные показывают (табл. 2), что  $R_{sd}$  атома Th в ThTe (1.884 Å) не больше, как ожидалось с позиций СМСК, а меньше, чем среднее  $R_{sd}$  атомов Th(IV) (1.904(23) Å). В остальных монотеллуридах  $R_{\rm sd}$ атома An (для U, Np, Pu, Am и Cm соответственно 1.911, 1.924, 1.914, 1.916 и 1.908 Å) в среднем лишь на 0.011 Å превышает  $R_{sd}$  атомов An(III) (в той же последовательности 1.909, 1.909, 1.888, 1.907 и 1.906 Å). Хотя указанные данные в ряде случаев опираются на единичные структурные определения, тем не менее, на наш взгляд, можно считать, что в пределах  $\sigma(R_{sd})$  значения  $R_{sd}$  атомов An(III) и формально двухвалентных атомов An в AnTe совпадают. Попутно заметим, что единственное известное значение  $R_{sd}$  (1.888 Å) для Pu(III), установленное по данным о структуре PuL<sub>3</sub>, где L – иминобис(диизопропилфосфинотеллурид) {RI-WRUL} [1], скорее всего, занижено, поскольку для изоструктурного U(L)<sub>3</sub> {MECYOJ} [4]  $R_{sd}$ (U(III)) = 1.906 Å. По аналогии с изоструктурными монохалькогенидами лантанидов [22-24], которые кристаллизуются в структурном типе NaCl, но при этом резко различаются электрофизическими свойствами, согласно Уэллсу [8], с позиций СМСК монотеллуриды U, Np, Pu, Am и Cm можно рассматривать как  $An^{3+}(Te^{2-})(\bar{e})$ , a ThTeкак  $Th^{4+}(Te^{2-})(\bar{e})_2$ . Отметим, что указанное заключение, опирающееся исключительно на характеристики полиэдров ВД атомов An, хорошо согласуется с данными ряда независимых работ. Так. по электрофизическим свойствам ТhTe так же, как ThS и ThSe, являются металлами [25]. Согласно [26, 27], трехвалентное состояние наиболее вероятно для UTe. Все UX (X = S, Se, Te) обладают металлической проводимостью, причем эволюция электрического удельного сопротивления от US до UTe свидетельствует о растущей локализации 5f электронов с выраженной Кондо

#### КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ

						- /	
КЧ		KTT	TTB	[14]	[15]	Наши д	анные
атома An	Форма КП	полиэдра ВД	полиэдра ВД	α, %	α, %	Число атомов An	α, %
6	Октаэдр	46	{3/8}	23.6	17.6	25	23.5
	Тригональная призма	36	{3/2 4/3}	2.0	2.0	_	_
7	Одношапочная тригональная призма	314353	{3/10}	9.5	11.2	5	4.9
	Пентагональная бипирамида	4 <sup>5</sup> 5 <sup>2</sup>	{3/10}	1.0	0.8	_	_
8	Тригональный додекаэдр	4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup>	{3/12}	46.6	36.0	8	7.8
	Двухшапочная тригональная призма	4 <sup>6</sup> 5 <sup>2</sup>	{3/10 4/1}	7.4	16.4	44	43.1
	Куб	38	{4/6}	_	0.4	2	2.0
	Гексагональная бипирамида	4 <sup>6</sup> 6 <sup>2</sup>	{3/12}	0.3	_	_	_
	Квадратная антипризма	48	{3/8 4/2}	0.3	_	_	_
9	Трехшапочная тригональная призма	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup>	{3/14}	5.4	12.0	10	9.8
	Одношапочная квадратная антипризма	4 <sup>5</sup> 5 <sup>4</sup>	{3/12 4/1}	2.0	2.0	9	8.8
10	Двухшапочная квадратная антипризма	4 <sup>2</sup> 5 <sup>8</sup>	{3/16}	0.3	1.2	_	_
	Сфенокорона	4 <sup>6</sup> 5 <sup>4</sup>	{3/12 4/2}	1.4	0.4	_	_

**Таблица 1.** Некоторые характеристики КП атомов An в комплексах AnX<sub>n</sub> ( $\alpha$  – доля в выборке)

Примечание. Каждому геометрическому типу комплексов AnX<sub>n</sub> отвечает полиэдр ВД, имеющий определенный комбинаторнотопологический тип (КТТ). Строчные числа в символе КТТ указывают число вершин (или ребер) у грани, а надстрочные – общее число таких граней. Для выявленных типов КП AnX<sub>n</sub> в фигурных скобках указан также топологический тип вершин (TTB) соответствующих полиэдров ВД. В обозначениях ТТВ первое число указывает ранг вершины v (число ребер полиэдра, пересекающихся в вершине), а второе (после слеша) – общее количество таких вершин. "Упрощенные" полиэдры ВД дуальны КП (число вершин одного полиэдра равно числу граней другого и наоборот), поэтому ТТВ одновременно характеризует тип и число граней КП.

аномалией в случае UTe [28]. Данные мессбауэровской спектроскопии для NpTe также указывают на трехвалентное состояние нептуния [26]. Согласно [29], монохалькогениды плутония, включая PuTe, являются полуметаллами, в которых атомы Pu находятся в состоянии, близком к Pu<sup>3+</sup>, а по данным [30], AmTe проявляет металлическое поведение. К сожалению, обнаружить данные по электрофизическим свойствам CmTe не удалось.

Полиэдры ВД атомов An в теллуридах в сумме имеют 1221 грань, 782 из которых соответствует связям An-Te (табл. 2). На зависимости телесных углов (Ω), под которыми грани "видны" из ядра атома An или Te, от межатомных расстояний An-Те (рис. 1), связям An–Te соответствуют грани с  $\Omega$ в области от 19 до 7% полного телесного угла, равного  $4\pi$  стерадиан. Остальные грани с  $\Omega < 4\%$  отвечают невалентным взаимодействиям An/Z. В роли Z чаще всего выступают атомы An или Te (соответственно 275 и 22 грани). Самый короткий контакт An/An (3.64 Å) реализуется в кристаллах BaU<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> {251557} [31]. Здесь и далее в фигурных скобках указан цифровой или буквенный код соединения в базах данных [16, 17]. В остальных взаимодействиях An/Z участвуют атомы еще ~10 разных элементов. Безразмерный второй момент инерции ( $G_3$ ), характеризующий степень сферичности полиэдров ВД, для 102 атомов An в среднем

равен 0.0813(15). Смещение ядер атомов An из центра тяжести их полиэдров ВД ( $D_A$ ) составляет 0.032(56) Å и в пределах о равно нулю.

#### ПОЛИЭДРЫ ВОРОНОГО–ДИРИХЛЕ АТОМОВ ТЕЛЛУРА

В структурах теллуридов присутствуют атомы теллура трех кристаллохимических типов. Боль-



Рис. 1. Зависимость телесных углов  $\Omega$  (в % от 4 $\pi$  ср.) граней полиэдров ВД 102 атомов An от межатомных расстояний d (An–Te), соответствующих этим граням.

#### СЕРЕЖКИН и др.

An	КЧ	n	$N_{ m f}$	$R_{\rm sd}$ , Å	D <sub>A</sub> , Å	G <sub>3</sub>	d(An–Te), Å	$d_{\rm cp}, {\rm \AA}$	μ
ThTe	8	2	14(0)	1.884(1)	0	0.07854(0)	3.312-3.314	3.313(1)	16
Th (IV)	8	5	12(1)	1.899(21)	0.056(45)	0.0808(3)	3.15-3.46	3.25(8)	40
	9	1	11	1.929	0	0.0804	3.14-3.48	3.37(17)	9
	все	6	12(1)	1.904(23)	0.046(46)	0.0807(4)	3.14-3.48	3.27(11)	49
UTe	6	9	6(0)	1.911(3)	0	0.0833(3)	3.075-3.085	3.080(4)	54
U (III)	6	2	13(1)	1.916(14)	0.17(18)	0.0835(43)	2.71-3.42	3.13(23)	12
	7	4	13(0)	1.905(10)	0.190(79)	0.0843(8)	2.66-3.74	3.17(26)	28
	8	8	15(2)	1.910(17)	0.048(40)	0.0813(4)	3.08-3.65	3.26(9)	64
	9	1	11	1.895	0	0.0800	3.16-3.38	3.31(11)	9
	все	15	14(2)	1.909(14)	0.099(98)	0.0823(20)	2.66-3.74	3.23(17)	113
U (IV)	6	5	11(3)	1.871(25)	0.001(2)	0.0821(9)	3.01-3.09	3.07(2)	30
	8	36	11(1)	1.845(11)	0.022(32)	0.0805(5)	2.94-3.46	3.16(7)	288
	9	1	13	1.836	0.055	0.0799	3.19-3.20	3.197(4)	9
	все	42	11(1)	1.848(15)	0.020(31)	0.0807(8)	2.94-3.46	3.16(8)	327
U (V)	9	6	11(0)	1.812(5)	0.011(5)	0.0800(1)	3.01-3.26	3.15(4)	54
NpTe	6	2	6(0)	1.9240(4)	0	0.0833(3)	3.101-3.102	3.1015(5)	12
Np (III)	8	1	16	1.909	0	0.0809	3.25-3.26	3.255(4)	8
Np (IV)	9	2	13(0)	1.864(7)	0.034(1)	0.0799(1)	3.16-3.35	3.26(8)	18
PuTe	6	3	6(0)	1.914(5)	0	0.0833(3)	3.07-3.09	3.085(7)	18
Pu (III)	6	1	12	1.888	0.035	0.0806	3.09-3.17	3.13(3)	6
Pu (IV)	9	2	13(0)	1.867(4)	0.034(2)	0.0799(1)	3.16-3.36	3.26(8)	18
AmTe	6	1	6	1.916	0	0.0833	3.088	3.088	6
Am (III)	8	1	16	1.907	0	0.0809	3.247-3.254	3.251(4)	8
Am (IV)	9	2	13(0)	1.863(8)	0.039(8)	0.0798(1)	3.16-3.35	3.25(7)	18
CmTe	6	1	6	1.908	0	0.0833	3.075	3.075	6
Cm (III)	7	1	13	1.895	0.199	0.0843	2.86-3.56	3.15(25)	7
	8	1	16	1.917	0.073	0.0819	3.20-3.77	3.28(20)	8
	все	2	15(2)	1.906(16)	0.136(89)	0.0831(17)	2.86-3.77	3.22(23)	15
Cm (IV)	9	4	13(0)	1.855(13)	0034(9)	0.07985(2)	3.09-3.36	3.24(8)	36

Таблица 2. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в теллуридах

Примечание. В строках "AnTe" приведены данные для атомов An в монотеллуридах, изоструктурных с NaCl или (только при An = Th) CsCl при атмосферном давлении; КЧ – координационное число An по отношению к атомам Te;  $N_{\rm f}$  – среднее число граней полиэдра ВД;  $D_{\rm A}$  – смещение ядра атома An из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД;  $G_3$  – безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД; d(An-Te) – длина связей в КП AnTe<sub>n</sub>,  $\mu$  – число связей An-Te; n – число атомов. В скобках даны стандартные отклонения.

шинство из них (131 из 220) можно рассматривать как ионы  $Te^{2-}$ , 84 — как ионы  $Te^{-}$ , а остальные пять — как электронейтральные атомы  $Te^{0}$ . Отметим, что атомы  $Te^{0}$  содержатся в кристаллах  $UTe_{5} =$  $= U^{4+}(Te^{-})_{2}(Te_{3}^{2-})$  ({41114}, {41115}, {653137}) [32, 33] и CsUTe<sub>6</sub> = Cs<sub>2</sub>U<sub>2</sub><sup>4+</sup>(Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>)(Te<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub>(Te<sup>-</sup>)<sub>4</sub> {79884} [34], в структуре которых они являются центральными атомами V-образных тримеров  $Te_{3}^{2-}$  (угол  $Te^{-}-Te^{0}-Te^{-} = 86(1)^{\circ}$ ). Полиэдры ВД атомов  $Te^{2-}$ ,  $Te^{-}$  и  $Te^{0}$  имеют в среднем соответственно 15(4), 14(1) и 14(1) граней. Их среднее KЧ равно 5(1), 5(1) и 4(1), поэтому на один атом Te<sup>2-</sup>, Te<sup>-</sup> и Te<sup>0</sup> приходится соответственно 10, 9 и 10 невалентных взаимодействий Te/Z. Радиусы сферических доменов атомов Te<sup>2-</sup>, Te<sup>-</sup> и Te<sup>0</sup> равны 1.96(5), 1.98(6) и 2.07(3) Å. Степень сферичности полиэдров ВД ионов Te<sup>2-</sup> и Te<sup>-</sup> почти не различается ( $G_3 = 0.0824(18)$ , 0.0825(11) соответственно). Повышенная несферичность полиэдров ВД атомов Te<sup>0</sup> (0.0843(2) при том, что сфере отвечает минимальное возможное  $G_3 = 0.077$ ), по-видимому, вызвана спецификой взаимного размещения атомов, связанных с Te<sup>0</sup>. Следствие этой специфики – и значительное (0.35(1) Å) смещение ядер атомов Те<sup>0</sup> из центра тяжести их полиэдров ВД, тогда как для ионов Te<sup>2–</sup> и Te<sup>–</sup> значение  $D_A$  существенно ниже (0.13(13) и 0.18(8) Å) и в пределах 3 $\sigma$  равно нулю.

За счет связей Те-Те, образованных ионами Te<sup>-</sup>, в теллуридах An возникают димеры  $Te_2^{2-}$  или V-образные тримеры  $Te_3^{2-}$ , линейные или зигзагообразные цепи, а также квадратные сетки 4<sup>4</sup> [35] (рис. 2). Некоторые из указанных олигомерных (0D), цепочечных (1D) и слоистых (2D) группировок, состоящих из атомов халькогенов, встречаются и в структурах сульфидов или селенидов An [14, 15], а также в халькогенидах Ln [22–24]. Для количественной оценки склонности атомов халькогенов X (S, Se или Te) к образованию халькогеновых связей Х/Х, как и ранее [22], примем параметр  $X_{1/2} = 100 X^{-} / (X^{-} + X^{2-})$ , указывающий парциальную долю ионов Х- в общем числе ионов Х<sup>-</sup> и Х<sup>2-</sup> в структурах изученных кристаллов. Имеющиеся данные показывают, что для сульфидов [14], селенидов [15] и теллуридов An (данная работа) параметр  $X_{1/2}$  равен соответственно 2.0, 8.6 и 38.2%. Сравнение с аналогичными результатами для сульфидов [22], селенидов [23] и теллуридов [24] Ln (соответственно  $X_{1/2} = 1.5, 7.4$  и 22.2%) показывает, что независимо от природы f-металлов параметр  $X_{1/2}$  в ряду S-Se-Te закономерно увеличивается. Учитывая данные [36], можно считать, что указанный рост  $X_{1/2}$ , так же, как и одновременное увеличение разнообразия топологии структурных группировок, состоящих из атомов халькогенов, вызвано растущей склонностью Se и Te к участию в гипервалентных трехцентровых четырехэлектронных  $(3c-4\bar{e})$  связях и слабых  $np^2 \rightarrow n\sigma^*$  вторичных взаимодействиях.

Для упрощения обсуждения характеристики малочисленных атомов Te<sup>0</sup>, образующих по две связи Te<sup>0</sup>-Te<sup>-</sup>, учитываются далее совместно с Te<sup>-</sup>. Различие кристаллохимической роли ионов Te<sup>2-</sup> и Te<sup>-</sup> наглядно проявляется на распределениях ( $\Omega$ , d) для граней полиэдров ВД, которые соответствуют взаимодействиям между атомами теллура (рис. 3). Для Te<sup>2-</sup> (рис. 3а) максимальное  $\Omega$ (Te-Te) < 10%, расстояния d(Te-Te) лежат в диапазоне 3.5-6.0 Å, среднее значение (4.1(3) Å) практически совпадает с удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом (≈4.12 Å) теллура. Ранг граней (РГ) полиэдров ВД, которые отвечают контактам Те/Те, равен 0, 2 или 4 (соответственно 12, 1119 и 4 грани). Напомним, что в рамках СМСК целочисленные значения РГ указывают минимальное число химических связей, соединяющих в структуре кристалла атомы Те, полиэдры ВД которых имеют общую грань. Поэтому грани с  $P\Gamma = 0$  соответствуют межмолекулярным взаимодействиям,



**Рис. 2.** Схематическое строение группировок, состоящих только из атомов теллура, в структурах соединений An. Сплошные отрезки отвечают связям с d(Te-Te) < 2.9 Å, а пунктирные – при  $d(\text{Te}-\text{Te}) \ge 2.9 \text{ Å}$ ; (а) – димеры  $\text{Te}_2^{2^-}$ ; (б) – тримеры  $\text{Te}_3^{2^-}$ ; (в, г) – линейные цепи ( $\text{Te}^-$ ), ( $\text{Te}^{-1.25}$ ) или ( $\text{Te}^{-1.5}$ ); (д) – зигзагообразные цепи из димеров ( $\text{Te}_2^{2^-}$ ); (е) – зигзагообразные цепи из ионов ( $\text{Te}^-$ ); (ж, з) – две взимно перпендикулярные проекции цепочечной "лестницы" из димеров  $\text{Te}_2^{2^-}$  и тримеров  $\text{Te}_3^{2^-}$  в соотношении 1 : 2; (и) – квадратные сетки 4<sup>4</sup>.

грани с  $P\Gamma = 1$  отвечают химическим связям, а грани с  $P\Gamma > 1$  – внутримолекулярным контактам.

У полиэдров ВД 84 ионов Te<sup>-</sup> и пять атомов Te<sup>0</sup> имеется 938 граней Те/Те (рис. 3б), ранг которых изменяется от 0 до 4. Как и в случае ионов  $Te^{2-}$ . наиболее многочисленными являются грани с  $P\Gamma = 2$  (520 контактов). Внутримолекулярные невалентные взаимодействия с РГ 3 и 4 встречаются значительно реже (соответственно 56 и 12 граней). Для 588 внутримолекулярных контактов значения Ω(Te<sup>-</sup>-Te<sup>-</sup>) < 15%, d(Te<sup>-</sup>-Te<sup>-</sup>) лежат в диапазоне 3.35-5.99 Å (в среднем 4.1(3) Å). Межмолекулярным контактам Те-/Те- отвечает 150 граней с РГ = 0. Для них  $\Omega(\text{Te}^--\text{Te}^-) < 15\%$ , а  $d(Te^{-}-Te^{-})$  изменяется от 3.41 до 5.06 Å, в среднем - 4.2(3) Å. Ранг 200 остальных граней полиэдров ВД равен 1 и, согласно СМСК, все они отвечают химическим связям Те--Те-. Для "связевых" граней полиэдров ВД значение Ω(Te<sup>-</sup>-Te<sup>-</sup>) изменяется от 18 до 9%, d(Te<sup>-</sup>-Te<sup>-</sup>) лежат в диапазоне 2.72-3.27 Å (среднее 3.0(1) Å).



**Рис. 3.** Зависимости телесных углов  $\Omega$  (в % от 4 $\pi$  ср.) граней полиэдров ВД атомов Те от межатомных расстояний d(Te–Te), соответствующих этим граням; (а) –1135 граней Te–Te в 115 полиэдрах ВД ионов Te<sup>2-</sup>, (б) – 938 граней Te–Te в полиэдрах ВД 84 ионов Te<sup>-</sup> и 5 атомов Te<sup>0</sup>.

Для 532 граней с  $d(\text{Te}-\text{Te}) \le 4.1$  Å (рис. 36), 200 из которых соответствуют химическим связям Te<sup>-</sup>-Te<sup>-</sup>, а остальные — ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0.86$  выполняется зависимость:

$$\Omega(\text{Te}^--\text{Te}^-) = 43.6(6) - 9.7(2)d(\text{Te}^--\text{Te}^-).$$
(1)

С позиций СМСК, существование (1) свидетельствует о линейной зависимости кратности  $(k_i)$ связи Те—Те от расстояния между атомами теллура. Отметим, что при анализе теллуридов Ln было выявлено соотношение, аналогичное (1) [24], и установлено, что зависимость  $k_i$  от  $d_i$ (Te—Te) описывается уравнением:

$$k_i(\text{Te-Te}) = 6.0 - 1.8d(\text{Te-Te}).$$
 (2)

При расчете (2) учитывается среднее  $R_{sd}$ (Te<sup>-</sup>), которое в теллуридах Ln равно 1.94(5) Å [24]. В обсуждаемых теллуридах An среднее  $R_{sd}$ (Te<sup>-</sup>) = = 1.98(6) Å и в пределах  $\sigma$  совпадает с использованным при выводе (2). Поэтому, учитывая известный принцип "бритвы Оккама", мы считаем, что уравнение (2) может быть без корректировки использовано и для теллуридов An. Из-за ограниченного объема статьи, рассчитанные в соответствии с (2) значения  $k_i$ (Te–Te) указаны в табл. 3 только для некоторых соединений.

В качестве простейшего примера рассмотрим теллуриды, содержащие гантелеподобные диани-

оны  $Te_2^{2-}$ . Для семи таких ионов среднее d(Te-Te) = 2.77(5) Å, k изменяется от 0.83 до 1.11, среднее k = 1.01(9). Как известно, формальный заряд ( $\chi$ ) на атоме халькогена можно установить по соотношению  $\chi = k - 2$  [23]. Поэтому средний заряд на атоме Те дианиона ( $Te_2$ )<sup>2-</sup> равен -0.99, что хорошо согласуется с классической оценкой  $\chi = -1$ . В пяти тримерах  $Te_3^{2-}$  (рис. 26), для концевых атомов Те среднее k = 0.91(8), и поэтому они имеют формальный заряд -1.09. Для центральных атомов тримеров, которые эквивалентны  $Te^0$ , среднее k = 1.80, и соответствующий им формальный заряд равен -0.20. В итоге общий рассчитанный заряд одного тримера составляет  $-2.38 \approx -2.4$ .

Более сложным примером являются теллуриды, в структуре которых содержатся линейные цепи из атомов Те. В таких цепях, как правило, последовательно чередуются короткое  $(d_1)$  и более длинное  $(d_2)$  расстояния Te-Te, причем сумма  $d_1 + d_2$  практически совпадает с периодом повторяемости (t) вдоль оси цепи, так как углы Te-Te-Те обычно  $\approx 180^\circ$ . Разность  $d_2 - d_1$  в среднем составляет ~0.04 Å. Однако встречаются цепи, в которых  $d_1 = d_2$  (например, CsTiUTe<sub>5</sub> = Cs- ${
m Ti}^{3+}{
m U}^{4+}({
m Te}^{2-})_3({
m Te}^-)_2$  {79885} [34]) или же  $d_2\gg d_1$ (например, в U<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> {84341} [45], где в двух кристаллографически разных цепях с одинаковой величиной *t* разности  $d_2 - d_1$  составляют  $\approx 0.29$  и 0.02 Å). В зависимости от среднего заряда на атомах Те в цепи (-1, -1.25 и -1.5), установленного авторами структурных определений, "цепочечные" теллуриды можно подразделить на три подгруппы (соответственно А, В и С). Проведенный анализ показал, что рассчитанное значение k равно для них в среднем соответственно 0.98, 0.91 и 0.60, а заряд на атомах Те равен -1.02(4), -1.09(9) и -1.40(8). Сравнительно большие отклонения в оценке заряда в случаях В и С, по-видимому, являются следствием актинидного сжатия. Примером могут служить изоструктурные BaAnTe<sub>4</sub> =

=  $Ba_2An_2^{4+}(Te^{2-})_2(Te_2^{2-})(Te^{1.5-})_4$ , в которых период повторяемости вдоль оси цепи ( $Te^{1.5-}$ ) совпадает с трансляцией *b*. В зависимости от природы An (Th {238227} или U {238228}) параметр *b* равен соответственно 6.3800 и 6.3037 Å [6]. При An = Th вдоль оси цепи *d*(Te–Te) = 3.186 и 3.194 Å (их сумма равна *b*), что в соответствии с (2) дает *k* = 0.27 и 0.25. В итоге суммарное *k* = 0.52, и заряд на каждом атоме Te цепи равен –1.48, что хорошо согласуется с ожидаемым значением –1.5. Однако при An = U из-за уменьшения трансляции *b* в результате актинидного сжатия контакты Te–Te вдоль оси цепи уменьшаются до 3.151 и 3.153 Å [38]. В итоге в соответствии с (2), значения *k* увеличиваются до 0.33 и 0.32, суммарное *k* = 0.65, и поэто-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

## координационные полиэдры

Соединение	An CO/KЧ	R <sub>sd</sub> (An), Å	d(Te-Te), Å	k <sub>Te-Te</sub>	Рефкод	Литера- тура
	Ди	имеры (Те	$-Te)^{2-}$			
$\alpha$ -ThTe <sub>3</sub> = Th <sup>4+</sup> Te <sup>2-</sup> (Te <sub>2</sub> <sup>2-</sup> )	4/8	1.879	Te1–Te3 (2.763)	1.03	427671	[37]
$BaThTe_4 = Ba_2Th_2(Te^{2-})_2(Te^{2-})(Te^{1.5-})_4$	4/8	1.905	Te2–Te2 (2.766)	1.02	238227	[6]
$BaUTe_4 = Ba_2U_2(Te^{2-})_2(Te_2^{2-})(Te^{1.5-})_4$	4/8	1.871	Te2–Te2 (2.759)	1.03	238228	[6]
$UTe_5 = U(Te_2^{2-}) (Te_3^{2-})$	5/9	1.810	Te3–Te5 (2.873)	0.83	41 115	[32]
$\alpha$ -UTe <sub>3</sub> = $\alpha$ -U(Te <sup>2-</sup> )(Te <sub>2</sub> <sup>2-</sup> )	4/8	1.840	Te2–Te3 (2.750)	1.05	78887	[38]
$\alpha$ -UTe <sub>3</sub> = $\alpha$ -U(Te <sup>2-</sup> )(Te <sub>2</sub> <sup>2-</sup> )	4/8	1.859	Te2–Te3 (2.716)	1.11	653133	[39]
$CsUTe_6 = Cs_2U_2(Te^-)_4(Te_2^{2-})(Te_3^{2-})_2$	5/9 5/9	1.820 1.809	Te4–Te9 (2.793)	0.97	79884	[34]
	Трим	еры Те <sup>-</sup>	$\Gamma e^0 - T e^{-**}$			
$UTe_5 = U(Te^-)_2(Te_3^{2-})$	5/9	1.808	Te1—Te3—Te1 (2.803 и 2.803)	0.955 0.955	41 114	[32]
$UTe_5 = U(Te_2^{2-}) (Te_3^{2-})$	5/9	1.810	Te1—Te4—Te2 (2.830 и 2.777)	0.91 1.00	41 115	[32]
$UTe_5 = U(Te^-)_2(Te_3^{2-})$	5/9	1.809	Te1—Te3—Te1 (2.802 и 2.802)	0.956 0.956	653137	[33]
$CsUTe_6 = Cs_2U_2(Te^-)_4(Te_2^{2-})(Te_3^{2-})_2$	5/9 5/9	1.820 1.809	Te1-Te6-Te1 (2.865 и 2.865) Te3-Te8-Te3 (2.889 и 2.889)	0.843 0.843 0.800 0.800	79884	[34]
	Линейны	іе цепи <sup></sup> Т	e…Te…Te…***			
$CsTiUTe_5 = CsTi^{3+}U^{4+}(Te^{2-})_3(Te^{-})_2$	4/8	1.831	-Те2-Те2-Те2- (3.065 и 3.065)	0.48 0.48	79885	[34]
$U_2 Te_5 = U_2^{4+} (Te^{2-})_2 (Te^{-})_3(e)$	4/8 4/8	1.840 1.843	-Те3-Те3-Те3- (3.033 и 3047) -Те4-Те5-Те4- (2.903 и 3.177)	0.54 0.52 0.78 0.28	78888	[40]
$UTe_2 = U(Te^{2-})(Te^{-})(e)$	4/8	1.844	-Те2-Те2-Те2- (3.053 и 3.073)	0.50 0.47	82643	[41]
$Ba_2CrThTe_7 = Ba_2CrTh(Te^{2-})_3(Te^{1.25-})_4$	4/8	1.875	-Te1-Te1-Te1- (3.101 и 3.128) -Te2-Te2-Te2- (3.096 и 3.134)	0.42 0.37 0.43 0.36	194690	[5]
$Ba_2CrUTe_7 = Ba_2CrU(Te^{2-})_3(Te^{1.25-})_4$	4/8	1.839	-Te1-Te1-Te1- (3.060 и 3.106) -Te2-Te2-Te2- (3.051 и 3.114)	0.49 0.41 0.51 0.39	194689	[5]
$Ba_2TiUTe_7 = Ba_2TiU(Te^{2-})_3(Te^{1.25-})_4$	4/8	1.838	-Te1-Te1-Te1- (3.054 и 3.089) -Te2-Te2-Te2- (3.046 и 3.097)	0.50 0.44 0.52 0.42	194688	[5]
$RbTiU_3Te_9 = RbTiU_3(Te^{2-})_5(Te^{1.25-})_4$	4/8 4/8 4/8	1.819 1.827 1.842	-Te1-Te1-Te1- (3.048 и 3.049) -Te2-Te2-Te2- (3.046 и 3.051)	0.51 0.51 0.51 0.52	238139	[42]

Таблица 3. Характеристики некоторых теллуридов An, содержащих связи Te-Te\*

#### Таблица 3. Окончание

Соединение	An CO/KЧ	$R_{\rm sd}({\rm An}),$ Å	d(Te-Te), Å	k <sub>Te-Te</sub>	Рефкод	Литера- тура
$BaThTe_4 = Ba_2Th_2(Te^{2-})_2(Te^{2-})(Te^{1.5-})_4$	4/8	1.905	-Те1-Те1-Те1- (3.186 и 3.194)	0.27 0.25	238227	[6]
$BaUTe_4 = Ba_2U_2(Te^{2-})_2(Te_2^{2-})(Te^{1.5-})_4$	4/8	1.871	-Те1-Те1-Те1- (3.151 и 3.153)	0.33 0.32	238228	[6]
$CsZrUTe_5 = CsZrU(Te^{2-})_3(Te^{1.5-})_2$	4/8	1.848	-Те2-Те2-Те2- (3.155 и 3.155)	0.32 0.32	172 189	[43]
	Сетки	4 <sup>4</sup> из атом	10в Те <sup>-****</sup>			
$NpTe_2 = Np(Te^{2-})(Te^{-})(e)$	4/9	1.859	Te1–Te1 (3.079 (×4))	0.46	647230	[44]
$NpTe_3 = Np(Te^{2-})(Te^{-})_2$	4/9	1.869	Te1–Te2 (3.079(×4))	0.46	647228	[44]

\* СО – степень окисления, КЧ – координационное число. При наличии неэквивалентных атомов An указаны СО, КЧ и *R*<sub>sd</sub> каждого из них. Номера атомов Те в четвертой колонке соответствуют указанным в базе данных [16].

<sup>\*\*</sup> Для тримеров указаны *d*(Te–Te) соответственно для левой и правой связи центрального атома Te<sup>0</sup>. Общее *k<sub>i</sub>* для атома Te<sup>0</sup> равно сумме указанных *k*<sub>Te–Te</sub> двух сходящихся на нем связей.

\*\*\* Для линейных цепей указаны *d*(Te—Te) соответственно для левой и правой связи центрального атома, для которого *k<sub>i</sub>* равно сумме указанных в пятой колонке *k*<sub>Te—Te</sub> для двух сходящихся на нем связей.

\*\*\*\* Суммарная кратность четырех связей Те…Те, образованных каждым ионом Те<sup>-</sup> в сетке 4<sup>4</sup>, для NpTe<sub>2</sub> или NpTe<sub>3</sub> равна 0.458 × 4 ≈ 1.83.

му заряд на атоме Те цепи равен уже -1.35 вместо ожидаемого -1.5.

Аналогичная ситуация наблюдается и в соединениях с цепями ( $Te^{1,25-}$ ). Так, в структуре Ba<sub>2</sub>CrThTe<sub>7</sub> = Ba<sub>2</sub>Cr<sup>3+</sup>Th<sup>4+</sup>( $Te^{1.25-}$ )<sub>4</sub>( $Te^{2-}$ )<sub>3</sub> {194690} [5] в двух кристаллографически разных цепях с d(Te-Te) в интервале 3.096–3.134 Å для атомов Те в цепях суммарное k = 0.79, и теоретический заряд равен –1.21, что приемлемо согласуется с ожидавшимся –1.25. В то же время в изоструктурном Ba<sub>2</sub>CrUTe<sub>7</sub> {194689} [5] вследствие актинидного сжатия d(Te-Te) в цепях уменьшаются до 3.051–3.114 Å. В итоге суммарное k увеличивается до 0.90, и теоретический заряд на атомах Те в цепях составляет уже –1.10.

Возникает также вопрос: какие факторы определяют формальный заряд (-1, -1.25 или -1.5) атома Те в линейных цепях из атомов Те? Имеющиеся данные показывают, что периоды повторяемости в таких цепях во всех случаях совпадают с одной из трансляций элементарной ячейки. Для 23, 8 и 3 кристаллографически разных цепей с зарядом -1, -1.25 или -1.5 на атомах теллура соответственно в среднем t = 6.12(2), 6.16(5) и 6.33(4)Å. На наш взгляд, увеличение t, симбатное с ростом формального заряда атомов Те в цепи, обусловлено тем, что при целочисленном заряде (-1) цепи образованы только чередующимися ионами Te<sup>-</sup>, тогда как дробный заряд является следствием статистического размещения в цепи ионов Te<sup>-</sup> и Те<sup>2-</sup>. Появление ионов Те<sup>2-</sup> в таких цепях, по-вилимому, обусловлено необходимостью достижения баланса зарядов в структуре соединения. В цепях с зарядом –1.25 сосуществуют ионы Те-и  $Te^{2-}$  в соотношении 3 : 1, а в цепях с зарядом -1.5такие ионы содержатся в соотношении 1 : 1. Взаимодействия Te<sup>-</sup>/Te<sup>2-</sup> обусловливают закономерное увеличение *t* с ростом среднего заряда атома Те в цепях от -1 до -1.5. С кристаллохимической точки зрения, замещение иона  $Te^-$  на ион  $Te^{2-}$  в цепи не вызывает затруднений, поскольку значения  $R_{\rm sd}$  этих анионов практически совпадают (соответственно 1.98(6) и 1.96(5) Å). Наличие общих больших граней, эквивалентных контактам Те<sup>-</sup>/Те<sup>-</sup> или Те<sup>-</sup>/Те<sup>2-</sup> у соседних полиэдров ВД этих ионов, обеспечивает возможность быстрого электронного обмена в цепи по схеме:  $Te^- + \bar{e} \leftrightarrow Te^{2-}$ . поэтому при рентгеноструктурном эксперименте различить эти анионы невозможно. Экспериментальным подтверждением указанной точки зрения, на наш взгляд, должно быть получение теллуридов An, содержащих пока неизвестные линейные цепи из атомов Те с формальным зарядом -1.33 (при соотношении в цепи Te<sup>-</sup> : Te<sup>2-</sup> = 2 : 1). По нашему мнению, для таких цепей значение t будет лежать в диапазоне между 6.16 и 6.33 Å (скорее всего, ≈6.25 Å).

В кристаллах теллуридов An встречаются не только линейные, но и зигзагообразные (Z) цепи из атомов Te (рис. 2д, е). Впервые Z-цепи (в соче-

1567

тании с V-образными тримерами Te<sub>3</sub><sup>2-</sup>) обнаружил Noël в структуре UTe<sub>5</sub> =  $U(Te^{-})_2(Te_3^{2-})$  [32, 33]. Оба расстояния d(Te-Te) в каждом линейном звене центросимметричной Z-цепи одинаковы ( $\approx$ 3.14 Å). Каждому контакту Te–Te отвечает k == 0.35, в итоге суммарное  $k \approx 0.7$ , и заряд на любом атоме Те цепи ≈–1.3. Учитывая этот факт, а также теоретически рассчитанный выше заряд тримеров ( $\approx$ -2.4), формулу UTe<sub>5</sub> можно записать в виде U(Te<sup>1.3-</sup>)<sub>2</sub>(Te<sub>3</sub>)<sup>2.4-</sup>, в соответствии с которым. в составе этого теллурила содержатся атомы U(V), а не U(IV), как считалось до сих пор. По имеющимся данным, аналогичные Z-цепи образуются также в структурах  $BaUTe_6 = BaU^{4+}(Te^{-})_6$ {238229} [6]  $\mu$  CsUTe<sub>6</sub> = Cs<sub>2</sub>U<sub>2</sub><sup>4+</sup>(Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>)(Te<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>2</sub>(Te<sup>-</sup>)<sub>4</sub> {79884} [34], хотя авторы [6, 34] не заметили и не охарактеризовали Z-цепи. В этих структурах, в отличие от UTe<sub>5</sub>, два расстояния d(Te-Te) в линейных звеньях Z-цепей имеют разную длину. Среднее d(Te-Te) в Z-цепях равно 3.02(16) Å, суммарное k = 1.12(7) и рассчитанный заряд атомов Те составляет -0.88. Отметим, что в трех кристаллографически разных Z-цепях угол (ω) между пересекающимися линейными звеньями цепи практически одинаков (для пяти разных углов среднее  $\omega = 84(1)^{\circ}$ ) и существенно меньше, чем в центросимметричных Z-цепях структуры UTe<sub>5</sub>, в которой ω ≈ 112°.

Z-цепь с различающимися величинами d(Te-Те) в линейных звеньях упрощенно можно рассматривать как совокупность взаимно перпендикулярных гантелей  $Te_2^{2-}$ , каждая из которых связана с двумя соседними гантелями связями Te/Te (рис. 2д). К такой идеализированной модели наиболее близки Z-цепи в структуре BaUTe<sub>6</sub> [6], в которых в трех кристаллографически разных "ган-телях" d(Te-Te) (≈2.82-2.85 Å) на 0.36-0.45 Å короче, чем межгантельные контакты Те/Те (≈3.20-3.27 Å). Отметим, что в Z-цепях из "гантелей Te<sub>2</sub><sup>2-</sup>" каждому атому Те формально отвечает средний заряд –1, что и позволяет записать формулу вещества в виде  $BaU^{4+}(Te_2^{2-})_3 = BaU^{4+}(Te^{-})_6$ . Изоформульным аналогом этого теллурида служит  $C_{s}UTe_{6} = Cs_{2}U_{2}^{4+}(Te_{2}^{2-})(Te_{3}^{2-})_{2}(Te^{-})_{4}$  [34]. В этой структуре Z-цепи (Te<sup>-</sup>)<sub>4</sub> аналогичны рассмотренным для BaU<sup>4+</sup>(Te<sup>-</sup>)<sub>6</sub>, хотя в цепях невозможно выявить "гантели  $Te_2^{2-}$ ", так как значения d(Te-Te) в звеньях цепи различаются несущественно: короткие равны 2.979 Å, а длинные – 3.046 Å (рис. 2е). Максимальное различие d(Te-Te) в однотипных Z-цепях кристаллов BaUTe<sub>6</sub> и CsUTe<sub>6</sub> составляет соответственно 0.45 и 0.07 Å, хотя средняя длина линейных звеньев в этих цепях (рис. 2д, е) практически совпадает (6.06(2) и

6.03(5) Å). Этот факт доказывает, что в Z-цепях, как и в линейных цепях, электронная плотность между атомами Те может легко перераспределяться.

Данные о структуре CsUTe<sub>6</sub> [34] свидетельствуют, что аналоги Z-цепей могут возникать и при ассоциации гантелей  $Te_2^{2-}$  с тримерами  $Te_3^{2-}$ , которые содержатся в указанном теллуриде в соотношении 1 : 2. Так, за счет контактов с d(Te/Te) == 3.125 и 3.176 Å (соответственно k = 0.38 и 0.28) каждый димер  $Te_2^{2-}$  в CsUTe<sub>6</sub> монодентатно связан с четырьмя тримерами  $Te_3^{2-}$ . В свою очередь каждый тример соединяет две гантели, в результате образуется гофрированная "лестница" (рис. 2ж, 3), "ступенями" которой служат гантели. Альтернативно такую "лестницу" можно рассматривать как димер из двух параллельных Z-цепей, сшитых ковалентными связями Te–Te гантелей  $Te_2^{2-}$  (рис. 2ж).

Идеальные квадратные сетки 4<sup>4</sup> (рис. 2и), в которых атомы Те образуют по четыре равноценных связи Те-Те, были выявлены почти полвека назад в тетрагональных или псевдотетрагональных структурах  $\beta$ -UTe<sub>3</sub>, AnTe<sub>2</sub> и AnTe<sub>3</sub>, где An = Np, Ри, Ат или Ст. Имеющиеся данные показывают, что общая кратность четырех связей Те–Те в этих ди- и трителлуридах составляет 1.86(11) и средний заряд на атоме Те равен -0.14. В связи с этим заметим, что выполненные в последние десятилетия рентгенографические и электроннодифракционные исследования отдельных LnTe<sub>2</sub> и LnTe<sub>3</sub> [46, 47], которые считались изоструктурными аналогами ди- и трителлуридов An, подтвердили имевшиеся теоретические представления о неустойчивости гомоатомных квадратных сеток из-за пайерлсовского искажения [36, 48]. В частности, на примере кристаллов СеТе<sub>3</sub>, PrTe<sub>3</sub> и Nd- $Te_3$  было установлено существование (3 + 1)D модулированных сверхструктур, обусловленных волнами зарядовой плотности [46]. Результаты суперпространственного кристаллоструктурного анализа показали, что вследствие модуляции "сеток 44" появляется чередование коротких и длинных связей Те-Те. Если учитывать короткие связи Te-Te, то сетки можно рассматривать как совокупности некоторых олигомеров (в частности, тримеров и тетрамеров) и одиночных атомов Те. Существенно, что в модулированных сетках суммарная кратность связей Те-Те, образованных одним атомом теллура, как и для идеальных квадратных сеток близка к 2, поэтому, с кристаллохимической точки зрения, такие сетки можно считать электронейтральными. Учитывая, что структурно родственные AnTe<sub>2</sub> и AnTe<sub>3</sub> обладают металлической проводимостью [49], по аналогии с теллуридами Ln [24] полителлуриды An можно



Рис. 4. Зависимости  $R_{sd}$  атомов урана в комплексах UX<sub>n</sub> (X = S [14], Se [15] или Te) от степени окисления ( $\lambda$ ) урана. Линии регрессии описываются уравнением:  $R_{sd}$  (UX<sub>n</sub>) =  $A - B\lambda$ (U). В зависимости от природы халькогена (S (а), Se (б) и Te (в)) параметры уравнения соответственно равны: A = 1.835, 1.931 и 2.050, B = 0.045, 0.049 и 0.049, достоверность аппроксимации  $R^2$  составляет 0.99, 0.99 и 0.98.

упрощенно охарактеризовать единой формулой  $(An^{IV}Te)^{2+}(Te_n)^{(2-\Delta)-}(\Delta\bar{e})$ , где соответственно n = 1 или 2, а параметр  $\Delta$  ( $0 \le \Delta \le 1$ ) учитывает возможность локализации электронной плотности в сетках из атомов теллура. Например, в предельных случаях при n = 2 и  $\Delta = 1$  для  $AnTe_3$  получим  $(An^{IV}Te)^{2+}(Te_2)^{-}(\bar{e})$ , а при n = 2 и  $\Delta = 0 - (An^{IV}Te)^{2+}(Te_2)^{2-} = (An^{IV}Te)^{2+}(Te^{-})_2$ .

#### АТОМЫ U(V) В ТЕЛЛУРИДАХ

Рассмотренные выше данные позволяют считать, что в структуре  $UTe_5 = U(Te^{1.3-})_2(Te_3)^{2.4-}$ присутствуют атомы U(V). Существенно, что по сравнению с атомами U(IV), для которых среднее  $R_{\rm sd} \approx 1.85$  Å, в UTe<sub>5</sub> значение  $R_{\rm sd}$  атомов урана понижено до ≈1.81 Å и минимально для обсуждаемой выборки. Дополнительный анализ показал, что такое же низкое R<sub>sd</sub> характерно для атомов урана и в других теллуридах, содержащих Z-цепи, а именно: CsUTe<sub>6</sub> [34] и BaUTe<sub>6</sub> [6]. С позиций СМСК это позволяет все их считать соединениями U(V). Для шести неэквивалентных атомов U(V) с KЧ = 9, содержащихся в этих теллуридах (включая UTe<sub>5</sub>), среднее  $R_{\rm sd} = 1.812(5)$  Å, тогда как для 42 атомов U(IV) среднее  $R_{\rm sd} = 1.848(15)$  Å (табл. 2). Общая особенность атомов U(V) – образование полиэдров ВД одинакового состава UTe<sub>9</sub>U<sub>2</sub> с двумя невалентными контактами d(U/U) = 4.1(1) Å, которым отвечают две параллельные треугольные грани. Отметим, что КЧ = 9 могут проявлять и атомы U(IV), однако, как и

следовало ожидать, для них значение  $R_{\rm sd}$  хорошо согласуется с полученными для остальных теллуридов U(IV). Примером может служить β-UTe<sub>3</sub> {68416} [49], в котором при KЧ = 9 величина  $R_{sd}(U) = 1.836$  Å. Поскольку среди изученных теллуридов U(IV) встречаются соединения с отношением Te : U = 5 и даже 7 (в частности, CsTiUTe<sub>5</sub> [34] и Ba<sub>2</sub>CrUTe<sub>7</sub> [5] с линейными цепями из атомов Те), то отношение Те: U не может быть параметром, влияющим на образование атомов U(V). На наш взгляд, важнейшим фактором является наличие Z-цепей, которые обусловливают специфику строения всех теллуридов U(V). Во всех случаях в их структуре имеются квазицилиндрические 1D-каналы, поверхность которых образована атомами теллура Z-цепей. Внутри каналов размещаются атомы U(V), которые образуют по девять связей с атомами Те на поверхности канала, а также два контакта U/U с ближайшими соседними атомами урана внутри канала. Если не учитывать связи U-Te, то атомы U, заполняющие каждый канал, образуют почти линейные цепи -U-U-U-c d(U/U) = 4.1(1) Å, которые можно рассматривать как 1D-металл, так как расстояния U–U между цепями превышают 6.2 Å и в среднем составляют ≈9 Å.

Заключение о влиянии Z-цепей из атомов Те на реализацию состояния U(V) подтверждается также имеющимися данными для двух модулированных модификаций RbSb<sub>0.33</sub>U(Te<sup>-</sup>)<sub>6</sub> {93833}, {93834} [50], которые не попали в обсуждаемую выборку из-за статистического размещения атомов Rb и Sb. В этих теллуридах тоже имеются Zцепи из атомов Те (рис. 2e), образующие 1D каналы, которые заполнены атомами урана с КЧ = 9. Полиэдры ВД этих атомов также имеют состав UTe<sub>9</sub>U<sub>2</sub> и, если не учитывать атомы Те, связаны общими гранями с d(U/U) = 4.1(1) Å в линейные цепи -U-U-U-, причем все расстояния d(U/U)между соседними цепями > 9Å. Среднее значение  $R_{\rm sd}$  четырех разных атомов урана в модулированных теллуридах равно 1.815(4) Å и в пределах о совпадает с  $R_{sd}$  (1.812(5) Å) шести рассмотренных выше атомов U(V).

Вывод о существовании в теллуридах атомов U(V) подтверждается также однотипным видом зависимости  $R_{sd}$  атомов урана в комплексах UX<sub>n</sub> (X = S [14], Se [15] или Te) от степени окисления металла (рис. 4). При учете данных для U(V) линия регрессии для теллуридов проходит практически параллельно аналогичным линиям для сульфидов или селенидов. Отметим, что при переходах U(IV)  $\rightarrow$  U(V) в сульфидах, селенидах и теллуридах величина  $R_{sd}$  атомов урана уменьшается в среднем на 0.039(3) Å.

С позиций СМСК, существование атомов U(V) в теллуридах с Z-цепями не вызывает со-

мнений. Однако возникает вопрос, как согласовать формальное распределение зарядов в таких теллуридах с их составом. В связи с этим рассмотрим атом U(V) как  $U^{5+}\bar{e}^*$ , где символом  $\bar{e}^*$  обозначен электрон, обусловивший переход урана в пятивалентное состояние. Какова судьба заряда, который отвечает этому электрону? На наш взгляд, возможны два варианта ответа.

С учетом рассмотренной выше ситуации с линейными цепями, вероятнее всего, что заряд  $\bar{e}^*$ статистически распределен между атомами теллура Z-цепей. В качестве примера рассмотрим BaUTe<sub>6</sub>, формулу которого можно записать в виде: Ba<sup>2+</sup>U<sup>5+</sup>( $\bar{e}^*$ )(Te<sup>-</sup>)<sub>6</sub> = Ba<sup>2+</sup>U<sup>5+</sup>(Te<sup>2-</sup>)(Te<sup>-</sup>)<sub>5</sub> = = Ba<sup>2+</sup>U<sup>5+</sup>(Te<sub>6</sub>)<sup>7-</sup> = Ba<sup>2+</sup>U<sup>5+</sup>(Te<sup>1.167-</sup>)<sub>6</sub>. Согласно второй формуле, из-за процесса Te<sup>-</sup> +  $\bar{e}^* \leftrightarrow Te^{2-}$ , в любое мгновение заряд  $\bar{e}^*$  может быть локализован на одном из ионов Te<sup>-</sup>, который временно превращается в анион Te<sup>2-</sup>. Благодаря быстрому электронному обмену, роль аниона Te<sup>2-</sup> равновероятно играет любой из ионов Te<sup>-</sup>, что, по-видимому, можно отразить одной из двух последних формул.

Не исключено также, что заряды ё\* участвуют в образовании относительно слабых взаимодействий с d(U/U) = 4.1(1) Å между атомами урана в указанных выше 1D-цепях -U-U-U-. Хотя в полиэдрах ВД атомов U в структурах теллуридов граням U/U отвечают  $\Omega(U/U)$  в области 1.3-0.4% от 4π ср., в подрешетках из одних атомов урана тем же взаимодействиям с d(U/U) = 4.1(1) Å соответствуют самые большие телесные углы в области 31–24%, тогда как контактам с d(U/U) > 6.2 Å отвечают  $\Omega(U/U) < 12\%$ . Возможно, что оба предполагаемых механизма распределения заряда ё\* (по связям Te-Te и взаимодействиям U/U) реализуются и совместно. Можно надеяться, что со временем ответ на вопрос о роли заряда ē\* в теллуридах U(V) удастся получить на основании результатов квантово-химических расчетов в рамках одного из приближений (судя по недавнему обзору их уже около 20 [51]) теории функционала плотности (DFT).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают важное преимущество кристаллохимического анализа с помощью полиэдров ВД — возможность с единых позиций количественно характеризовать как химические связи, так и невалентные взаимодействия, причем как внутри-, так и межмолекулярные. Совокупность целого ряда новых дескрипторов ( $R_{sd}$ ,  $D_A$ ,  $G_3$ ,  $\Omega$ , РГ), которые обладают четким физическим смыслом и не имеют аналогов в классической кристаллохимии, позволяет с новых позиций рассмотреть ряд проблем химии и стереохимии актинидов. В частности, именно с помощью параметров полиэдров ВД удалось доказать существование атомов U(VI) в структурно охарактеризованных сульфидах [14] и U(V) – теллуридах. На наш взгляд, можно ожидать, что в перспективе с позиций СМСК удастся получить ответы и на некоторые другие актуальные вопросы кристаллохимии и супрамолекулярной химии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00048а).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gaunt A.J., Reilly S.D., Enriquez A.E. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 1. P. 29. https://doi.org/10.1021/ic701618a
- Jones M.B., Gaunt A.J., Gordon J.C. et al. // Chem. Sci. 2013. V. 4. № 3. P. 1189. https://doi.org/10.1039/C2SC21806B
- 3. *Behrle A.C., Kerridge A., Walensky J.R.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 24. P. 11625. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01342
- 4. Gaunt A.J., Scott B.L., Neu M.P. // Angew. Chem., Int.Ed. 2006. V. 45. № 10. P. 1638. https://doi.org/10.1002/anie.200503372
- 5. *Prakash J., Mesbah A., Beard J. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 7. P. 3688. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00338
- Prakash J., Lebegue S., Malliakas C.D., Ibers J.A. // Ibid. 2014. V. 53. № 23. P. 12610. https://doi.org/10.1021/ic502246p
- Aakeroy C.B., Bryce D.L., Desiraju G.R. et al. // Pure Appl. Chem. 2019. V. 91. № 11. P. 1889. https://doi.org/10.1515/pac-2018-0713
- Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. М.: Мир, 1987–1988.
- 9. *Bondi A*. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441. https://doi.org/10.1021/j100785a001
- Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Applied Solid State Chem. 2018. V. 2 (3). P. 2. https://doi.org/10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16
- Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // Radiochemistry. 2018. V. 60. № 1. P. 1.
  - https://doi.org/10.1134/S1066362218010010
- Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Ibid. 2018. V. 60. № 3. P. 193. https://doi.org/10.1134/S1066362218030013
- Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // Ibid. 2018. V. 60. № 4. P. 335. https://doi.org/10.1134/S106636221804001X
- Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B // Ibid. 2020. V. 62. № 6. P. 689. https://doi.org/10.1134/S1066362220060016

- 15. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Ibid. 2020. V. 62. № 4. P. 454. https://doi.org/10.1134/S1066362220040025
- 16. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin-Institut fur Anoranische Chemie & FIC Karlsruhe, 2019.
- 17. Cambridge Structural Database System. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2019.
- Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
- Serezhkin V.N. // Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds / Eds. Krivovichev S.V., Burns P.C., Tananaev I.G. Amsterdam: Elsevier, 2007. P. 31– 65.
- Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V. // Acta Cryst. 2012. V. B68. P. 305. https://doi.org/10.1107/S0108768112014711
- Gerward L., Olsen J.S., Steenstrup S. et al. // J. Applied Crystallog. 1990. V. 23. № 6. P. 515. https://doi.org/10.1107/S0021889890008111
- Serezhkin V.N., Albakajaji M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12, P. 1879. https://doi.org/10.1134/S0036023620120153
- Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // Ibid. 2019. V. 64. № 8. P. 984. https://doi.org/10.1134/S0036023619080126
- 24. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 2. P. 288. https://doi.org/10.1134/S003602441902050
- McTaggart F.K. // Austral. J. Chem. 1958. V. 11. № 4. P. 471. https://doi.org/10.1071/CH9580471
- 26. *Dabos-Seignon S., Benedict U., Heathman S. et al.* // J. Less-Common Metals. 1990. V. 160. № 1. P. 35. https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90106-T
- Damien D., de Novion C.H., Thevenin T. // Crystal Chemistry of An Chalcogenides and Pnictides, in A. J. Freeman and C. Keller (eds.), Handbook on fhe Physics and Chemistry of the Acfinides, Elsevier, Amsterdam, 1986. P. 39–95.
- Burlet P., Fournier J., Pleska E. et al. // J. Physique Colloques. 1988. V. 49. № C 8. P. 469. https://doi.org/10.1051/jphyscol:19888214
- 29. Oppeneer P.M., Kraft T., Brucs M.S. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 19. P. 12825. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.12825
- Pataiya J., Aynyas M., Makode C. et al. // AIP Conference Proceedings. 2015. 1665, 030001. https://doi.org/10.1063/1.4917576
- Prakash J., Tarasenko M.S., Mesbah A. et al. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 21. P. 11626. https://doi.org/10.1021/ic501795w
- Noël H. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 109. № 3. P. 205. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81771-5

- Noël H. // Materials Research Bulletin. 1984. V. 19. № 9. P. 1171. https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90067-9
- 34. Cody J.A., Ibers J.A. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 12. P. 3165. https://doi.org/10.1021/ic00116a006
- 35. *Pearson W.B.* The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys. Wiley Interscience, 1972.
- Sheldrick W.S. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 15. P. 2401. https://doi.org/10.1002/zaac.201200241
- 37. Prakash J., Ibers J.A. // Ibid. 2014. V. 640. № 10. P. 1943. https://doi.org/10.1002/zaac.201400224
- 38. *Stoewe K.* // Ibid. 1996. V. 622. № 8. P. 1419. https://doi.org/10.1002/zaac.19966220824
- 39. Breeze E.W., Brett N.H., White J. // J. Nucl. Mater. 1971. V. 39. № 2. P.157. https://doi.org/10.1016/0022-3115(71)90020-1
- 40. *Stoewe K.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1996. V. 622. № 8. P. 1423. https://doi.org/10.1002/zaac.19966220825
- 41. *Stoewe K.* // J. Solid State Chem. 1996. V. 127. № 2. P. 202. https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0376
- 42. *Ward M.D., Mesbah A., Lee M. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 15. P. 7909. dx.doi.org/ https://doi.org/10.1021/ic500599d
- 43. Kim J.-Y., Gray D.L., Ibers J.A. // Acta Cryst. 2006.
   V. E62. № 5. P. i124. https://doi.org/10.1107/S1600536806013584
- 44. Damien D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 2.
   P. 307. https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80013-8
- 45. Tougait O., Potel M., Padiou J., Noel H. // J. Alloys Compd. 1997. V. 262–263. P. 320. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00394-0
- 46. Malliakas C., Billinge S.J.L., Kim H.J., Kanatzidis M.G. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 18. P. 6510. https://doi.org/10.1021/ja0505292
- 47. *Malliakas C.D., Iavarone M., Fedor J., Kanatzidis M.G.* // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 11. P. 3310. https://doi.org/10.1021/ja7111405
- 48. Tremel W., Hoffmann R. // Ibid. 1987. V. 109. № 1. P. 124. https://doi.org/10.1021/ja00235a021
- 49. Noël H., Levet J.C. // J. Solid State Chem. 1989. V. 79. № 1. P. 28. https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90246-6
- 50. Choi K.-S., Kanatzidis M.G. // J. Solid State Chem. 2001. V. 161. № 1. P. 17. https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9261
- Verma P., Truhlar D.G. // Trends in Chemistry. 2020.
   V. 2. № 4. P. 302https://doi.org/ https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.02.005

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

1570

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726:66.081

# ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ СОЛИ И АМИНОКИСЛОТЫ ПРИ ИХ СОРБЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

© 2021 г. А. Ю. Харина<sup>*a*</sup>, Т. В. Елисеева<sup>*a*,\*</sup>, В. Ф. Селеменев<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия \*e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.02.2021 г. После доработки 25.02.2021 г. Принята к публикации 01.03.2021 г.

Исследованы особенности сорбции алифатической и ароматических аминокислот с различными боковыми радикалами гетерогенными ионообменными мембранами из индивидуальных растворов и растворов, содержащих также минеральную соль. Выявлено, что емкость катионообменной мембраны по аминокислоте при сорбции из смешанного раствора меньше, чем из индивидуального раствора. При большем радиусе гидратированного катиона соли, которая содержится в смешанном растворе, наблюдается более высокая емкость мембраны по аминокислоте. Установлены изменения гидратации мембран, сорбировавших аминокислоты. Большее содержание прочно связанной воды в фазе мембраны в аминокислотной форме обнаружено при сорбции наиболее гидратированной в растворе аминокислоты. При увеличении степени гидрофобности бокового радикала сорбируемой аминокислоты установлено снижение влагосодержания мембраны и гидрофильности ее поверхности в соответствующей форме.

*Ключевые слова:* аминокислота, ионообменная мембрана, сорбция, влагосодержание, гидрофобность, взаимное влияние

DOI: 10.31857/S0044453721100125

Аминокислоты — вещества особой важности для человека, применяемые как пищевые добавки, приправы и ароматизаторы, как подкормка животным для усиления роста, как лекарственные препараты для медицинских целей. Вследствие большой ценности таких продуктов потребность в аминокислотах продолжает расти. В настоящее время большая их часть производится ферментацией с микроорганизмами, выделение же аминокислот из ферментационных бульонов часто осложнено и проводится недостаточно эффективно, а иногда и экологически не обосновано.

Перспективные технологии для очистки аминокислот — электродиализ и диализ с ионообменными мембранами. Применению данных методов посвящен ряд работ, в частности [1–10], большинство из них — прикладные исследования, в то время как необходимы модели транспорта аминокислот через ионообменные мембраны для оптимизации процессов выделения и разделения. При этом в литературе нет достаточных количественных данных для создания и верификации таких моделей, практически нет работ по сорбционному равновесию в растворах аминокислот с ионообменными мембранами, особенно в многокомпонентных системах. Вероятно, это обусловлено сложным поведением при сорбции и массопереносе ионизированных форм органических амфолитов в растворе и мембране, а также ограниченным применением мембранной технологии в промышленных процессах разделения аминокислот. С другой стороны, ионообменные смолы более широко используются для извлечения аминокислот, и систематические исследования проводились рядом зарубежных и российских ученых [11-19]. Однако и в этой области сведения о влиянии различных минеральных ионов на сорбционные процессы с участием аминокислот малочисленны и противоречивы. В литературе не представлены данные о влиянии аминокислот, отличающихся строением бокового радикала, на емкость мембран по минеральным компонентам.

Цель данной работы — установление закономерностей сорбции нейтральных аминокислот с различными боковыми радикалами и минеральных ионов гетерогенными ионообменными мембранами из индивидуальных растворов и из растворов смесей неорганических солей с аминокислотами. В задачи работы входила оценка изменений влагосодержания, структуры, гидратации и гидро-

Аминокислота	Структурная формула	p <i>I</i>	p <i>K</i> <sub>1</sub>	p <i>K</i> <sub>2</sub>	<i>l</i> , нм	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>
Ala	H <sub>3</sub> C OH NH <sub>2</sub>	6.01	2.34	9.69	0.28	0.0051
Phe	O NH <sub>2</sub> OH	5.91	2.58	9.24	0.69	0.1366
Trp	O HN NH <sub>2</sub> OH	5.88	2.38	9.39	0.89	0.1755

Таблица 1. Физико-химические свойства аминокислот [20, 21]; / и V – длина и объем бокового радикала

фильности поверхности гетерогенных мембран МК-40, МА-41 и МА-40 при сорбции аминокислот из индивидуальных растворов аминокислоты и растворов аминокислота—минеральная соль. Решение таких задач представляется актуальным и практически значимым, так как изучение сорбции аминокислот мембранами в зависимости от состава исходного раствора необходимо при разработке методов выделения и деминерализации данных веществ электродиализом и диализом, а также дает возможность уточнить представления о поведении и свойствах ионообменных мембран в растворах, содержащих аминокислоты.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали α-аминокислоты с различными боковыми радикалами, такими как метильный в аланине (Ala), фенилметильный в фенилаланине (Phe) и индолилметильный в триптофане (Trp). Основные физико-химические свойства исследуемых аминокислот представлены в табл. 1.

Для количественного определения фенилаланина и триптофана применяли метод УФ-спектроскопии [22]. Концентрацию α-аланина устанавливали фотометрически [23]. Определение ионов щелочных металлов (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) осуществляли методом эмиссионной фотометрии пламени [24]. Применяемая в работе методика фотометрического определения ионов аммония в пробе основана на их способности образовывать окрашенные в красно-коричневый цвет комплексы с реактивом Несслера [25].

В исследовании использовали гетерогенные сильнокислотные сульфокатионообменные мембраны марки МК-40 и сильноосновные анионообменные мембраны МА-41 с функциональными группами четвертичного аммониевого основания. Для сравнения свойств мембран различной основности также рассмотрены гетерогенные анионообменные мембраны МА-40, функциональными группами которых были вторичные, третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые основания (20%). Мембраны произведены ОАО "Щекино-Азот".

Определение равновесной емкости мембран выполняли статическим методом. Концентрация исследуемых аминокислот и минеральных солей в растворах, из которых производилась сорбция, составляла 0.02 и 0.01 М соответственно. Значения показателя кислотности среды исходных растворов были близки к изоэлектрической точке аминокислоты.

Расчет емкости ионообменной мембраны (*Q*) проводили по формуле:

$$Q = \frac{V(C_0 - C_{\text{равн}})}{m},\tag{1}$$

где  $C_0$  – исходная концентрация раствора, ммоль дм<sup>-3</sup>;  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация, ммоль дм<sup>-3</sup>; m – масса сухой мембраны, г; V – объем раствора, дм<sup>3</sup>.

Влагосодержание ионообменных мембран (W, %) определяли высушиванием при температуре 50°С до постоянной массы и рассчитывали как отношение разности масс мембраны до и после высушивания к массе влажной мембраны.

Статические контактные углы смачивания поверхности ионообменных мембран после работы с растворами, содержащими аминокислоты, отличающиеся строением бокового радикала, а также минеральную соль (хлорид натрия), измеряли по методике [26].

Методом ИК-спектроскопии исследовали структурные изменения катионообменных мембран при сорбции аминокислот в сравнении с Н<sup>+</sup>-формой. Предварительно образцы мембран высушивали при 50°С, измельчали и прессовали с КВг в таблетки в соотношении 1 к 100. Спектры



Рис. 1. Равновесная емкость ионообменных мембран МК-40, МА-40 и МА-41 по аминокислоте при сорбции из индивидуальных растворов аланина и фенилаланина.

записывали на ИК-фурье-спектрометре Vertex 70, Bruker Optik GmbH (Германия).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью установления влияния природы бокового радикала сорбата на его поглошение катионообменной и анионообменными мембранами проведен сравнительный анализ сорбционных характеристик для алифатической (аланин) и ароматической (фенилаланин) аминокислот. На диаграмме рис. 1 представлены равновесные емкости исследуемых мембран в исходных Н<sup>+</sup>- и ОН<sup>-</sup>-формах по нейтральным аминокислотам при сорбции из индивидуальных растворов с концентрацией 0.02 М. Установлено, что гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 имеет значительно более высокую емкость как по аланину, так и по фенилаланину по сравнению с анионообменными мембранами, что коррелирует с данными [27-29]. Тот факт, что емкости анионообменных мембран по аминокислотам, особенно МА-40 с группами разной основности, являются аномально низкими, не находит удовлетворительного объяснения в литературе. В фазе анионообменных мембран в ОН--форме также происходит перезарядка биполярных ионов аминокислот в анионы, как и в фазе катионообменных мембран в Н<sup>+</sup>-форме осуществляется перезарядка биполярных ионов в катионы.

Высокая доля ионообменника и малое средневзвешенное значение протяженности непроводящих участков на поверхности мембраны МК-40 [30] могут обусловливать увеличение количества сорбируемой аминокислоты в сравнении с анионообменными мембранами.



**Рис. 2.** Равновесная емкость мембраны МК-40 по аминокислоте при сорбции из раствора аминокислота–NaCl.

Функциональные группы в мембранах МА-41 и МК-40 привиты к полимерной стирол-дивинилбензольной матрице, с которой возможны *π*π-взаимодействия в случае сорбции ароматических аминокислот, что приводит в данном случае к увеличению количества сорбируемой аминокислоты по необменному механизму в сравнении с мембраной поликонденсационного типа – МА-40. Кроме того, шероховатость и особенности строения поверхности мембраны могут быть причинами минимальной емкости среди рассматриваемых мембран для мембраны МА-40 и максимальной для мембраны МК-40. Наблюдается корреляция роста шероховатости поверхности мембраны и уменьшения емкости мембраны по аминокислоте. Согласно данным [31, 32], шероховатость поверхности увеличивается в ряду:

$$MK-40 < MA-41 < MA-40$$
.

При этом доля ионообменника на поверхности рассматриваемых мембран изменяется в обратном порядке [30].

Часть функциональных групп мембраны МА-40 в большей степени экранирована инертным наполнителем и недоступна для сорбции достаточно крупных по размеру аминокислот. Наибольшее значение емкости по аминокислотам мембраны МК-40 может быть связано с максимальной неэкранированной от используемого сорбата полиэтиленом долей функциональных групп.

Необходимо отметить, что полная емкость рассматриваемых ионообменных мембран больше по аланину, чем по фенилаланину, что обусловлено влиянием размерного фактора. Объем бокового радикала аминокислот, поглощаемых ионообменной мембраной, — также один из значимых параметров, определяющих величину емкости мембраны по аминокислоте при сорбции



**Рис. 3.** Равновесная емкость мембраны МК-40 по катиону натрия при сорбции из раствора NaCl и из раствора аминокислота – NaCl.

из смешанного раствора, содержащего минеральную соль (рис. 2).

Наибольший объем бокового радикала триптофана обусловливает наименьшую емкость мембраны по этой гетероциклической аминокислоте.

Ввиду минимального объема бокового радикала аланина среди рассматриваемых аминокислот емкость по данной аминокислоте оказывается максимальной в рассматриваемом ряду.

Данные по емкости мембраны МК-40 в форме триптофана были получены также в работах [33, 34], их сравнительный анализ приведен в [35]. Определенные в настоящей работе величины емкости согласуются с данными [35], сорбируемость аминокислоты снижается с увеличением объема бокового радикала.

Сравнительный анализ значений равновесной емкости мембраны МК-40 по катиону минеральной соли при сорбции ионов натрия из индивидуального раствора соли и раствора, содержащего

аминокислоту (рис. 3), показал уменьшение количества поглощаемых мембраной катионов натрия в присутствии органического амфолита. При этом с увеличением размера бокового радикала аминокислоты установлено уменьшение емкости мембраны по ионам Na<sup>+</sup>.

Данные по определению количества сорбированной мембраной МК-40 аминокислоты из смешанного раствора фенилаланина и одной из минеральных солей (NaCl, KCl, LiCl или NH<sub>4</sub>Cl) представлены на рис. 4.

Полная емкость мембраны MK-40 по аминокислоте максимальна при ее сорбции из раствора, содержащего катионы Li<sup>+</sup>, радиус которых в гидратированном состоянии максимален среди рассмотренных катионов соли [36]. Наименьшее значение полной емкости мембраны по аминокислоте наблюдается в присутствии NH<sub>4</sub>Cl. Емкость мембраны по фенилаланину при совместном поглощении с ионами натрия больше, чем с ионами калия. При большем радиусе гидратированного катиона соли, которая содержится в смешанном растворе, наблюдается большая емкость мембраны по аминокислоте.

Емкость мембраны МК-40 по фенилаланину при сорбции из смешанного раствора, содержащего минеральную соль, меньше, чем при сорбции из индивидуального раствора. Это вызвано тем, что катионы минеральной соли занимают часть емкости катионообменной мембраны.

Адсорбция на поверхности, а также поглощение объемом мембранной фазы органических компонентов рабочих растворов — одно из нежелательных явлений при обессоливании растворов аминокислот электромембранными методами. Оно может быть вызвано гидрофобными, электростатическими или химическими взаимодействиями аминокислоты с мембраной. При этом



**Рис. 4.** Полная емкость мембраны МК-40 по Phe при сорбции аминокислоты и катионов минеральной соли из смешанного раствора.



**Рис. 5.** ИК-спектры мембраны МК-40 в различных формах (H<sup>+</sup>, Trp, Phe, Ala).

2021

происходит изменение влагосодержания и гидрофильности поверхности мембран.

После сорбции мембраной аминокислоты для нее характерна меньшая величина влагосодержания в сравнении с мембраной, противоионами которой служат ионы минеральной соли. Кроме того, при увеличении степени гидрофобности аминокислоты, определяемой по изменению энергии Гельмгольца (кал моль<sup>-1</sup>) перехода из водной фазы в органическую согласно ряду: Тгр (3400) > Phe (2500) > Ala (500) [37], выявляется снижение влагосодержания (W, %) мембраны МК-40 в соответствующей аминокислотной форме. Полученные нами значения Wизменяются в ряду:

#### Ala(39.1) > Phe(27.9) > Trp(14.8).

Влагосодержание мембран в смешанной форме больше, чем в аминокислотной форме, что свидетельствует об увеличении содержания воды в ионообменном материале за счет сорбированных гидратированных ионов минеральной соли. Значения влагосодержания (*W*, %) мембран MK-40 в рассматриваемых формах изменяются в ряду:

Различия в гидратации катионов минеральной соли отражаются на влагосодержании мембраны МК-40 после сорбции из смешанных растворов Рhe и хлоридов щелочных металлов, а также хлорида аммония. При большей величине энергии гидратации катиона соли наблюдается большее влагосодержание (W, %) мембраны:

Выявлено уменьшение степени гидрофильности поверхности катионообменной и анионообменной мембран при сорбции аминокислоты и минеральной соли из смешанного раствора по сравнению с мембраной, противоионами которой являются ионы минеральной соли. Для этого были измерены статические контактные углы смачивания поверхности мембран MA-41 и MK-40 после работы с растворами, содержащими хлорид натрия, а также аминокислоты, отличающиеся строением бокового радикала (табл. 2).

**Таблица 2.** Контактный угол смачивания ( $\Theta$ ) для мембран МА-41 и МК-40 в различных формах

Мем-	$\Theta \pm 3^{\circ}$							
брана	Trp + NaCl	Phe + NaCl	Ala + NaCl	NaCl				
MA-41	89	88	86	74				
MK-40	91	85	76	71				

При поглощении аминокислоты мембраной уменьшается ее влагосодержание, увеличивается гидрофобность поверхности в сравнении с ионообменным материалом, сорбировавшим ионы минеральной соли. Влагосодержание мембраны в смешанной форме существенно зависит от гидратации ионов минеральной соли.

Структурные изменения мембран, происходящие при сорбции аминокислот, исследованы с использованием метода ИК-спектроскопии. Полученные ИК-спектры ионообменных материалов расшифровывались для идентификации колебаниям функциональных структуры по групп, детектируемым по полосам поглощения излучения при определенных частотах, с использованием данных [38]. При этом по оси ординат на представленных ИК-спектрах (рис. 5) отложены значения отношения интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям различных функциональных групп, к интенсивности максимума поглощения дизамещенного бензольного кольца (719 см<sup>-1</sup>).

В ИК-спектре поглощения излучения катионообменной мембраной МК-40 в аминокислотных формах в сравнении с Н<sup>+</sup>-формой появляются дополнительные максимумы, свидетельствующие о наличии в фазе мембраны сорбированной аминокислоты. В ИК-спектре для мембраны МК-40 в аминокислотной форме в сравнении с Н<sup>+</sup>-формой обнаруживается полоса в области 1741-1737 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям С=О в группах СООН аминокислот, поглощенных мембраной. Колебания аминогрупп сорбированных катионов аминокислот проявляются в области 3070-3033 см<sup>-1</sup> (валентные колебания), 1529–1500 см<sup>-1</sup> (симметричные деформационные колебания), 923-910 см<sup>-1</sup> (маятниковые колебания  $NH_3^+$ ), 536-534 см<sup>-1</sup> (крутильные  $NH_3^+$ ).

С использованием метода ИК-спектроскопии также осуществлена оценка количества прочно связанной воды в фазе ионообменной мембраны. сохраняющейся после высушивания образцов при 50°С, в различных ионных формах. Сорбция фенилаланина, аланина и триптофана мембраной МК-40 сопровождается появлением в спектре дополнительных полос в области 3700- $2400 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектром в H<sup>+</sup>-форме. Это вызвано тем, что функциональные группы аминокислоты при гидратации образуют ассоциаты с водой различной степени прочности, а именно, ассоциаты аминогрупп с водой (колебания в области 3380-3400 см<sup>-1</sup>), а также колебания СОО--групп, ассоциированных с молекулами воды, в области 3126-3090 см<sup>-1</sup> и при 2600-2460 см<sup>-1</sup>.

По содержанию ассоциатов вода—вода (полосы поглощения в области 3420-3400 см<sup>-1</sup>) исследованные формы мембраны MK-40 располагаются в ряд: H < Ala < Phe < Trp.

Необходимо отметить, что исследуемые мембраны в аминокислотных формах содержат больше прочно связанной воды, количество которой увеличивается при сорбции более гидратированной аминокислоты. Это связано с наличием воды, ассоциированной с функциональными группами аминокислоты.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности сорбции алифатической и ароматических аминокислот гетерогенными ионообменными мембранами МА-41, МА-40 и МК-40 из индивидуальных и смешанных водных растворов с минеральными солями, которые обусловлены структурными особенностями, состоянием поверхности мембраны, а также объемом и гидрофобностью бокового радикала аминокислоты, гидратацией ионов минеральной соли. Установлено взаимное влияние компонентов смешанного раствора в ходе их поглощения мембраной, приводящее к снижению парциальных емкостей. При этом аминокислоты в изученном диапазоне концентраций значительно уменьшают емкость мембраны по минеральному иону. Выявленные изменения физико-химических характеристик ионообменных мембран при сорбции компонентов из водного раствора аминокислота – минеральная соль могут быть использованы для описания механизма массопереноса в изучаемой системе и регулирования процесса деминерализации этих важных органических амфолитов мембранными методами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Ельникова Л.Ф. и др. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 1. С. 140.
- 2. Шапошник В.А., Селеменев В.Ф., Полянская-Хельдт *Н.Н.* // Там же. 1990. № 1. С. 206.
- 3. *Resbert S., Pourselly G., Sandeaux R. et al.* // Desalination. 1998. V. 120. № 3. P. 235.
- 4. Васильева В.И., Заболоцкий В.И., Шапошник В.А. и др. Способ разделения фенилаланина и хлорида натрия стационарным диализом: Патент РФ. № 2457894 // 2012. Бюл. № 22.
- Kozmay A., Goleva E., Vasil'eva V.I. et al. // Membranes. 2019. V. 9. P. 171. https://doi.org/10.3390/membranes9120171

- Агаджанян А.Е., Сарибекян Ж.Н., Оганесян Г.Ж. и др. // Хим. журн. Армении. 2019. Т. 71. № 1–2. С. 233.
- Uenoa K., Doi T., Nanzai B. et al. // J. Membr. Sci. 2017. V. 537. P. 344. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.013
- Shi L., Xie S., Hu Z. et al. // Ibid. 2019. V. 573. P. 560. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.037
- Sun L., Chen Q., Lu H. et al. // Food Research Int. 2020. V. 137. P. 109343.
- https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109343 10. Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology / Ed. by Ch. M. Galanakis, Acad
- brane Technology / Ed. by Ch. M. Galanakis. Acad. Press: Elsevier, 2019. P. 349–381.
- Lee K., Hong J. // Reactive & Functional Polymers. 1995. V. 28. P. 75.
- 12. *Хохлова О.Н., Распопина Н.Г.* // Сорбц. и хроматограф. проц. 2000. № 3. С. 95.
- 13. *Spanik I., Horvathova G., Janacova A. et al.* // J. Chromatography A. 2007. V. 1150. № 1–2. P. 145.
- Агупова М.В., Бобрешова О.В., Бобринская Г.А. и др. // Сорбц. и хроматограф. проц. 2008. Т. 8. № 6. С. 931.
- Oshima T., Saisho R., Ohe K. et al. // Reactive & Functional Polymers. 2009. V. 69. P. 105. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.11.007
- Moreira M.J., Ferreira L.M.G.A. // Chem. Engineering Sci. 2005. V. 60. P. 5022. https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.039
- 17. Silva C.S., Cuel M.F., Barreto V.O. // New Biotechnology. 2012. V. 29. № 3. P. 428. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2011.05.012
- Moreira M.J., Ferreira L.M.G.A. // Biochemical Engineering J. 2012. V. 67. P. 241. https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.06.010
- Xiong N., Yu R., Chen T. et al. // J. Chromatography B. 2019. V. 1110–1111. P. 108. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.02.016
- 20. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. 82 с.
- 21. Филлипович Ю.Б. Основы биохимии. М.: Агар, 1999. 512 с.
- 22. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Елисеева Т.В. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 2004. 54 с.

- Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф. и др. // Хим.фармац. журн. 1988. Т. 2. № 6. С. 30.
- Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2003. 463 с.
- ГОСТ 4192-82: Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ. М.: Изд-во Стандартинформ, 1982. 7 с.
- 26. *Starov V.M., Zhdanov S.A., Kosvintsev S.R. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 104. P. 123.
- 27. *Буховец А.Е.* Массоперенос тирозина и фенилаланина в электромембранных системах: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежск. ун-т, 2011. 151 с.
- 28. Овчаренко Е.О. Диффузия нейтральных аминокислот в катионообменной мембране: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежск. ун-т, 2001. 154 с.
- 29. *Голева Е.А.* Доннановский диализ водно-солевых растворов фенилаланина на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежск. ун-т, 2017. 172 с.
- 30. Акберова Э.М. Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежск. ун-т, 2015. 208 с.
- Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А. и др. // Сорбц. и хроматограф. проц. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 260.
- 32. Шишкина С.В., Желонкина Е.А., Ананченко Б.А. // Adv. Sci. 2017. № 2. 9 с.
- Прохоренко В.Н., Котов В.В., Стручалина Т.И. и др. // Изв. АН. Кирг. ССР. хим.-технол. и биол. науки. 1990. № 3. С. 35.
- Жиленкова О.Н., Шамина О.А., Овчаренко Е.О. и др. // Химия. Теория и технология. 1999. Вып. 2. С. 97.
- 35. *Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. и др. //* Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1948.
- Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
- Nozaki Y, Tanford C. // J. Biol. Chem. 1971. V. 246. № 7. P. 2211.
- Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 1989. 208 с.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.081.6

# ТРАНСФОРМАЦИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В КОМПОЗИЦИОННЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ И ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАНАХ

© 2021 г. С. И. Лазарев<sup>а,\*</sup>, Ю. М. Головин<sup>а</sup>, Д. А. Родионов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

\*e-mail: sergey.lazarev. 1962@mail.ru Поступила в редакцию 02.02.2021 г. После доработки 16.02.2021 г. Принята к публикации 17.02.2021 г.

Приведены результаты исследования активного и дренажного слоев композитных ультрафильтрационных полисульфоновых и полиэфирсульфоновых мембран методами термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калометрии (ДСК) и рентгеноструктурного анализа для воздушносухого состояния и после воздействия трансмембранного давления и диффузия пермеата. Отмечено, что на кривых ТГ и ДСК образцов мембран, наблюдаются термические эффекты полимерных слоев в композиционной мембране. В интервале температур от 32 до 240°C проявляются термические свойства лавсана (ПЭТФ), а от 240 до 450°С свойства полисульфонов. Деконволюция эндотермических пиков показала, что пик при  $T_{\rm c} = 64.1^{\circ}{\rm C}$  соотносится с температурой расстеклования, а пик при  $T_{nn} = 188.4^{\circ}\text{C} - \text{с}$  плавлением кристаллитов ПЭТФ в соответствии с эмпирическим "правилом двух третей":  $T_c \approx 2/3T_{пл}$ . От  $T = 450^{\circ}$ С начинается деградация макромолекул как ПЭТФ, так и полисульфонов. Показано что трансмембранное давление и диффузия воды изменяют химический состав лавсана ~50% от его массы в результате гидролиза. Рентгеновское сканирование при  $2\theta \approx$  $\approx 17.5^\circ$  активного слоя мембран свидетельствует об аморфной структуре полисульфонов. Смещение угла дифракции в сторону больших углов 20 ≈ 19.24° для ПС указывает на увеличение плотности упаковки макромолекул в аморфных образованиях рабочего образца. Сделан вывод, что для полиэфирсульфона при 20 ≈ 17.34° плотность упаковки уменьшается.

*Ключевые слова*: трансформация, надмолекулярная структура, поверхностные слои мембраны, деструкция, диффузия пермеата, аморфная фаза

DOI: 10.31857/S0044453721100150

Исследования влияния трансмембранного давления и диффузии пермеата на трансформацию надмолекулярной структуры поверхностных слоев ультрафильтрационных мембран в процессе их эксплуатации в настоящее время являются актуальной задачей. Авторы работы [1] исследовали половолоконные мембраны производства Doy Chemical, с помощью метода рентгенофлуоресцентной спектрометрии исследовались состояния отработанных ультрафильтрационных мембран, работавших в производственных условиях более трех лет. На основе полученных спектров образцов обосновано предположение о необратимости загрязнений мембран железобактериями. В работе [2] были получены серии новых мембран, для исследования термического поведения мембран применялся метод ДСК. Результаты показали высокую термическую стабильность, а также единственную температуру стеклования

всех приготовленных мембран. Результаты рентгеноструктурного анализа показал усиленную аморфную природу изготовленных мембран. Авторами [3] предложен экспресс-метод синтеза поверхностно-модифицированных мембранных композитов, обеспечивающий получение неоднородных материалов, проявляющих эффекты блокировки транспорта ионов и молекул растворителя. Исследования ДСК, ТГА, показало, что полианилин находится в форме эмеральдина, а на границе ароматических цепей полианилина и сульфогрупп исходной мембраны вода находится в структурированном состоянии за счет образования интерполимерных комплексов. В работе [4] авторы провели сравнительные исследования физико-химических параметров и транспортных свойств полимеров гетероароматической структуры: полибензоксазинонимида (ПБОИ) и его гидролитически стабильного форполимера

N⁰	Показатель	Ультрафильтрационная полисульфоновая мембрана	Ультрафильтрационная полиэфирсульфоновая мембрана	
1	Внешний вид	Полимерные полупрозрачные или белого цвета пленки на основе политетрафторэтилена, материал трубки: стекло-угле- или органопластик		
2	Толщина подложки пленки, мкм	3-5% от толщины мембраны		
3	Толщина активного слоя пленки, мкм	180.0–210		
4	Приблизительная молекулярная масса задерживаемых веществ, кД	30	20	

Таблица 1. Качественные показатели исследуемых пленок

(ПИимидсодержащей полиамидокислоты ПАК). Преобразование ПИ-ПАК в ПБОИ увеличивает температуру стеклования и плотность полимера, что приводит к уменьшению доли свободного объема. Исследования, приведенные в работе [5], посвящены намыву полимерных гибридных мембран на основе полфинилоксида с включением в матрицу звездообразного модификатора. Результаты исследований показали, что включение звездообразного полистирола в мат-(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) рицу Поли улучшает эффективность разделения выбранных пар газов, повышая селективность по сравнению с не модифицированной мембраной. Авторами работы [6] проведена оценка состояния воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранах различной химической природы. На основании результатов термогравиметрического анализа сделан расчет кинетических параметров процессов дегидратации и десольватации мембран. Сделан вывод о влиянии матрицы мембран на состояние воды и спиртов в них. В исследованиях, представленных в работе [7] исследована гидратация гетерогенных катионообменных мембран Fumasep FTCM и анионообменных мембран Fumasep FTAM в водородной и гидроксильной формах. Методом термогравиметрии установлено, что сорбция тирозина и применение мембран в электродиализе вызывают уменьшение гидратации мембраны и, следовательно, оказывают существенное влияние на массоперенос аминокислоты. Авторами [8] были разработаны гибридные мембраны на основе поливинилового спирта, модифицированного металлорганическим каркасным полимером UiO-66(NH2)-ЭДТА. Изменение в полимерной матрице было исследовано с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа в пределах от 40 до 600°С. Авторами установлено, что введение суспензии МКОП в поливиниловый спирт приводит к улучшению термохимических свойств и увеличивает стабильность мембран. В работе [9] авторы синтезировали анионообменные мембраны на основе полиа-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

нилина, методом термогравиметрии была установлена потеря массы между 60 и 270°С объясняется удалением влаги, остатков растворителя – метилэтилкетона и летучих примесных компонентов. Вторая потеря массы между 270 и 360°С может быть отнесена за счет удаления хлористого водорода и деацетификации PVC-VA. Она приводит к образованию полиена, который далее разлагается при 400–580°С до молекул с меньшим молекулярным весом.

Выполненный анализ работ [1-9] по оценке надмолекулярной структуры поверхностных слоев мембран методами дифференциально-сканирующей калометрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и рентгеноструктурного анализа, позволили оценить значимость поверхностных слоев на процесс мембранного разделения растворов и их зависимость от кинетических параметров и диффузии пермеата. Таким образом, целью данной работы является анализ влияния трансмембранного давления и диффузии пермеата на трансформацию надмолекулярной структуры поверхностных слоев и порового пространства композиционных ультрафильтрационных мембран, выполненных из полиэфирсульфонного и полисульфонного материала с подложкой из лавсана методами дифференциально-сканирующей калометрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и рентгеноструктурным анализом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ультрафильтрационные мембраны выполнены из полисульфона и полиэфирсульфона с материалом подложки лавсана, тип элемента БТУ 05/2 (производитель ЗАО НТЦ "Владипор", г. Владимир) [10, 11]. Качественные характеристики исследуемых композиционных ультрафильтрационных мембран представлены в табл. 1.

Для исследования структурных изменений в процессе эксплуатации композитных мембран были использованы методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и рентгеноструктурного анализа



Рис. 1. Термогравиметрические кривые: *1* – воздушносухой образец ПС-мембраны, *2* – рабочий образец ПС-мембраны, *3* – воздушносухой образец ПЭСФ-мембраны, *4* – рабочий образец ПЭСФ-мембраны.

(РСА). Экспериментальные исследования по ТГ проводились на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (выпускаемый фирмой "Netzsch Geratebau GmbH" (Германия)), работающем в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева 10°С/мин, воздушная атмосфера. Для ДСК исследований нагрев осуществлялся от 30°С до 500°С, скорость нагрева 5°С/мин, среда – воздух, предельный интервал температур 20-1400°C, нагревание проводили в тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рентгеновское сканирование выполняли при разных углах источника излучения и детектора (примерно от  $2\theta = 10$  до 40 град), а затем объединяли полученные сканы в одну дифрактограмму. Протокол экспериментальных данных ТГ, ДСК и рентгеноструктурных исследований импортировался в программное обеспечение Origin 7.5 для дальнейшего анализа и определения кинетических параметров процесса трансформации надмолекулярной структуры [12–14].

Рабочие образцы ультрафильтров с материалом мембран из полиэфирсульфона и полисульфона получали на трубчатой ультрафильтрационной установке, схема установки и методика проведения исследований подробно описана в работе [15]. Микрофотографии поверхности активного слоя мембран выполнены с применением Thermo Scientific DXR Raman Microscope в 100-кратном увеличении [16].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты термического анализа УФ-мембраны в неизотермическом процессе в атмосфере воздуха, представлены на рис. 1, 2 и табл. 2. Прежде всего отметим что на кривых ТГ и ДСК образцов мембран, наблюдаемые термические эффекты в сочетании с имеющими данными в литературе [17–19], отражают не суммарный, а индивидуальный характер полимерных слоев в композиционной мембране. В интервале температур от 32 до 240°С проявляются термические свойства лавсана (ПЭТФ), а от 240 до 450°С – свойства полисульфонов.

Значения температур в точках перегиба кривых ТГ и ДСК выделены на рис. 1 и 2. Принимая во внимание структурную организацию лавсана, как аморфно-кристаллическую с характерными температурами стеклования ( $T_c$ ) и кристаллизации ( $T_{пл}$ ), для доказательства отсутствия взаимного влияния коополимеров была проведена деконволюция эндотермических пиков при  $T_m =$ 



Рис. 2. ДСК-кривые. Обозначения см. рис. 1.

Мембраца	Первый этап деструкции			T°C	Второй этап деградации
меморана	начало <i>T</i> , °C	конец <i>T</i> , °C	$\Delta m, \%$	<i>I</i> <sub>c</sub> , C	начало <i>T</i> , °C
ПС сух	100	235	62	235	~475
ПС раб	225	375	~7	293	~385
ПЭСФ сух	100	230	51	230	~480
ПЭСФ раб	195	375	~14	224	~385

**Таблица 2.** Основные параметры термодеструкции УФ-мембран при неизотермическом нагревании  $(\Delta m - потеря массы)$ 

= 57°C и при  $T_{\rm m}$  = 195°C на кривых ДСК. Результаты деконволюции эндотермических пиков, представлены вкладками на рис. 3.

Проведенные вычисления показали, что пик при  $\tilde{T}_c = 64.1^{\circ}$ C (рис. 3а) соотносится с температурой расстеклования, а пик при  $T_{\pi\pi} = 188.4^{\circ}\text{C}$ (рис. 3б) с плавлением кристаллитов ПЭТФ в соответствии с эмпирическим правилом - "правило двух третей":  $T_{\rm c} \approx (2/3) T_{\rm пл}$ , которое выполняется для всех полимеров [17, 18]. Два пика при T = 173.9 и 223°С соответствуют поглощенной энергии, затраченной на испарение низкомолекулярных олигомеров из объема лавсановой (ПЭТФ) подложки [13, 20]. Далее от  $T = 450^{\circ}$ С начинается деградация макромолекул как ПЭТФ, так и полисульфонов [21]. Значительная схожесть кривых ТГ и ДСК, свидетельствует об одинаковых физико-химических процессах, происходящих в образцах мембран при воздействии теплового поля. Поэтому влияние температуры на деструкцию кополимеров рассмотрим на примере ПС-мембраны, фазовый состав которой составляет ~10% (% содержания полисульфона (активный слой) к массе дренажного слоя (ПЭТ $\Phi$ )). Отметим, что на ТГ-кривой в температурном интервале  $\Delta T \sim$ ~ 32-85°С испаряется ~5% массы воздушносухого образца, которая, очевидно, связана с удалением влаги и мелкодисперсных фрагментов, осажденных на поверхности мембраны. Дальнейшее повышение температуры – первая стадия деструкции в интервале от  $T \approx 100^{\circ}$ С до  $T \approx 325^{\circ}$ С уменьшает массу образца ≈ до 62%. При этом обращают на себя внимание два излома на кривой  $T\Gamma$  (рис. 1, кривая *I*) при температуре *T* ≈ 200°С и  $T \approx 246^{\circ}$ C с потерей массы в данном интервале температур ~9%. На этой стадии термодеструкции ПЭТФ в присутствии кислорода воздуха происходит, согласно литературным данным [22], деструкция низкомолекулярных сополимеров, вызванная разрывом сложноэфирных связей и образованием кислотных фрагментов фталевой кислоты и набора углеводородов различной химической природы. Затем происходит медленное уменьшение массы образца до  $T \sim 325^{\circ}$ C с ~3% потерей, которую, вероятнее всего, можно отнести к процессу деструкции межфазного слоя композитной мембраны. На ДСК-кривой этот процесс сопровождается экзотермическим эффектом (рис. 2).

Далее ТГ-кривая выходит на "плато высокоэластичности" до температуры  $T \sim 450^{\circ}$ С. Плато, свидетельствует, как минимум, о не высоких молекулярных массах полимера. Выше  $T > 450^{\circ}$ С наблюдается начало второй стадии деструкции ПЭТФ, при которой происходит разрыв связей в концевых группах  $-O-CH_2-CH_2-OH$  алифатической части молекулярной цепи [23] и выход летучих низкомолекулярных фрагментов. В пользу данных предположений свидетельствуют выполненные расчеты энергии активации по кривым ТГ согласно методам [24].

Слабоинтенсивные процессы, которые наблюдаются на кривой ДСК (рис. 2) после точки перегиба относительно базовой линии при  $T = 230^{\circ}$ С, характерной для температуры стеклования, исходя из соотношения объемов активного и дренажного слоев, следует соотнести с процессами, происходящими в активных слоях полисуль-



**Рис. 3.** Деконволюция эндотермических пиков:  $a - при T_m = 57^{\circ}C$ ,  $6 - при T_m = 195^{\circ}C$ .

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021



**Рис. 4.** Рентгенограмма образцов мембран для воздушносухого и рабочего образцов: а – полисульфон, б – полиэфирсульфон; остальные обозначения см. рис. 1.

фонов. Заметим, что после температуры расстеклования проявляется экзотермический пик при  $T_{\text{max}}$  ≈ 275°C и продолжающийся до T = 335°C. Затем в интервале температур от  $T = 335^{\circ}$ С до T == 425.5°C наблюдается слабый эндотермический пик при  $T_{\rm max} = 375^{\circ}$ С. Причиной такого поведения тепловых эффектов может быть начинающийся процесс упорядочения структуры с переходом ее в полукристаллическое состояние, которое при повышении температуры вызывает разупорядочение надмолекулярной структуры в объеме полисульфона через стадии мезоморфизации и изотропизации переходя в стадию последующего разложения от  $T = 425.5^{\circ}$ С. Для ПС и ПЭСФ (полиэфиров) деструктивный процесс начинается с 380-410°C, а активная деструкция полиэфиров наблюдается при температуре выше 450°C [22, 25].

Характерной особенностью для рабочих образцов является медленный процесс потери массы ~6–11% в интервале температур от  $T \sim 200^{\circ}$ С до  $T-375^{\circ}$ С, который вероятнее всего можно связать с удалением связанной воды. Кроме этого, на кривой ТГ от  $T = 32^{\circ}$ С до  $T = 175^{\circ}$ С наблюдается увеличение массы порядка ~4%, свидетельствующее об окислительных процессах органических остатков молочной сыворотки в активном слое. Последующее увеличение температуры от T == 375°C и выше приводит к деградации полимерных молекул лавсана и полисульфона. Таким образом, сравнивая кривые ТГ сухих и рабочих образцов мембраны можно утверждать, что температурное поле, трансмембранное давление и диффузия воды изменяют химический состав дренажной подложки из лавсана практически на 50% от массы образца, но с различным механизмом деструкции. Температурное поле деструктурирует низкомолекулярные олигомеры с последующим процессом окисления, а трансмембранное давление и диффузия пермеата производят деструкцию олигомеров в результате гидролиза и последующего вымывания терефталевой кислоты [21, 23]. Следовательно, можно утверждать, что ультрафильтрационный процесс совершенствует структурную организацию, увеличивая молекулярную гомогенность, состава лавсана.

Трансформация надмолекулярной структуры аморфных образований в активном слое из полисульфонов наглядно проявляется на кривых ДСК по изменению температуры стеклования. Температура стеклования для полисульфона мембраны увеличилась по сравнению с воздушносухим образцом с  $T_{\rm c} = 235$  до 293°С, а для полиэфирсульфона мембраны уменьшилась с  $T_{\rm c} = 230$  до 224°С (рис. 4). Отмеченные факты, прежде всего, (при неизменности химического состава) свидетельствуют об изменениях подвижности макромолекул полисульфонов. Очевидно, при диффузии пермеата, возникающие водородные связи с активными группами полимера в первом случае делают макромолекулы более подвижными, а во втором - более жесткими, вследствие чего изменяется свободный объем в активном слое. Напомним, увеличение расстояния между макромолекулами понижает T<sub>c</sub> полимера и напротив, уменьшение расстояния повышает  $T_c$  [26]. В пользу данного предположения свидетельствует полное совпадение с данными по рентгеновскому рассеянию (рис. 4. и табл. 2).

На рентгенограмме образцов представленных на рис. 5 полученной от активного слоя мембран по методу "на отражение" регистрируется широкий рефлекс при  $2\Theta \approx 17.5$  град, что, указывает на аморфную структуру полисульфона [27].

Данные по интегральным интенсивностям рефлексов, их характеристикам приведены в табл. 3. Из табличных данных следует, что для мембран из полисульфона наблюдается увеличение инте-



**Рис. 5.** Микрофотография композитных ультрафильтрационных мембран: а – полисульфон воздушносухого образца; б – полисульфон рабочего образца; в – полиэфирсульфон воздушносухого образца; г – полиэфирсульфон.

гральной интенсивности, а пик рефлекса смещается в сторону больших углов, что обусловлено увеличением плотности упаковки макромолекул в аморфных образованиях рабочего образца. Последнее, в свою очередь, усиливает интенсивность межмакромолекулярных взаимодействий и, как следствие, снижает подвижность макромолекул. Для полиэфирсульфона, напротив, структура аморфной фазы испытывает разрыхление, что способствует увеличению подвижности макромолекул.

Известно, что полукристаллические полимерные волокна или изделия на молекулярном уровне состоят из высокоупорядоченных кристаллических сегментов, разделенных относительно неустойчивыми аморфными областями [28, 29]. На рис. 5 представлены микрофотографии полимерных поверхностных слоев мембран (увеличение в 100 раз). Анализ оптических изображений образ-

**Таблица 3.** Данные по интегральным интенсивностям рефлексов (*S* – площадь пика)

Мембрана	20, град	β, град	S
ПС сух	17.06	13.0	11 596.9
ПС раб	19.24	13.46	15482.9
ПЭС $\Phi$ сух	19.1	14.0	15516.3
ПЭСФ раб	17.34	13.06	11838.3

цов ультрафильтрационных мембран ПС и ПЭСФ (воздушносухих и рабочих образцов), полученных до и после действия трансмембранного давления, показывает морфологические особенности в различных областях поверхности, т.е. наблюдается "уплотнение волокон". Поэтому при работе мембраны ПС и ПЭСФ на подложке с микроскопическими пустотами в мембранных установках при действии трансмембранного давления активный слой может изменять свою структуру, что, вероятно, может привести к снижению или увеличению доли кристаллических или аморфных областей в активном слое мембраны. То есть при равных условиях в первом случае активный слой будет вести себя как постоянно изменяющийся цепной полимер, а во втором случае он будет вести себя намного стабильнее, что присуще цепным полимерам, работающим под постоянным трансмембранным давлением на равномерных подложках [28, 29].

Таким образом, выполненные исследования по трансформации надмолекулярной структуры слоев в композиционных УФ-полисульфонных и полиэфирсульфонных мембранах методами термогравиметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа позволяют сделать следующие выводы.

1) На кривых ТГ наблюдаются индивидуальные термические эффекты полимерных слоев

композиционных мембран. В интервале температур от T = 32 до 240°С проявляются термические свойства лавсана (ПЭТФ), а от T = 240 до 450°С свойства полисульфонов. Кривые ДСК отражают, что температура стеклования для полисульфона мембраны увеличилась по сравнению с воздушносухим образцом с  $T_c = 235$  до 293°С, а для полиэфирсульфона мембраны уменьшилась с  $T_c = 230$  до 224°С;

2) Трансмембранное давление и диффузия пермеата через УФ-мембраны разрушает структуру олигомеров дренажного слоя (ПЭТФ) с последующим вымыванием низкомолекулярных фрагментов до 50% от массы образца и меняет надмолекулярную структуру активного слоя. Упаковка, макромолекул в аморфных образованиях активного слоя для мембраны ПС, согласно рентгеновским исследованиям, более плотная, чем для мембраны ПЭСФ. Микрофотографии УФ-мембран демонстрируют уплотнение как в активном слое, так и в подложке.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 20-38-900360.

Исследование выполнено с использованием оборудования научно-образовательного центра "Безотходные и малоотходные технологии" и центра коллективного пользования "Получение и применение полифункциональных наноматериалов" Тамбовского государственного технического университета".

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Veselovskaya E.V., Voloshina E.N., Lysenko S.E. // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2019. Т. 21. № 3. https://doi.org/10.30724/1998-9903-2019-21-3-55-62
- Vinodhini P.A., Sangeethaa K., Gomathia T. et al. // Intern. J. of Biological Macromolecules. 2017. T. 104. C. 1721.
  - https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.122
- 3. Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В. и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 9. С. 1066.
- Пулялина А.Ю., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 2. С. 99. https://doi.org/10.1134/S2218117217020055
- 5. Пулялина А.Ю., Ростовцева В.А., Pientka Z. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 2. С. 93.
  - https://doi.org/10.1134/S2218117218020086
- 6. *Котов В.В., Нетесова Г.А., Перегончая О.В. и др. //* Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 208.
- Елисеева Т.В., Майгурова Н.И., Ресснер Ф. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 4. С. 73.
- Кузьминова А.И., Пенькова А.В., Дмитренко М.Е. и др. // Предиктивный характер научных исследова-

ний и практика их реализации в условиях глобального кризиса в экономике и обществе. 2020. С. 95.

- Хуррам, Салем р., Гаффар А. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 7. С. 639. https://doi.org/10.31857/S0424857020060092
- Владипор: сайт ЗАО НТЦ Владипор. [Электронный ресурс]. URL: http://www.vladipor.ru/ (дата обращения: 31.01.2021).
- Мулдер М. Введение в мембранные технологии. М.: Мир, 1999. 513 с.
- 12. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Н.: Наука, 1982. 128 с.
- 13. *Бузник В.М., Курявый В.Г. //* Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. Вып. 3. С. 131.
- 14. *Pompe G., Lappan U., and Hausler L. //* Thermochem. Acta. 2002. V. 391. P. 257.
- 15. Родионов Д.А., Лазарев С.И., Эккерт Е.В. и др. // Сыроделие и маслоделие 2020. Вып. 1. С. 40.
- 16. *Rzhevskii A.* // Biosensors. 2019. V. 9. № 1. P. 25. https://doi.org/10.3390/bios9010025
- Demirel B., Yaraş A., Elçiçek H. // Dergisi Cilt 2011.
   V. 13 (1). P. 26.
- Gomez M., Moulton D.E., Vella D. // Nature Physics. 2017. V. 13. № 2. P. 142. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.10.016
- 19. *Ticktin A., Elbl-Weiser K. Poly //* Polymeric Materials Encyclopedia. 1996. T. 8. C. 5936.
- 20. Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Ким И.П. и др. // Перспективные материалы. 2009. Вып. 5. С. 69.
- 21. Venkatachalam S., Nayak S., Labde J. et al. // Polyester. Rijeka, Croatia: InTech. 2012. V. 75.
- 22. *Ficai D., Ficai A., Voicu G. et al.* // Matr Plastice. 2010. V. 47. P. 24.
- 23. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В. и др. Химия и технология производства полиэтилентерефталата: уч. пособие. 2015. 130 с.
- 24. Абросимова Г.Е., Аронин АС. // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. Вып. 5. С. 91. https://doi.org/10.7868/S0207352818050116
- 25. Милицкова Е.А., Артемов Т.И, Анреева А.С. и др. Производства и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЕХИМ. 1991. 66 с.
- Козлов Н.А., Митрофанов А.Д. Физика полимеров: Учеб. пособие. Владимир: Владим. гос. ун-т; 2001. 345 с.
- 27. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Sokolova M.P. et al. // J. of Materials Science. 2016. V. 51. № 16. P. 7652.
- 28. Рымкевич П.П., Головина В.В., Макаров А.Г. и др. // Вестн. Санкт-Петербург. гос. универ. технологии и дизайна. Сер. 1. Естеств. и тех. науки. 2017. № 2. С. 43.
- 29. *Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В. //* Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1402. https://doi.org/10.1134/S0044453718090182
## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 661.882'632'183'183.12:544.723:544.4:546.4'73

# КИНЕТИКА СОРБЦИИ КАТИОНОВ КАДМИЯ И КОБАЛЬТА СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА

© 2021 г. М. В. Маслова<sup>*a*,\*</sup>, П. Е. Евстропова<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, ФИЦ КНЦ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Мурманская область, Апатиты, Россия

\*e-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 09.02.2021 г. После доработки 09.02.2021 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Исследованы закономерности кинетики сорбции ионов кадмия и кобальта из модельных растворов на неорганическом сорбенте на основе фосфата титана в зависимости от температуры раствора. Получены экспериментальные зависимости для описания кинетики ионного обмена, которые отражают три разновидности механизмов обмена: обмен на их поверхности, диффузия ионов в объем сорбента и гетерогенная ионообменная реакция с образованием новой фазы. Определены значения коэффициентов внутренней диффузии, константы скорости ионного обмена и кажущиеся энергии активации для внешней и внутренней диффузии. Для объяснения различия скоростей реакции адсорбированных ионов.

*Ключевые слова*: сорбенты, фосфат титана, катионы тяжелых металлов, кинетика сорбции, радиус адсорбированного иона, эффективный коэффициент диффузии, энергия активации

DOI: 10.31857/S0044453721100198

В связи с быстрым развитием таких отраслей, как производство металлических покрытий, предприятия цветной металлургии, электронная промышленность, химические заводы и предприятия по производству аккумуляторов и т.д., сточные волы тяжелых металлов все чаше напрямую или после разведения сбрасываются в окружающую среду, создавая серьезные проблемы для почв и водных ресурсов. В отличие от органических загрязнителей, тяжелые металлы не поддаются биологическому разложению и имеют тенденцию накапливаться в организме человека посредством пищевой цепи. Многие ионы тяжелых металлов, как известно, токсичны или канцерогенны [1]. Очистка сточных вод и питьевой воды от катионов тяжелых металлов – одна из важнейших задач прикладной химии. Для удаления загрязняющих веществ из водных сред используются различные методы и процессы очистки, такие как осаждение, коагуляция, химическое окисление, фотокатализ, ионный обмен, адсорбция и т.д., но выбор методов очистки основан на концентрации загрязняющих веществ, а также экологической и экономической целесообразности обработки [2].

Ионообменный процесс — экологически безопасный метод, поскольку не требует дополнительных реагентов, что снижает возможность образования вторичных загрязнений. С точки зрения экономической привлекательности, простота получения сорбента и его низкая стоимость играют важную роль.

Ранее в Институте химии КНЦ РАН разработан метод синтеза фосфата титана (ФТ) из кристаллического титансодержащего прекурсора сульфата титанила и аммония  $-(NH_4)_2 TiO(SO_4)_2$  · · 2H<sub>2</sub>O. В отличие от существующих методов синтеза, основанных на осаждении из титансодержащих растворов, взаимодействие кристаллической соли титана с фосфорной кислотой обеспечивает получение фосфата титана состава TiO(OH)H<sub>2</sub>- $PO_4 \cdot 2H_2O$  в одну стадию. Простота синтеза  $\Phi T$ , доступность и невысокая стоимость прекурсора, который является полупродуктом переработки практически любого титансодержащего сырья, предопределяют перспективность его использования в качестве ионообменного материала. При реализации ионообменных процессов на практике необходимо учитывать кинетические свойства сорбента, определяющие возможность селективного поглощения сорбтива за время контакта с сорбентом. Знание скоростьопределяющей стадии дает важную информацию для проектирования и выбора оптимальных условий организации полномасштабного процесса сорбции.

Цель данной работы — изучение кинетики сорбции ионов кобальта и кадмия из водных растворов новым фосфатом титана. Для оценки сорбционных свойств ФТ было важно сравнить кинетику сорбции ионов с различными ионными радиусами и гидролитическим поведением для понимания роли эффектов гидратации ионов в специфичности сорбции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали солевую форму фосфата титана. С этой целью ФТ превращали в натриевую форму путем обработки 0.1 М раствором карбоната натрия в течение 24 ч. Полученный Na-замещенный TiO(OH)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O использовали после промывки водой и сушки при 60°C.

Кинетику сорбции катионов свинца и цинка изучали при 25, 45 и 65°С методом ограниченного объема из водных растворов солей нитратов металлов. Концентрация металла в растворе составляла ~ $10^{-2}$  моль л<sup>-1</sup>, объем раствора, контактирующего с сорбентом – 40 мл, навеска сорбента – 0.2 г. Сорбцию проводили при рН 6.5, исходные растворы термостатировали при заданной температуре с точностью  $\pm 1$  К в течение 40 мин, затем вводили сорбент. Процесс сорбции вели при интенсивном перемешивании, скорость вращения мешалки составляла 300 об мин<sup>-1</sup>. Методом отдельных навесок через определенные интервалы времени устанавливали характер изменения концентрации раствора, находящегося в контакте с сорбентом до установления равновесия. Концентрацию сорбата во всех точках объема раствора и непосредственно у поверхности сорбента при данных скоростях считали постоянной, т.е. рассматривали диффузию из хорошо перемешиваемого раствора.

Сорбционную емкость сорбента (q, ммоль г<sup>-1</sup>) рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{C_{\text{\tiny HCX}} - C_{\text{\tiny paBH}}}{m} V, \tag{1}$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль  $\pi^{-1}$ ; V – объем раствора, мл; m – навеска сорбента, г.

Степень достижения равновесия в системе *F* рассчитывали как

$$F = \frac{C_t}{C_e},\tag{2}$$

где  $C_t$  — количество сорбированного вещества в момент времени t, ммоль г<sup>-1</sup>;  $C_e$  — количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, ммоль г<sup>-1</sup>.

Концентрацию металлов в фильтрате после проведения сорбционных экспериментов определяли методом атомно-адсорбционной спектрометрии на спектрометре AAS 300 Perkin-Elmer. Для определения среднего размера частиц сорбента проводили ситовой анализ, для работы использовали фракцию сорбента с размером частиц 1 мм.

Для моделирования кинетики сорбции катионов кобальта и кадмия на ФТ использовали диффузионные модели Бойда [3], модели псевдопервого порядка Лагергрена [4], псевдовторого порядка Хо и Маккея [5], модель Еловича [6].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали данные химического анализа Na-замещенного фосфата титана, продукт содержит 38.2% TiO<sub>2</sub> и 33.8% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, что соответствует молярному соотношению TiO<sub>2</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 1 : 0.5. Со-держания TiO<sub>2</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, рассчитанные на формулу TiO(OH)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, составляют 37.4 и 33.2% соответственно, что подтверждает состав синтезированного фосфата титана. Удельная поверхность образца составляет 127.9 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>, общий объем пор 0.26 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> и средний диаметр пор 7.2 нм. Согласно кривой распределения пор по размерам, полученное соединение можно отнести к мезопористым материалам.

Кинетические кривые процесса сорбции исследуемых катионов в зависимости от температуры представлены на рис. 1. Ход кинетических кривых свидетельствует о нескольких периодах сорбции. Согласно полученным результатам, наиболее интенсивно сорбция протекает в начальный момент времени, далее скорость сорбции замедляется. Влияние температуры на извлечение кадмия и кобальта указывает на наличие затруднений, которые связаны с лимитированием диффузии катиона в порах сорбента. Кинетические кривые сорбции при малых временах контакта фаз представляют собой прямые, а затем искривляются. Согласно ланным [7], это свидетельствует о том, что и диффузия ионов через пленку раствора, и диффузия в зерне сорбента вносят свой вклад в общую скорость процесса.

Равновесие в системе достигается за 20– 30 мин в зависимости от температуры раствора. Кинетика катионов кадмия более медленная, равновесие достигается за 30 мин при всех выбранных температурах процесса, что обусловлено крупным размером катиона и маленькой гидратной оболочкой, но сорбционная емкость по катиону кадмия выше, чем по кобальту.

Максимальная ионообменная емкость  $E_{\text{max}}$ , рассчитанная на основе изотерм сорбции, составляет 1.12 ммоль г<sup>-1</sup> для Co<sup>2+</sup> и 1.38 ммоль г<sup>-1</sup> для

Сd<sup>2+</sup>. Различие сорбционной емкости ионов кобальта и кадмия объясняется различием размеров их гидратных оболочек. Кристаллический ионный радиус Cd<sup>2+</sup> (99 pm) больше, чем Co<sup>2+</sup> (78 pm), поэтому радиус гидратной оболочки Cd<sup>2+</sup> будет меньше, чем у Co<sup>2+</sup>. По величине удельной поверхности и предельной сорбции катиона стронция оценивали посадочную площад-ку *S* и радиус *R* сорбированного катиона:

$$S = \frac{S_{\rm yg}}{E_{\rm max}N_{\rm A}},\tag{3}$$

где  $S_{yg}$  — удельная поверхность сорбента, м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>;  $E_{max}$  — максимальная сорбционная емкость по катиону стронция, ммоль г<sup>-1</sup>;  $N_{\rm A}$  — число Авогадро, моль<sup>-1</sup>.

Эффективный радиус адсорбированного иона *r*<sub>sorb</sub> рассчитывали следующим образом:

$$r_{\rm sorb} = \frac{1}{2} S^{1/2},$$
 (4)

Радиус Стокса рассчитывали по уравнению:

$$r_{\rm aq} = \frac{zF^2}{6\pi N_{\rm A}\eta\lambda^{\circ}},\tag{5}$$

где z – заряд иона металла, F – постоянная Фарадея,  $\eta$  – вязкость воды при 25°C,  $\lambda$ ° – эквивалентная проводимость иона в бесконечно (предельно) разбавленном водном растворе при 25°C.

Расчетные значения радиуса Стокса для  $Cd^{2+}$  и  $Co^{2+}$  при 25°С составляют 304 и 340 pm, а эффективные радиусы адсорбированных ионов — 191 и 213 pm соответственно. Больший эффективный радиус сорбированного иона  $Co^{2+}$  обусловливает меньшую сорбционную емкость по сравнению с ионом  $Cd^{2+}$  за счет того, что ион занимает большую посадочную площадку. Эффективные радиусы сорбированных ионов меньше их радиусов Стокса и больше кристаллохимических радиусов. Очевидно, что сорбция ионов сопровождается частичным обезвоживанием их гидратных оболочек. Степень дегидратации  $\alpha$  адсорбированных ионов оценивали следующим образом:

$$\alpha, \% = \frac{4/3\pi (r_{\rm aq}^3 - r_{\rm s}^3)}{4/3\pi (r_{\rm aq}^3 - r_{\rm cr}^3)} = \frac{r_{\rm aq}^3 - r_{\rm s}^3}{r_{\rm aq}^3 - r_{\rm cr}^3},\tag{6}$$

где  $r_{aq}$  — радиус Стокса,  $r_{cr}$  — кристаллохимический радиус иона,  $r_{s}$  — радиус адсорбированного иона. Расчетные значения степени дедидратации гидратной оболочки при 25°С составляют 77.9 и 76.0% для ионов Cd<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> соответственно.

Повышение температуры приводит к увеличению дегидратации, что, в свою очередь, увеличивает диффузию ионов и облегчает их адсорбцию на поверхности фосфата титана (рис. 1).



**Рис. 1.** Кинетика сорбции катионов  $Cd^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на фосфате титана при различных температурах внешнего раствора. Концентрация  $Cd^{2+} - 9$  ммоль/л,  $Co^{2+} - 10$  ммоль/л.

Для выяснения механизма взаимодействия катионов металлов с фосфатом титана использовали диффузионные модели Бойда. Установлено, что для экспериментальных данных, соответствующих сорбции в течение первых 5 мин, зависимость, построенная в координатах  $-\ln(1 - F)$  от *t*, линейна (рис. 2). Высокие значения коэффициента корреляции  $R^2$  (0.996–0.998) указывают на то, что диффузия в пленке влияет на скорость процесса в начальный период времени, поскольку при F > 0.7 наблюдается отклонение от линейности.

Константа скорости по модели внешней диффузии k может быть определена по наклону линейной зависимости (табл. 1).

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса [8]:

$$k = A \exp \frac{E_{a}}{RT},$$
(7)

и в логарифмической форме:

2021

$$\ln k = \lg A - \frac{E_{\rm a}}{RT},\tag{8}$$

**Таблица 1.** Кинетические параметры пленочной диффузионной модели сорбции  $Cd^{2+}$  и  $Co^{2+}$  на фосфате титана при различных температурах

Параметр		$Cd^{2+}$			Co <sup>2+</sup>	
T, °C	25	45	65	25	45	65
k, мин <sup><math>-1</math></sup>	0.179	0.183	0.188	0.168	0.173	0.176
$R^2$	0.996	0.999	0.999	0.997	0.999	0.997
$E_{\rm a}$ , кДж моль $^{-1}$		1.29			1.35	



Рис. 2. Анализ кинетических кривых сорбции кадмия (а) и кобальта (б) в координатах уравнения пленочной диффузии.

где  $E_a$  — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, A — аррениусовский предэкспоненциальный множитель (постоянная).

Рассчитанные константы скорости и значения энергии активации стадии внешней диффузии приведены в табл. 1. Из полученных результатов можно сделать вывод, что повышение температуры раствора приводит к увеличению скорости внешней диффузии. Более гидратированная оболочка кобальта вызывает большие стерические помехи, что подтверждается более медленной скоростью внешней диффузии для Co<sup>2+</sup> по сравнению с Cd<sup>2+</sup>. Повышение температуры сопровождается обезвоживанием гидратной оболочки, что, в свою очередь, уменьшает стерическое и электростатическое взаимодействие между ионами и упрощает их сорбцию на поверхности фосфата титана. Увеличение скорости сорбции с температурой подтверждает, что радиус иона и размер его гидратной оболочки влияют на процесс сорбции.

Для описания кинетики сорбции с учетом внутридиффузионного механизма использована модель гелевой диффузии Бойда. Следуя этой модели, зависимость *Bt* от времени *t* [5] должна

**Таблица 2.** Кинетические параметры гелевой диффузионной модели Бойда сорбции Cd<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> на фосфате титана при различных температурах

Параметры	Cd <sup>2+</sup>			Co <sup>2+</sup>		
T, °C	25	45	65	25	45	65
$D_i \times 10^{-10}$ , м <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	1.72	1.97	2.17	3.82	4.89	6.66
<i>B</i> , мин <sup>-1</sup>	0.104	0.117	0.129	0.227	0.291	0.396
$R^2$	0.998	0.998	0.999	0.989	0.997	0.998
$E_{\rm a}$ , кДж моль <sup>-1</sup>		1.34	I		1.43	I

представлять прямую линию, которая проходит через начало координат. Коэффициент Бойда B может быть определен по наклону линии, а эффективный коэффициент диффузии  $D_i$  может быть вычислен согласно уравнению:

$$D_i = \frac{r^2}{\pi^2} B, \tag{9}$$

где *r* – средний радиус частиц сорбента, м. Внешняя диффузия для исследуемых катионов происходит в течение первых 5 мин, поэтому принимается, что стадия внутренней диффузии длится все остальное время. Полученные в виде прямых линий графики не пересекают начало координат (рис. 3). Отсутствие такого пересечения свидетельствует о том, что диффузия в порах частиц сорбента не единственная лимитирующая скорость стадия. Не исключено, что химические реакции также могут влиять на скорость сорбции, контролируя кинетику взаимодействия сорбатсорбент. Рассчитанные кинетические коэффициенты внутренней диффузии В и эффективные коэффициенты диффузии D<sub>i</sub>, характеризующие диффузионный транспорт растворенного вещества в порах сорбционной системы, приведены в табл. 2. Отсутствие пересечения линейной зависимости Bt от t с началом координат может быть связано с влиянием внешнедиффузионных процессов и вносить некоторую ошибку в оценку  $D_i$ .

Для оценки затруднений массопереноса ионов в порах рассчитаны значения коэффициента самодиффузии ионов Cd<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> в воде при 25°C по формуле [9]:

$$D_i^0 = \frac{RT\lambda}{F^2 z},\tag{10}$$

где R – газовая постоянная, T – температура, K;  $\lambda$  – предельная электропроводность растворенного вещества, F – число Фарадея, z – заряд иона.



Рис. 3. Анализ кинетических кривых сорбции кадмия (а) и кобальта (б) в координатах уравнения гелевой диффузии Бойда.

Рассчитанные коэффициенты самодиффузии для ионов кадмия и кобальта составляют 7.15 ×  $\times 10^{-10}$  и 7.19 ×  $10^{-10}$  м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> соответственно. Найденные нами приближенные значения  $D_i$  свидетельствуют о незначительном диффузионном сопротивлении при сорбции исследуемых ионов, что обусловлено мезопористой структурой сорбента. Причинами торможения диффузии на стадии массопереноса в порах могут быть затруднения в подвижности электростатического или стерического характера, вызванные взаимодействием как ионов сорбата между собой или с ионами десорбируемого катиона, так и с поверхностью сорбента.

С использованием эффективных коэффициентов диффузии рассчитаны значения энергии активации сорбционного процесса по уравнению, аналогичному уравнению Аррениуса [4]:

$$D_i = D \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),\tag{11}$$

где  $E_a$  — энергия активации, кДж моль<sup>-1</sup>; D — постоянная, м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>; R — газовая постоянная, Дж моль<sup>-1</sup>; T — температура, К. Рассчитанные значения энергии активации  $E_a$  для Cd<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> характерны для диффузии ионов в порах сорбента [10].

Для того, чтобы определить вклад химического взаимодействия в общую скорость процесса, были применены модели реакций псевдопервого, псевдовторого порядка и модель Еловича. Уравнение псевдопервого порядка правильно описывает сорбционные характеристики, если существенное влияние оказывает диффузия в пленке. Уравнение псевдовторого порядка позволяет учитывать взаимодействия сорбат—сорбент, а также межмолекулярные взаимодействия адсорбированных частиц. Модель Еловича рассматривает процесс адсорбции на энергетически неоднородной поверхности и то, как сорбция и десорбция влияют на кинетику поглощения растворенного вещества. Следует отметить, что десорбционные процессы оказывают значительное влияние при приближении к равновесию. Поскольку синтезированный фосфат титана обладает неоднородной пористой структурой, указанная модель может адекватно оценивать процесс адсорбции на гетерогенной поверхности сорбента.

Результаты анализа выбранных моделей приведены в табл. 3. Очевидно, что для модели псевдопервого порядка значения сорбционной емкости  $q_e$ , найденные из уравнения зависимости  $\lg(q_e - q_t)$  от t, отличаются от определенных из эксперимента  $q_{exp}$ . На основании этого можно сделать заключение, что реакция псевдопервого порядка не является адекватной для описания изучаемого процесса.

Модель псевдовторого порядка адекватно описывает кинетику сорбции исследуемых ионов металлов. Все коэффициенты регрессии  $R^2 > 0.99$ . Рассчитанные по этой модели значения сорбционной емкости очень хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для модели Еловича  $R^2$  составляет более 0.97, что подтверждает применимость этой модели. Константы скорости сорбции в 4—5 раз выше, чем константы десорбции. С повышением температуры скорость сорбции увеличивается, а десорбции — уменьшается, что в целом, находится в согласии с экспериментальными данными для внутренней диффузии и кинетической модели реакции псевдовторого порядка. Таким образом, стадия химического взаимодействия ионов кадмия и кобальта также вносит вклад в общую скорость процесса. Разделить же вклад диффузии и химической стадии на основании применения фор-

Молель	Параметры		$Cd^{2+}$		Co <sup>2+</sup>		
мюдель	Параметры	298 K	318 K	338 K	298 K	318 K	338 K
Псевдо-	$q_{ m exp},$ ммоль г $^{-1}$	1.28	1.44	1.50	1.12	1.15	1.17
первого	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	0.0345	0.0483	0.0509	0.0698	0.0873	0.0919
порядка	$q_{ m cal},$ ммоль г $^{-1}$	3.91	3.95	3.96	1.75	1.79	1.83
	$R^2$	0.959	0.879	0.795	0.986	0.878	0.898
Псевдо-	$k_2$ , г ммоль $^{-1}$ мин $^{-1}$	0.402	0.408	0.411	0.606	0.611	0.638
второго	$q_e$ , ммоль г $^{-1}$	1.32	1.48	1.53	1.15	1.21	1.23
порядка	$R^2$	0.999	0.996	0.995	0.998	0.998	0.998
Еловича	$\alpha$ , ммоль г <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	18.567	19.590	20.491	16.493	17.548	20.189
	$\beta$ , ммоль мг <sup>-1</sup>	5.273	5.100	5.000	5.994	5.841	5.692
	$R^2$	0.992	0.995	0.991	0.978	0.983	0.981

**Таблица 3.** Кинетические параметры сорбции катионов Cd<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> на фосфате титана в зависимости от температуры внешнего раствора

мальных кинетических уравнений достаточно сложно.

Из проанализированных кинетических данных слелует, что механизм сорбнии катионов тяжелых металлов на ФТ имеет сложный характер, при этом влияние может оказывать как структура сорбента, так и взаимодействие в системе сорбент-сорбат. Синтезированный продукт обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам  $Cd^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , а благодаря мезопоструктуре обеспечивается ристой высокая скорость массопереноса. Равновесие в системе раствор-сорбент устанавливается достаточно быстро, в течение 20–30 мин. В начальный период времени (5 мин) общая скорость контролируется диффузией в пленке. После заполнения сорбента сорбатом на 70% внутренняя диффузия в порах является лимитирующей стадией. На начальной стадии сорбции увеличение потока ионов через пленку происходит за счет высокой концентрации растворенного вещества. Это приводит к уменьшению константы скорости внешней диффузии, вызванной стерическими или электростатическими препятствиями для адсорбции гидратированных ионов. Энергия активации вследствие потери воды в гидратной оболочке ионов металлов увеличивается. Значения эффективных коэффициентов диффузии достаточно высоки ((1-7) ×  $10^{-10}$  м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>), что свидетельствует о незначительном диффузионном сопротивлении при сорбции исследуемых ионов и обусловлено мезопористой структурой сорбента. В скорость сорбционного процесса вносят вклад как диффузионное лимитирование (внутри- и внешнедиффузионное), так и скорость химической стадии адсорбции. Полученные результаты показывают, что на кинетику сорбции влияют и взаимодействие сорбат—сорбент, и взаимодействие сорбат—сорбат.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 17-19-01522 П.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lauwerys R., Lison D. // Sci. Total Environ. 1994.
   V. 150. P. 1.
- Muya F.N., Sunday C.E. et al. // Water Sci. Technol. 2016. V. 73. P. 983.
- Viegas R.M.C., Campinas M. et al. // Adsorption 2014. V. 20.
- Ho Y.S., Ng J.C.Y. et al. // Sep. Purif. Rev. 2000. V. 29. P. 189.
- Douven S., Paez C.A. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 448. P. 437.
- 6. *Kołodyńska D., Gęca M. et al.* // Nanoscale Research Letters. 2018. V. 13. P. 1.
- 7. *Blachnio M., Budnyak T. et al.* // Langmuir. 2018. V. 34. № 6. P.2258.
- 8. Moon B., Jun N. et al. // Polymers. 2019. V. 11. P. 136.
- 9. Элькинд К.М., Трунова И.Г. // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. 2013. № 4 (97). С. 272.
- 10. Harris S. // J. Phys. A. Math. Gen. 1977. V. 10. P. 1905.

## \_\_\_\_ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ =

УДК 544.6;621.355

## МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЫ

© 2021 г. Т. Л. Кулова<sup>*a*,\*</sup>, С. А. Ли<sup>*a*,*b*</sup>, Е. В. Рыжикова<sup>*a*,*b*</sup>, А. М. Скундин<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119071 Москва, Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский университет (МЭИ), 111250 Москва, Россия

\*e-mail: tkulova.ru

Поступила в редакцию 23.03.2021 г. После доработки 23.03.2021 г. Принята к публикации 31.03.2021 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучен механизм катодного восстановления серы. В результате анализа циклических вольтамперограмм с помощью метода нормализованных координат сделан вывод, что нерастворимые продукты (в частности, Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) образуются не в результате электрохимического процесса, а за счет диспропорционирования Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Деградация серного электрода при циклировании связана с неполным окислением продуктов катодной реакции до элементарной серы.

*Ключевые слова*: литий-серный аккумулятор, циклическая вольтамперограмма серного электрода, нормализованные координаты

DOI: 10.31857/S0044453721100149

Литий-серные аккумуляторы рассматриваются сейчас как перспективные "пост-литий-ионные" накопители энергии. Их исследования и разработки проводятся уже более 30 лет, и в основном, механизм протекающих в них реакций установлен (см. например, обзоры [1–5]). Общепризнано, что токообразующие процессы на положительном электроде могут быть выражены суммарным уравнением:

$$S_8 + 16Li^+ + 16e \leftrightarrow 8Li_2S.$$
 (1)

Общепризнано также, что разряд (восстановление серы) протекает ступенчато: вначале в диапазоне потенциалов от 2.5 до 2.0 В сера восстанавливается до длинноцепных полисульфидов, в частности,  $Li_2S_8$  и  $Li_2S_6$ , а затем в области потенциалов 2.5 В происходит восстановление полисульфидов с образованием нерастворимого  $Li_2S_2$ , а затем при более отрицательных потенциалах (до 1.7 В) – с образованием также нерастворимого Li<sub>2</sub>S. Несмотря на то, что растворимость серы в электролитах очень мала, уже первая стадия процесса протекает через раствор, т.е. восстановлению подвергаются растворенные октаэдры S<sub>0</sub>. На гальваностатических разрядных кривых наблюдаются две площадки, соответствующие этим ступеням: наклонная площадка при потенциалах от 2.5 до 2.0 В и практически горизонтальная площадка при потенциале ~2.0 В. На циклических вольтамперограммах этим двум площадкам соответствуют экстремумы (пики). Следует подчеркнуть, что литературные данные по циклической вольтамперометрии серного электрода довольно скудны.

Хотя общая схема катодного процесса считается общепризнанной, в деталях все-таки существуют противоречия между разными авторами. Так, по данным [6–11] на катодной ветви циклических вольтамперограмм регистрируются два пика при потенциалах 2.3 и 2.0 В, первый из которых отнесен к процессу образования растворимых длинноцепных полисульфидов, а второй – к образованию нерастворимых  $Li_2S_2$  и  $Li_2S$ . В работе [12] характерные потенциалы этих пиков составляют 2.4 и 1.9 В, а в [13] - 2.3 и 1.9 В. В [14] описаны три пика на катодной ветви при потенциалах 2.4, 2.1 и 1.8 В, два первых из которых отнесены к образованию растворимых полисульфидов, а третий – к образованию нерастворимого Li<sub>2</sub>S.

Обычно при обсуждении результатов циклической вольтамперометрии молчаливо принимают, что пики на вольтамперограммах описываются уравнением Рэндлса–Шевчика [15, 16], а вольтамперограмма имеет характерную форму, обычно задаваемую графически. Это уравнение применимо к электродным процессам, скорость которых определяется транспортом растворенного вещества в условиях плоской полубесконечной диффузии, причем продуктом электродной реакции является также растворенное вещество. Полностью такие условия соблюдаются редко, осо-



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы на серном электроде при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с. Номера циклов указаны около кривых.

бенно при использовании микропористых электродов. Кроме того, уравнение Рэндлса— Шевчика предусматривает, что соотношение между потенциалом и концентрацией диффундирующего вещества подчиняется уравнению Нернста, т. е. принимается, что коэффициент активности этого вещества равен единице.

Если в условиях линейной развертки потенциала в результате электродного процесса образуется нерастворимый продукт, активность которого по определению принимается за единицу, то зависимость тока от потенциала описывается уравнением, впервые предложенным в работе [17]. График этого уравнения также представляет собой кривую с максимумом, но более узким, чем в условиях Рэндлса-Шевчика. Таким образом, форма вольтамперограммы позволяет делать некоторые выводы о природе электродного процесса.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии исследован механизм катодного восстановления серы в апротонном растворе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного активного материла использовали коммерческий препарат серы (Sigma-Aldrich, reagent grade, powder). Исследуемые электроды готовили по традиционной намазной технологии, нанося на подложку из нержавеющей стали активную массу, состоящую из серы (70 мас. %), сажи Ketjen Black (20 мас. %) и связующего (Kynar, 10 мас. %), предварительно растворенного в N-метилпирролидоне (Sigma-Aldrich). После намазки электроды сушили при температуре 50°С для испарения N-метилпирролидона. Далее электроды прессовали давлением 1 т/см<sup>2</sup>. Окончательную сушку электродов проводили под вакуумом при температуре 50°С в течение 16 ч для удаления следов воды. Циклические вольтамперометрические измерения проводили с использованием трехэлектродной ячейки с описанным рабочим электродом, литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения. Электролитом служил 1 М раствор имида лития в смеси диоксолана с диметоксиэтаном (1:1). Содержание воды в электролите, измеренное титрованием по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 30 ррт. Сборку электрохимических ячеек проводили в герметичном перчаточном боксе (ЗАО "Спектроскопические системы"), солержание волы и кислорода в котором не превышало 1 ррт. Для регистрации вольтамперограмм использовали потенциостат Р-20Х (Элинс, Россия). Скорость развертки потенциала составляла 0.1 мВ/с.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены вольтамерограммы для первого, второго, пятого, 10-го и 25-го циклов в широкой области потенциалов. На вольтамперограммах можно выделить по два катодных и по одному или двум анодным максимумам, области потенциалов которых, в общем, согласуются с данными [6–10].

Видно, что по мере циклирования происходит изменение вольтамперограмм, прежде всего, уменьшение зарядной (анодной) и разрядной (катодной) емкости, т.е. происходит деградация. В то же время форма катодных кривых качественно не сильно изменяется от цикла к циклу, за исключением первого цикла, где проявляется определенная необратимая емкость. Для сравнения формы катодных пиков они были представлены в нормализованных координатах, где высота пика принята равной единице, а потенциал максимума принят за ноль потенциала. На рис. 2 приведены катодные пики для второго, третьего и 14-го циклов в области потенциалов ~2.0 В, соответствующие восстановлению длинноцепочечных сульфидов лития ( $Li_2S_8$  и  $Li_2S_6$ ). Здесь же для сравнения привелены теоретические вольтамперограммы для реакции с образованием растворимых продуктов [14, 15] и для реакции с образованием нерастворимых продуктов [16].

Видно, что форма вольтамперограмм для второго и третьего циклов очень мало отличается от формы теоретической кривой, соответствующей образованию растворимых продуктов электродной реакции. Впоследствии форма вольтамперограммы насколько изменяется (см. кривую для 14-го цикла), но все же остается далека от формы кривой для электродного процесса с образованием нерастворимых продуктов (кривая 5). Можно считать, таким образом, что собственно катодное



**Рис. 2.** Участки циклических вольтамперограмм, соответствующие второй стадии катодного процесса в нормализованных координатах для второго (*1*), третьего (*2*) и четырнадцатого (*3*) циклов; *4* и *5* – теоретические кривые по данным [14, 15] и [16] соответственно.

восстановление на второй стадии процесса приводит к образованию растворимых короткоцепочечных полисульфидов, а нерастворимые продукты (в частности,  $Li_2S_2$ ) образуются за счет диспропорционирования, возможность которого упоминается в [1]:

$$\mathrm{Li}_{2}\mathrm{S}_{8} + 2\mathrm{Li}^{+} + 2\mathrm{e} \rightarrow 2\mathrm{Li}_{2}\mathrm{S}_{4}, \qquad (2)$$

$$2\mathrm{Li}_2\mathrm{S}_4 \to \mathrm{Li}_2\mathrm{S}_2 \downarrow + \mathrm{Li}_2\mathrm{S}_6. \tag{3}$$

Более однозначные выводы можно сделать из анализа формы катодного пика при потенциалах ~2.4 В, соответствующего первой стадии восстановления серы с образованием длинноцепочечных полисульфидов. Соответствующие данные приведены на рис. 3. Здесь приведены участки вольтамперограмм третьего и четырнадцатого циклов. Видно, что эти кривые мало отличаются от теоретической кривой (кривой 3), что и следовало ожидать.

Таким образом, анализ циклических вольтамперограмм серного электрода в нормализованных координатах и сравнение этих ЦВА с теоретическими показали, что при катодной поляризации серного электрода в области потенциалов от 2.8 до 1.4 В происходит образование только растворимых продуктов. Нерастворимые продукты (в частности,  $Li_2S_2$ ) образуются за счет диспропорционирования  $Li_2S_4$ . Неизменность формы ЦВА для разных циклов, перестроенных в нормализованных координатах, свидетельствует о том, что деградация серного электрода при циклировании связана с неполным окислением продуктов катодной реакции до элементарной серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.



**Рис. 3.** Участки циклических вольтамперограмм, соответствующие первой стадии катодного процесса в нормализованных координатах для третьего (*1*) и четырнадцатого (*2*) циклов; *3* и *4* – теоретические кривые по данным [14, 15] и [16] соответственно.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Колосницын В.С., Карасева Е.В. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 548.
- Song M.K., Cairns E.J., and Zhang Y. //Nanoscale. 2013. V. 5. P. 2186.
- Yang Y., Zheng G., and Cui Y. // Chem. Soc. Rev. 2013, V. 42. P. 3018.
- 4. *Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H. et al.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11751.
- Kang W., Deng N., Ju J. et al. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 16541.
- 6. *Cai D., Lu M., Li L. et al.* //Small. 2019. V. 15, article #1902605.
- Choi Y.-J., Chung Y.-D., Baek C.-Y. et al. // J. Power Sources 2008. V. 184. P. 548.
- Cao J., Chen C., Zhao Q. et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 9629.
- Li N., Gan F.Y., P. Wang et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 754. P. 64.
- Cao B., Huang J., Mo Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 14035.
- Deng Y., Xu H., Bai Z. et al. // J. Power Sources. 2015. V. 300. P. 386.
- 12. *Peng H.-J., Hou T.-Z., Zhang Q. et al.* // Adv. Mater. Interfaces. 2014. V. 1. Article #1400227.
- 13. Zhou G., Tian H., Jin Y. et al. // PNAS. 2017. V. 114. P. 840.
- Ji L., Rao M., Zheng H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 18522.
- 15. *Randles J.E.B.* // Trans. Faraday Soc. 1948. V. 44. P. 327.
- Ševčik A. // Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 1948. V. 13. P. 349.
- Berzins T. and Delahay P. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 555.

2021

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 10, с. 1594–1601

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 532.7+537.84

# О ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ, ТЕМПЕРАТУРЫ И МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2021 г. А. К. Зарипов<sup>а,\*</sup>, А. Убайди<sup>b</sup>

<sup>а</sup> Таджикский национальный университет, Душанбе 734025, Таджикистан <sup>b</sup> Бадахшанский университет, Бадахшан, Файзабад, Афганистан \*e-mail: afzal.z@mail.ru Поступила в редакцию 12.02.2021 г. После доработки 12.03.2021 г. Принята к публикации 15.03.2021 г.

С использованием аналитического выражения для коэффициента сдвиговой вязкости, полученного методом неравновесной статистической теории, исследованы зависимости вязкости магнитных жидкостей на основе керосина и воды от концентрации, температуры и напряженности внешнего магнитного поля. Показано, что проведенные расчеты на основе выражения для коэффициента сдвиговой вязкости в согласии с экспериментами демонстрируют нелинейный рост вязкости с увеличением концентрации и ее падение с повышением температуры. При учете диполь-дипольного взаимодействия магнитных частиц и их взаимодействия с внешним магнитным полем выявлен магнитовязкий эффект в исследуемых магнитных жидкостях и получено качественное согласие расчетов с экспериментальными данными.

*Ключевые слова*: магнитная жидкость, магнитовязкость, магнитное поле, статистическая теория **DOI:** 10.31857/S0044453721100332

Уникальность магнитной жидкости в том, что, помещая ее во внешнее магнитное поле, и изменяя величину поля, контролируемо можно менять ее реологические свойства. Когда внешнее магнитное поле отсутствует, магнитная жидкость представляет обычный коллоидный раствор. Ее вязкость в этом случае зависит только от содержания дисперсной магнитной фазы. Присутствие магнитного поля приводит к резкому (в десятки раз) возрастанию вязкости магнитной жидкости.

В коллоидных суспензиях присутствующие твердые магнитные частицы вносят возмущение в поле скоростей несущей жидкости и приводят к дополнительным напряжениям в жидкости. В связи с этим коллоидная система обладает эффективной вязкостью, отличающейся от вязкости жидкости-основы. Впервые теорию эффективной вязкости разбавленных суспензий, в которой гидродинамическими взаимодействиями твердых частиц можно пренебречь, разработал А. Эйнштейн [1], и получил выражение:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\varphi), \tag{1}$$

где  $\eta_0$  — вязкость несущей жидкости,  $\phi$  — объемная концентрация твердых включений.

Формула (1) может удовлетворительно описать вязкость суспензий только при малых значениях объемной концентрации ф (в пределах 2%). Для суспензий с более высокой концентрацией ф, где гидродинамические возмущения существенны, эта формула становится непригодной. Позже Муни [2], а также Кригер и Догерти [3], учитывая взаимодействия соседних коллоидных частиц, получили формулы, которые описывают вязкость суспензий в более широком диапазоне концентраций. Бэтчелор [4], учитывая влияние броуновского движения твердых сферических частиц на объемное напряжение изотропной суспензии, получил квадратичную зависимость для вязкости:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\varphi + 6.2\varphi^2).$$

Для концентрированных магнитных жидкостей Розенцвейгом [5] было предложено выражение с двумя константами в виде:

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{1 + a\varphi + b\varphi^2}.$$
 (2)

При малых значениях  $\varphi$  переход выражения (2) в (1) происходит при *a* = -2.5. При максимальной концентрации частиц, соответствующей плотной упаковке сфер  $\varphi_m = 0.74$ , суспензия отвердевает,

и отношение  $\eta_0/\eta$  стремится к нулю. Следовательно, принимая  $1 + a\phi + b\phi_m^2 = 0$ , получим b = 1.55. Таким образом, выражение (2) переходит к виду:

$$\eta = \eta_0 / (1 - 2.5\phi + 1.55\phi^2).$$
 (3)

Также для описания вязкости концентрированных магнитных жидкостей широко используются модель Чонга [6] и его модифицированная формула, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными [7, 8]:

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + 2.25 \frac{\phi}{1 - \phi/\phi_m} \right)^2$$

В обзорной статье [9] приведен перечень теоретических и эмпирических формул, использующихся для определения вязкости суспензий, и показано, что при не слишком больших концентрациях все эти формулы переходят к соотношению:

$$\eta = \eta_0 (1 + a\varphi + b\varphi^2).$$

Однако, для суспензий с разными твердыми включениями коэффициенты *a* и *b* не являются универсальными и, в зависимости от свойства и параметров дисперсных частиц, могут принимать различные значения.

Из анализа литературных данных можно заключить, что существующие феноменологические теории описывают зависимость эффективной вязкости обычных суспензий и магнитных жидкостей лишь от концентраций твердых частиц, а неуниверсальность коэффициентов a и bдля различных суспензий показывает, что они могут зависеть от размеров частиц, их природы и других характеристик. Следует отметить, что в рамках феноменологической теории не удается получить выражения для вязкости, явно зависящего от структурных параметров системы. Адекватная теория, позволяющая определить вязкость как функцию молекулярных параметров системы, должна быть основана на методах статистической физики.

Цель настоящей работы — исследование зависимости коэффициентов вязкости магнитных жидкостей от концентрации и других параметров на основе метода статистической теории.

## ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Нами ранее в [10] на основе метода молекулярно-кинетической теории для модели двухкомпонентной магнитной жидкости были получены кинетические уравнения для одно- и двухчастичной функции распределения частиц, учитывающие вклады пространственных корреляций плотности и корреляции скоростей. На основе кинетических уравнений была получена система уравнений обобщенной гидродинамики и с использованием молекулярного выражения тензора напряжения, входящего в эти уравнения, было получено выражение для динамического коэффициента сдвиговой вязкости магнитных жидкостей. На основе полученного выражения была исследована частотная дисперсия сдвиговой вязкости магнитных жидкостей в широком диапазоне изменения частоты внешнего возмущения при различных значениях концентрации и величины внешнего магнитного поля, и показано, что полученные результаты согласуются с литературными данными и теоретическими моделями [11]. Теперь рассмотрим зависимости коэффициента сдвиговой вязкости магнитных жилкостей от параметров состояния системы при фиксированных значениях частоты внешнего возмущения.

Для исследования вязкостных свойств магнитных жидкостей будем исходить из полученного в [10] выражения для коэффициента сдвиговой вязкости, которое имеет вид:

$$\eta_{s}(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{n_{i}kT\tau_{1i}}{1+(\omega\tau_{1i})^{2}} + \sum_{i=f,s} \frac{n_{i}^{2}\sigma_{i}^{3}}{120\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\partial \Phi_{i}}{\partial r} \int_{0}^{\infty} G_{i}(r,r_{1},\omega) \frac{\partial g_{i}}{\partial r_{1}} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r} +$$

$$+ \frac{n_{f}^{2}\sigma_{f}^{3}}{360\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\partial \Phi_{f}}{\partial r} \int_{0}^{\infty} G_{f}(r,r_{1},\omega) \frac{\mu_{0}}{\beta_{f}} (\mathbf{m}\nabla) \frac{\partial H}{\partial \upsilon} \frac{\partial g_{f}}{\partial r_{1}} d\mathbf{r}_{1} d\mathbf{r},$$
(4)

где

$$G_{i}(r, r_{1}, \omega) = \frac{\tau_{0i}}{2} \left(\frac{2}{\omega \tau_{0i}}\right)^{1/2} \times \left[ (\sin\varphi_{1i} - \cos\varphi_{1i})e^{-\varphi_{1i}} - (\sin\varphi_{2i} - \cos\varphi_{2i})e^{-\varphi_{2i}} \right],$$
$$\varphi_{(1,2)i}(r, r_{1}, \omega) = \left(\frac{\omega \tau_{0i}}{2}\right)^{1/2} (r \mp r_{1}),$$

 $\tau_{li} = m_i/2\beta_i$  — время трансляционной релаксации вязкого тензора напряжений;  $\tau_{0i} = \beta_i \sigma_i^2/2kT$  феноменологическое время структурной релаксации;  $n_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\Phi_i$  и  $g_i$  — соответствующие *i*-й подсистеме значения числовой плотности, диаметра частицы, коэффициента трения, потенциальной энергии и радиальной функции распределения;  $\omega$  — частота внешнего возмущения,  $\mu_0$  магнитная постоянная, **m** — вектор магнитного момента магнитных частиц, H — внешнее магнитное поле, k — постоянная Больцмана, T температура системы.

В (4) потенциальная часть определяется посредством равновесных значений потенциальных энергий  $\Phi_i$  и радиальных функций распределения  $g_i$ , которые известны в литературе. В [10] потенциальная энергия молекулярной подсистемы была выбрана в виде потенциала Штокмайера. Для магнитной подсистемы взаимодействие феррочастиц представим в виде суммы потенциалов Леннард-Джонса, диполь-дипольного взаимодействия и потенциала внешнего магнитного поля. Аналогично радиальные функции распределения подсистемы выбираем в соответствии с потенциальной энергией каждой подсистемы.

Таким образом, выражение (4) с учетом выражений для потенциальных энергий и радиальных функций распределения переходит к следующему удобному виду для проведения численных расчетов:

$$\eta_s(\omega) = \sum_{i=f,s} \frac{n_i k T \tau_{li}}{1 + (\omega \tau_{li})^2} + \sum_{i=f,s} \frac{4\varepsilon_i n_i^2 \sigma_i^3}{k T} J_{si}, \qquad (5)$$

где

$$\begin{split} J_{ss} &= \int_{0}^{\infty} (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_{0}^{\infty} G_{s}(r, r_{1}, \omega) y_{s}(\rho^{*}) \times \\ &\times \exp\left[-\frac{\Phi_{s}^{L-J}}{kT}\right] \left[ \left(\frac{96\pi\varepsilon_{s}}{5} (2r_{1}^{-11} - r_{1}^{-5}) + \right. \\ &+ \frac{6p^{2}}{5\varepsilon\varepsilon_{0}} \sigma_{s}^{3}r_{1}^{2}a_{s}\right) \frac{\mathrm{sh} \, a_{s}}{a_{s}} - \frac{6p^{2}}{5\varepsilon\varepsilon_{0}} \frac{\mathrm{ch} \, a_{s}}{a_{s}} \right] dr_{1}, \\ &J_{sf} &= \int_{0}^{\infty} (r^{-5} - 2r^{-11}) dr \int_{0}^{\infty} G_{f}(r, r_{1}, \omega) \times \\ &\times \exp\left[-\frac{\Phi_{f}^{L-J}}{kT}\right] \left(1 + \frac{\mu_{0}mH\tau_{0f}}{3\beta_{f}l^{2}}\right) \times \\ &\times \left[ \left(\frac{96\pi\varepsilon_{f}}{5} (2r_{1}^{-11} - r_{1}^{-5}) + \frac{6\mu_{0}m^{2}}{5\sigma_{f}^{3}r_{1}^{2}a_{f}}\right) \frac{\mathrm{sh} \, a_{f}}{a_{f}} - \\ &- \frac{6\mu_{0}m^{2}}{5\sigma_{f}^{3}r_{1}^{2}} \frac{\mathrm{ch} \, a_{f}}{a_{f}} \right] dr_{1}, \\ &a_{s} &= \frac{p^{2}}{2\pi\varepsilon\varepsilon_{0}\sigma_{s}^{3}r_{1}^{3}kT}, \\ &a_{f} &= \frac{\mu_{0}m^{2}}{2\pi\varepsilon_{0}\sigma_{f}^{3}r_{1}^{3}kT} + \frac{\mu_{0}mH}{kT}, \end{split}$$

 $\varepsilon_f$  и  $\varepsilon_s$  – глубины потенциальных ям соответствующих подсистем,  $y_s(\rho^*) = (2 - \rho_s^*)/2(1 - \rho_s^*)^3$ ,  $\rho_s^* = \pi \sigma^3 n_s/6$ , l – характерный размер системы.

Раскрывая суммы в (5) и учитывая 
$$n_s =$$
  

$$= \frac{\rho_s N_A}{\mu_s} (1 - \varphi), n_f = \frac{\rho_f N_A}{\mu_f} \varphi, \text{получим:}$$

$$\eta_s = \frac{kT \tau_{1s}}{1 + (\omega \tau_{1s})^2} \frac{\rho_s N_A}{\mu_s} (1 - \varphi) +$$

$$+ \frac{kT \tau_{1f}}{1 + (\omega \tau_{1f})^2} \frac{\rho_f N_A}{\mu_f} \varphi +$$

$$+ \frac{4 \varepsilon_s \sigma_s^3 \rho_s^2 N_A^2}{kT} J_{ss} (1 - \varphi)^2 + \frac{4 \varepsilon_f \sigma_f^3 \rho_f^2 N_A^2}{kT} J_{sf} \varphi^2 = (6)$$

$$= \eta_{ss} (1 + 2.5\varphi) + (\eta_{ssp} + (\eta_{sfk} - - \eta_{ssp} - 3.5\eta_{ss})/\varphi + \eta_{sfp}) \varphi^2.$$

Как видно из (6), в пределе  $\phi \to 0$ , если не учитывать слагаемое, пропорциональное  $\phi^2$ , выражение для коэффициента сдвиговой вязкости переходит в известное выражение Эйнштейна (1). Однако, следует отметить, что в (6) вязкость магнитной жидкости существенно зависит от концентрации, плотности несущей жидкости, температуры, диаметра магнитных частиц, потенциалов взаимодействия и других молекулярных параметров.

Для магнитной жидкости на основе керосина при  $\sigma_f = 3.7$  нм,  $\varepsilon_f = 0.37kT$ ,  $\rho_f = 5340$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_s = 800$  кг/м<sup>3</sup>, T = 293 К,  $m = 10^{-20}$  Дж/Тл,  $p = 8.3 \times 10^{-30}$  Кл м, H = 0 выражение (6) переходит к следующему виду:

$$\eta_s = 0.0011 - 0.0022\varphi + 0.05\varphi^2. \tag{7}$$

Далее, на основе (6) и (7) проведен численный расчет коэффициента сдвиговой вязкости магнитных жидкостей с частицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, приготовленных на основе керосина и воды. Все дальнейшие вычисления проведены в гидродинамическом режиме при фиксированном значении частоты  $\omega = 10^5$  Гц. На рис. 1 представлены результаты экспериментальных и теоретических расчетов зависимости относительной вязкости магнитной жидкости на основе керосина от концентрации при T = 293 K; значками обозначены результаты экспериментальных исследований. проведенных в [7, 8, 12] для концентрированных магнитных жидкостей на основе керосина; проведено их сравнение с теоретическими и эмпирическими моделями. Здесь и далее при воспроизведении экспериментальных результатов предел ошибок не превышает размер используемых значков.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021



**Рис. 1.** Зависимости  $\eta/\eta_0$  от объемной концентрации  $\phi$  для магнитной жидкости на основе керосина: *1* – формула Эйнштейна, *2* – Бэтчелора, *3* – Розенцвейга, *4* – выражение (7), *5* – модифицированная модель Чонга, *6* – выражение (6) при  $\sigma_f = 5$  нм.

Как видно, теоретические модели идеальных магнитных жидкостей с невзаимодействующими частицами не могут удовлетворительно описать вязкость концентрированных магнитных жидкостей.

Известно, что в получаемых магнитных жидкостях имеется широкий разброс в размерах ферромагнитных частиц, и для каждой магнитной жидкости имеется свой характерный средний размер феррочастицы. В зависимости от величины среднего размера феррочастиц у разных изготовителей для магнитной жидкости с одной и той же жидкостью-носителем и одной и той же концентрацией получаются различные значения вязкости [13]. Вопрос получения магнитной жидкости с определенным значением характерного среднего размера магнитных зерен принципиально важен, поскольку незначительное отклонение этого значения приводит к резкому изменению ее свойств в сторону ухудшения.

В связи с этим при теоретических расчетах приходится выбирать такие значения для среднего размера магнитных частиц, которые позволяют интерпретировать экспериментальные результаты. На это указывает ход кривых 4 и 6 на рис. 1. При  $\sigma_f = 3.7$  нм результаты расчетов по формуле (6) согласуются с результатами [7, 8], а когда  $\sigma_f = 5$  нм эти результаты приближаются к экспериментальным данным [12]. При  $\sigma_f = 5$  нм коэффициенты в выражении (7) немного изменяются:  $\eta_s = 0.0017 - 0.00182\varphi + 0.15\varphi^2$ .

Также проведены численные расчеты на основе (6) для магнитной жидкости на основе воды при  $\sigma_f = 5$  нм,  $\rho_f = 5340$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_s = 1000$  кг/м<sup>3</sup>,



**Рис. 2.** Зависимости  $\eta$  от объемной концентрации  $\phi$  для магнитной жидкости на основе воды:  $1 - \phi$ ормулы Эйнштейна, Бэтчелора и Розенцвейга, 2 - моди-фицированная модель Чонга, 3 - выражение (6) при  $\sigma_f = 5$  нм.

T = 293 К,  $m = 10^{-20}$  Дж/Тл,  $p = 6.2 \times 10^{-30}$  Кл м, H = 0. Результаты этих расчетов и их сравнение с теоретическими моделями и экспериментальными данными [14–17] представлены на рис. 2. Хотя с увеличением концентрации наблюдается одинаковый ход возрастания вязкости, экспериментальные значения, как в сравнении с полученными с использованием теоретических моделей, так и друг с другом, существенно отличаются (до 36%). По-видимому, это связано со структурными особенностями воды и трудным подбором соотношения между магнетитом и стабилизатором, так как малое отклонение от оптимального значения приводит к резкому ухудшению свойств магнитной жидкости [18].

Таким образом, аналитическое выражение для коэффициента сдвиговой вязкости, полученное на основе статистической теории, с учетом молекулярно-структурных параметров системы в широком диапазоне изменения концентрации магнитных частиц, удовлетворительно может описать вязкость магнитных жидкостей.

## ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Все классические теории определяют вязкость суспензий только как функцию концентрации твердых частиц. В этих теориях температурная зависимость вязкости разбавленных суспензий обычно принимается равной температурной зависимости вязкости жидкой основы. Согласно [9], для многих суспензий с разными твердыми включениями вязкость от температуры не зависит, т.е. в этих экспериментах температурные зависимости вязкости суспензий и жидкости-основы одинаковы. Также экспериментальные иссле-



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента вязкости от температуры для магнитной жидкости на основе керосина.

дования температурной зависимости вязкости низкоконцентрированных ( $\phi < 0.03$ ) магнитных жидкостей показали, что определяющей является температурная зависимость жидкости-основы. Поскольку до сих пор последовательная теория, описывающая вязкость жидкостей, отсутствует, обычно для описания зависимости вязкости от температуры используют различные полуэмпирические корреляции [19]. Температурную зависимость вязкости разбавленных магнитных жидкостей удовлетворительно можно описать формулой Андраде  $\eta = A \exp(B/T)$ , где коэффициенты A и B зависят от молекулярных параметров жидкости. Экспериментальные исследования магнитной жидкости на основе силиконового масла при  $\phi = 0.183$  [20], и среднеконцентрированной магнитной жидкости на основе керосина [21] показали, что зависимость вязкости от температуры хорошо описывается формулой Андраде.

В [10] при выводе кинетических уравнений для одно- и двухчастичной функций распределения, следуя работам [22, 23], мы магнитную жидкость рассматривали как совокупность двух независимых подсистем, состоящих из молекул жидкостиносителя и твердых феррочастиц. Частицы каждой подсистемы двигаются со своей скоростью, обладая своим парциальным давлением и температурой, т.е. кинетической энергией. При этом температура в каждой подсистеме выравнивается за очень короткое время, и быстро начинается процесс выравнивания температур в системе. Поэтому при выводе выражений и в численных расчетах температуру каждой подсистемы принимали равной температуре системы.

В выражении (5) коэффициент сдвиговой вязкости сложным образом зависит от температуры. Кинетическая часть, обусловленая кинетическим механизмом переноса импульса в жидкостях,



**Рис. 4.** Зависимости коэффициента вязкости от температуры для магнитной жидкости на основе воды;  $\varphi = 0.01(1) \ge 0.02(2)$ .

прямо пропорциональна температуре и с ее повышением, как и в газах, возрастает. В потенциальной части наблюдается сложная зависимость от температуры, и с ее повышением эта часть нелинейно уменьшается.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости коэффициента вязкости магнитных жидкостей на основе керосина и воды от температуры.

На рис. 3 кривые соответствуют значениям коэффициента вязкости, вычисленным на основе выражения (6) для объемных концентраций  $\phi = 0.14, 0.23$  и 0.32. Значки соответствуют результатам работы [8]. Как видно, при всех концентрациях вязкость магнитной жидкости с ростом температуры уменьшается. Однако, при высоких концентрациях результаты экспериментов [8] показывают более сильную зависимость вязкости от температуры. На рис. 4 кривые демонстрируют результаты расчетов, проведенных на основе (6) для магнитной жидкости на основе воды. Значками обозначены результаты экспериментальных данных [14, 15, 17]. Треугольники вершинами вверх соответствуют концентрации  $\phi = 0.02$ , треугольники вершинами вниз, кружки и квадратики – 0.01. Если для магнитной жидкости на основе керосина результаты теоретических расчетов и экспериментальных данных близки, то для магнитной жидкости на основе воды, даже при малых концентрациях, наблюдается существенное различие в результатах экспериментальных данных как между собой, так и при сравнении с теоретическими расчетами.

Таким образом, с ростом температуры вязкость магнитных жидкостей, как и всех обычных жидкостей; полученные зависимости во всех работах типичны.



**Рис. 5.** Зависимости  $\eta(H)/\eta(0)$  от *H* для магнитной жидкости на основе керосина;  $\varphi = 0.01(1)$  и 0.14(2).

## ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ОТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Магнитные жилкости от обычных коллоилных суспензий отличаются тем, что их свойства легко можно изменять с помощью внешнего магнитного поля. Это открывает целый ряд возможностей их физического и технического применения. В первоначальных теориях разбавленных магнитных жидкостей, не учитывающих взаимодействия между феррочастицами [24-26], для объяснения магнитовязкого эффекта, т.е. увеличения вязкости под действием внешнего магнитного поля, использовалась вращательная вязкость, проявляющаяся в том, что приложенное внешнее поле предотвращает свободное вращение магнитных частиц в завихренном гидродинамическом потоке. Хотя проведенные расчеты в этих теориях показывают увеличение вязкости магнитной жидкости с повышением значения внешнего магнитного поля, как отмечается в [27], при бесконечно сильном внешнем магнитном поле максимальное значение вращательной вязкости не может превышать значение  $(3/2)\eta_0\phi$ , где  $\eta_0$  – вязкость жидкости-носителя. В этом случае при максимальной возможной объемной концентрации феррочастиц, соответствующей их плотной упаковке, вязкость магнитной жидкости всего на 10% превышает вязкость жидкости основы.

С другой стороны, теоретические и экспериментальные работы, выполненные в последние годы [28–31], показывают существование сильного магнитовязкого эффекта. Согласно этим данным, под действием внешнего поля вязкость может увеличиваться от нескольких десятков до сотен раз.

В ранее выполненных работах [32–35] мы тоже, ради упрощения задачи, кинетические уравнения строили таким образом, что они описывали эволюцию феррочастиц на фоне жидкости-



**Рис. 6.** Зависимости  $\eta(H)/\eta(0)$  от *H* для магнитной жидкости на основе воды.

носителя. Хотя проведенные нами расчеты физических характеристик магнитных жидкостей находились в удовлетворительном согласии с другими литературными данными, влияние магнитного поля не так существенно изменяло свойства магнитных жидкостей, как наблюдается в экспериментах.

Учет диполь-дипольного и стерического взаимодействий магнитных частиц позволяет удовлетворительно описать физические свойства магнитных жидкостей. Из-за больших сложностей при описании физических свойств магнитных жидкостей часто приходится прибегать к упрощенной модели. В работах [28–31] сильное увеличение вязкости под действием магнитного поля объясняется на основе предположения о существовании в магнитной жидкости цепочечных агрегатов.

Хотя в нашей теории образование цепочечных и других гетерогенных кластеров не предполагалось, учет диполь-дипольного взаимодействия позволял обнаружить магнитовязкий эффект в магнитных жидкостях, удовлетворительно согласующийся с экспериментами.

На рис. 5 и 6 приведены результаты теоретических расчетов на основе выражения (6) и проведено их сравнение с экспериментальными данными. Результаты расчетов для магнитной жидкости на основе керосина продемонстрированы на рис. 5; кривые 1 и 2 соответствуют концентрациям  $\varphi = 0.05$  и 0.14 при  $\sigma_f = 3.7$  нм, кривые 3 и 4 соответствуют этим же концентрациям при  $\sigma_f = 5$  нм.

На рис. 6 приведены экспериментальные данные и результаты расчетов для магнитной жидкости на основе воды. Значки демонстрируют результаты экспериментов [15, 16, 36] для концентрации 0.01, 0.005 и 0.14, соответственно. Как видно, для обеих магнитных жидкостей с возрастанием напряженности магнитного поля вязкость нелинейно увеличивается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор существующих экспериментальных работ и анализ теоретических моделей позволяет заключить, что, хотя зависимости вязкости разбавленных магнитных жидкостей от концентрации и температуры удовлетворительно можно описать классическими теориями, описание вязкости концентрированных магнитных жидкостей на основе идеальных моделей невзаимодействующих частиц не дает желаемого результата.

Полученное на основе неравновесной статистической теории аналитическое выражение для коэффициента сдвиговой вязкости магнитных жидкостей, в отличие от классических теорий и в согласии с экспериментальными данными, удовлетворительно описывает концентрационную и температурную зависимости вязкости, как разбавленных, так и концентрированных магнитных жидкостей. Учет диполь-дипольного взаимодействия феррочастиц позволил обнаружить сильный магнитовязкий эффект в исследуемых магнитных жидкостях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Einstein A. // Annalen der Physik. 1906. V. 19. P. 289.
- 2. *Mooney M.* // J. Colloid Sci. 1951. V. 6–8. № 1. P. 162. https://doi.org/10.1016/0095-8522(51)90036-0
- 3. *Krieger I.M., Dougherty T.J.* // J. Rheology. 1959. V. 3. № 1. P. 137.
- https://doi.org/10.1122/1.548848
- 4. *Batchelor G.K.* // J. Fluid Mech. 1977. V. 83. P. 97. https://doi.org/10.1017/S0022112077001062
- 5. *Розенцвейг Р.* Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 356 с.
- Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D. // J. Appl. Polymer Sci. 1971. V. 15. P. 2007.
- 7. Лебедев А.В. // Коллоидн.журн. 2009. Т. 71. № 1. C. 78; Lebedev A.V. // Colloid Journal. 2009. V. 71. № 1. P. 82. https://doi.org/10.1134/S1061933X09010104
- 8. *Колчанов Н.В., Колесниченко Е.В.* // Вестн. Пермск. ун-та. 2017. № 4 (38). С. 37. https://doi.org/10.17072/1994-3598-2017-4-37-44
- Mahbubul I.M., Saidur R., Amalina M.A. // International J. Heat and Mass Transfer. 2012. V. 55. № 4. P. 874. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.10.021
- Комилов К., Зарипов А., Убайди А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1279; Komilov K., Zaripov A.K., Obaidi Abdul Majid // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 8. Р. 1726. https://doi.org/10.31857/S0044453720080166

- Одинаев С., Акдодов Д.М., Шарифов Н.Ш., Мирзоаминов Х. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1063; Odinaev S., Akdodov D.M., Sharifov N.S., Mirzoaminov K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 6. Р. 954. https://doi.org/10.1134/S0036024410060129
- 12. Полунин В.М. Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей. М.: Физматлит, 2012. 384 с.
- Полунин В.М., Ряполов П.А., Шельдешова Е.В., Бридский А.В. // Сб. научн. трудов, 18-я Международная Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям, 2018. С. 245.
- 14. Sundar L.S., Singh M.K., Sousa A.C.M. // Int. Commun. in Heat and Mass Transf. 2013. V. 44. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.02.014
- Malekzadeh A., Pouranfard A.R., Hatami N. et al. // J. Appl. Fluid Mechanics. 2016. V. 9. № 2. P. 693. https://doi.org/10.18869/acadpub.jafm.68.225.24022
- 16. Вишвков С.А., Русинова Е.Б., Сафронов А.П. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 336; Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Safronov A.P. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 2. Р. 327. https://doi.org/10.7868/S0044453715020375
- 17. Shahsavar A., Saghafian M., Salimpour M.R., Shafii M.B. // Heat Mass Transfer. 2016. V. 52. № 10. P. 2293. https://doi.org/10.1007/s00231-015-1743-8
- Матусевич Н.П. // Проблемы механики магнитных жидкостей. Минск: ИТМО АН БССР, 1981. С. 3.
- 19. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
- 20. *Варламов Ю.Д., Каплун А.Б.* // Магнитная гидродинамика. 1986. № 3. С. 43.
- 21. *Кронкалнс Г.Е., Майоров М.М., Фертман В.Е. //* Магнитная гидродинамика.1984. № 2. С. 38.
- 22. *Kalikmanov V.I.* Statistical Physics of Fluids. Basic Concepts and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. 260 p. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04536-7
- 23. *Гуров К.П.* Основания кинетической теории. М.: Наука, 1966. 352 с.
- 24. Шлиомис М.И. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 112. С. 427.
- 25. Rosensweig R.E., Kaiser R., Miskolczy G. // J. Colloid Interface Sci. 1969. V. 29. № 4. P. 680. https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90220-3
- Райхер Ю.Л., Русаков В.В. // Коллоидн. журн. 2008. Т. 70. № 1. С. 85; Raikher Yu.L., Rusakov V.V. // Colloid Journal. 2008. V. 70. № 1. Р. 77. https://doi.org/10.1007/s10595-008-1012-3
- 27. *Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И.* // Журн. прикл. мех. и техн. физики. 1974. № 4. С. 41.
- Zubarev A.Yu., Iskakova L.Yu. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. № 38. P. S2771. https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/38/S16
- 29. Pop L.M., Odenbach S. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. № 38. P. S2785. https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/38/S17

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

- 30. Andhariya N., Chudasama B., Patel R. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2008. V. 323. № 1. P. 153. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.018
- Zubarev A.Yu., Iskakova L.Yu. // JETP. 1995. V. 80. № 5. P. 857–866.
- 32. Одинаев С., Комилов К., Зарипов А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1120; Odinaev S., Komilov K., Zaripov A. // Russ. J. Phys. Chem. A, 2008. V. 82. № 6. Р. 986. https://doi.org/10.1134/S0036024408060228
- 33. Одинаев С., Комилов К., Зарипов А. // Журн. физ. хим. 2010. Т. 84. № 7. С. 1368; Odinaev S., Komilov

K., Zaripov A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 7. P. 1242. https://doi.org/10.1134/S0036024410070265

- 34. *Комилов К., Зарипов А.* // Докл. АН Республики Таджикистан. 2012. Т. 55. № 5. С. 372.
- 35. *Комилов К., Зарипов А.К.* // Вестн. ТНУ. Серия естественных наук. 2017. № 1/4. С. 99.
- 36. Vasilescu C., Latikka M., Knudsen K.D. et al. // Soft Matter, Royal Society of Chemistry. 2018. V. 14. P. 6648. https://doi.org/10.1039/c7sm02417g

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 544.32

# КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ IN SITU ЭНТАЛЬПИИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2021 г. Р. Р. Мансуров<sup>а,\*</sup>, С. Д. Чернюк<sup>а</sup>, А. П. Сафронов<sup>а,b</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Российская академия наук, Уральское отделение, Институт электрофизики, 620016, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: renat.mans@gmail.com Поступила в редакцию 29.01.2021 г. После доработки 07.04.2021 г. Принята к публикации 08.04.2021 г.

Методом изотермической микрокалориметрии исследовано окисление красителя метилового оранжевого (MO) в водном растворе под действием окислительно-восстановительной системы — реактива Фентона (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), а также в водной суспензии наночастиц диоксида титана марки P25, проявляющих фотокаталитическую активность под действием УФ-облучения. В работе использовали калориметрическую ячейку оригинальной конструкции, обеспечивающую перемешивание суспензии TiO<sub>2</sub>, содержащей краситель метиловый оранжевый, при одновременном УФ-облучения. Показано, что процесс окисления MO в обоих случаях сопровождался значительным тепловыделением. С учетом степени превращения MO были рассчитаны значения энтальпии окисления красителя, которые составили –(10.6 ± 0.06) × 10<sup>6</sup> Дж/моль для реакции окисления MO в присутствии частиц диоксида титана.

*Ключевые слова*: фотокаталитическая активность, диоксид титана, наносуспензии, микрокалориметрия

DOI: 10.31857/S0044453721100186

Особую роль среди технологий "зеленой химии" занимают процессы усовершенствованного окисления (Advanced oxidation processes (AOPs)). Данные процессы основаны на образовании сильных окислителей, главным образом гидроксильных радикалов (•OH), способных эффективно разрушать широкий спектр загрязняющих веществ органической природы, включая красители и антибиотики [1].

Процессы усовершенствованного окисления достаточно многочисленны и в настоящее время активно исследуются. В основном они различаются между собой методом инициирования активных радикалов. Исторически первым представителем данной группы процессов является реакция Фентона, основанная на каталитическом разложении перекиси водорода в присутствии солей железа (II) в водной среде [2]. В настоящее время одним из наиболее эффективных процессов усовершенствованного окисления является реакция разложения перекиси водорода при УФоблучении. Однако использование данной реакции для разрушения органических загрязнителей энергозатратно, поскольку требует использования УФ-излучения с длиной волны менее 300 нм. Кроме того, ее практическое применение вызывает трудности, связанные с транспортировкой и хранением химически нестабильной перекиси водорода.

Гетерогенный фотокатализ с использованием наночастиц  $TiO_2$  лишен данных недостатков. Он также является процессом усовершенствованного окисления, занимая при этом особую позицию среди них, что обусловлено главным образом высокой эффективностью, доступностью, дешевизной, безопасностью и химической стабильностью наночастиц  $TiO_2$  [3]. В этой связи вполне закономерным выглядит повышенное внимание исследователей к теме гетерогенного фотокатализа [4]. При этом особый интерес представляет изучение фотокаталитической активности частиц in situ, непосредственно при УФ-облучении [5].

В литературе имеется незначительное число работ, посвященных термохимическому изучению процессов усовершенствованного окисления. Так, изотермическая микрокалориметрия использовалась для изучения окисления муравьиной кислоты с применением реактива Фентона на основе мелкодисперсного минерала гетита в качестве источника ионов железа [6]. Было показано, что кинетика реакции окисления муравьиной кислоты с применением реактива Фентона гетерогенного типа описывается уравнением типа Ленгмюра—Хиншельвуда.

Ли с сотр. методом микрокалориметрии изучали фотокаталитическую активность частиц Ag/AgCl [5], а также частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [7]. В данных двух работах был впервые применен метод фотокалориметрии для изучения фотокаталитического окисления органических красителей (метиленовый синий и родамин Б). Подвод УФизлучения в калориметрическую ячейку был осуществлен посредством оптоволокна [7]. Авторы выделяют два этапа реакции фотокаталитического окисления органического красителя: (1) поглощение тепла фотокатализатором с продуцированием гидроксильных радикалов и (2) выделение тепла при непосредственном фотокаталитическом окислении красителя. Авторы проделали большой объем экспериментальной работы по постановке нового метода изучения фотокаталитической активности. При этом, однако, не все проблемы экспериментального плана были успешно преодолены, что также признают сами авторы. Первая проблема обусловлена отсутствием взаимной компенсации тепловых потоков двух ячеек, в которых проводится УФ-облучение. Вторая проблема связана с отсутствием перемешивания частиц фотокатализатора при УФ-облучении, что обусловило низкий уровень аналитического сигнала от калориметрической ячейки.

В настоящей работе мы использовали метод микрокалориметрии для исследования in situ фотокаталитической активности наночастиц диоксида титана относительно окисления органического красителя метилового оранжевого. В более ранних работах мы исследовали методом спектрофотометрии кинетику фотокаталитического окисления метилового оранжевого в водных суспензиях TiO<sub>2</sub> [8] и полиакриламидных гидрогелях, наполненных ТіО<sub>2</sub> [9]. Цель данной работы состояла в измерении энтальпии реакции фотокаталитического окисления молекул красителя метилового оранжевого в присутствии наночастиц диоксида титана в водной среде при УФ-облучении, а также энтальпии окисления данного красителя в водном растворе под действием реактива Фентона (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), как модельной системы сравнения. В работе был использован калориметр переворотного типа, обеспечивающий перемешивание суспензии частиц ТіО2 в калориметрической ячейке с одновременным УФ-облучением.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Характеристика фотокатализатора диоксида титана

В качестве фотокатализатора был использован нанодисперсный диоксид титана марки "P25" производства Evonik. Удельная поверхность была определена методом БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3020 и составила величину 45.2 м<sup>2</sup>/г.

Электронно-микроскопические фотографии порошка были получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100. Методом графического анализа микрофотографий определяли распределение частиц по размерам, считая их сферическими, из которых были вычислены средние размеры частиц. Среднечисловой диаметр частиц  $d^n(\Pi \Im M)$  составил 39 нм. Средневзвешенный диаметр  $d^w(\Pi \Im M) - 115$  нм. Существенное отличие среднечисловых и средневзвешенных размеров указывает на то, что распределение частиц по размерам является широким.

Фазовый состав порошка был охарактеризован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Discover в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка была выполнена с использованием программы TOPAS 2.1 с ритвельдовским уточнением параметров. Установлено, что доминирующей является фаза анатаза (размер ОКР = 25 нм, параметры решетки: a = 3.786 Å, c == 9.507 Å), содержание которой равнялось 88 мас. %. Согласно литературным данным [10], именно фаза анатаза способствует проявлению фотокаталитической активности у наночастиц TiO<sub>2</sub>. Помимо фазы анатаза была обнаружена фаза рутила (размер ОКР = 36 нм, параметры решетки: a = 4.594 Å, c = 2.959 Å), содержание которой составило 12 мас. %.

Эффективную ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) диоксида титана определяли оптическим методом на основании спектров диффузного отражения в области 190–1400 нм, которые были получены на спектрофотометре UV-2600 Shimadzu с помощью приставки "интегрирующая сфера" (integrating sphere isr-2600 plus). Численное значение ширины запрещенной зоны определяли путем экстраполяции к оси энергии фотонов линейной части графика зависимости ( $\alpha hv$ )<sup>2</sup> = f(hv) [11]. Значение ШЗЗ составило 3.38 эВ.

Измерения размеров, а также распределения по размерам частиц диоксида титана в водной суспензии проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-ZetaPlus. Измерения дзета-потенциала частиц диоксида титана в водной среде проводили методом электрофоретического рассеяния света (ЭФРС) на том же приборе. Суспензию для измерений размера и дзета-потенциала частиц готовили при помощи встряхивания, без применения каких-либо высокоэнергетических методов диспергирования.

#### Микрокалориметрическое измерение in situ

Для измерения теплового эффекта реакции окисления красителя метилового оранжевого в присутствии реактива Фентона, а также в присутствии частиц фотокатализатора при УФ-облучении использовали микрокалориметр типа Кальве марки Setaram C80 с возможностью переворота калориметрического блока. При этом использовали два типа ячеек.

При исследовании реакции Фентона использовали стандартную ячейку для смешения компонентов посредством переворота (рис. 1а). Ячейка представляет собой стальной стакан, содержащий внутренний стакан меньшего объема. Во внутренний стакан помещали 1 мл раствора красителя определенной концентрации совместно с 1 мл 6 мМ раствора соли Мора. Во внешний стакан помещали 1 мл 0.3% водного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Соотношение  $[Fe^{2+}]$  :  $[H_2O_2]$  составило 1 : 14. В работе [12] было применено аналогичное соотношение компонентов реактива Фентона при изучении окисления красителя метиленового синего. После термостатирования с помощью встроенного в калориметр устройства совершали три переворота рабочего блока, в результате чего содержимое внешнего и внутреннего стаканов смешивалось, что инициировало реакцию Фентона. Тепловой эффект процесса рассчитывали путем интегрирования кривой тепловыделения. В качестве модельного органического соединения, подвергаемого окислению, выступал метиловый оранжевый [13].

При исследовании гетерогенного фотокатализа необходимость в разделении исходных компонентов системы отсутствовала. Реакция окисления красителя в данном случае инициировалась излучением УФ-спектра, поступавшим в ячейку по оптоволокну (Thorlabs M93L01) от источника  $У\Phi$  (Thorlabs M365FP1), спектр излучения которого имеет пик в районе 365 нм. Схема измерительной ячейки калориметра представлена на рис. 1б. Оптоволокно присоединялось к ячейке калориметра посредством соединения типа SMA905. Оптоволокно было изолировано от содержимого ячейки через оптическое стекло с герметизирующей прокладкой. Составные части ячейки стягивались фиксирующей гайкой. Интенсивность светового потока на выходе из оптоволокна составляла 60 мВт/см<sup>2</sup> по данным фотометра термопильного типа Thorlabs PM16-401.



Рис. 1. Схема измерительной ячейки калориметра переворотного типа без подвода (а) и с подводом (б) УФ-излучения; а: I – стальной стакан, 2 – внутренний стальной стакан, 3 – фиксирующая гайка с дном, 4 – фиксирующая гайка; б: I – фиксирующая гайка, 2 – оптоволокно, 3 – соединение SMA905, 4 – оптическое стекло в стальной оправе, 5 – стальной стакан, 6 – фиксирующая гайка с дном.

При измерениях теплового эффекта осуществляли перемешивание содержимого ячейки переворотом рабочего блока калориметра.

Предварительно были получены кривые тепловыделения следующих процессов: УФ-облучение в течение 15 мин при непрерывном переворачивании пустой ячейки (*I*), а также ячейки, наполненной суспензией 1 г/л TiO<sub>2</sub> (*2*) или 1мМ раствором красителя (*3*). Тепловые эффекты всех трех процессов, рассчитанные интегрированием кривой тепловыделения, были близки друг к другу по величине и составили в среднем 151.5  $\pm$  0.2 Дж. Эти данные показывают, что наличие суспензии частиц TiO<sub>2</sub> или раствора красителя в ячейке не влияет на количество тепла, регистрируемого при поглощении УФ-излучения ячейкой калориметра.

Для измерения теплового эффекта реакции фотокаталитического окисления красителя в ячейку заливали 3 мл раствора метилового оранжевого (MO) различной концентрации и добавляли навеску частиц TiO<sub>2</sub> для создания суспензии концентрацией 1 г/л. После термостатирования систему подвергали УФ-облучению в течение 15 мин при непрерывном переворачивании ячейки. Путем интегрирования полученных кривых



**Рис. 2.** Зависимость теплового эффекта реакции Фентона в зависимости от исходной концентрации красителя метилового оранжевого. Во врезке кривая тепловыделения реакции Фентона при отсутствии красителя.

тепловыделения были получены тепловые эффекты фотокаталитического окисления красителя под действием УФ-облучения в присутствии частиц TiO<sub>2</sub>. Из полученных значений вычитали полученную выше величину теплового эффекта при УФ-облучении ячейки с раствором красителя (151.5  $\pm$  0.2 Дж). Полученная разность является искомой величиной энтальпии реакции фотокаталитического окисления красителя MO.

После завершения калориметрического измерения суспензию извлекали из калориметрической ячейки и центрифугировали при 9000 об./мин в течение 15 мин с целью определения остаточной концентрации красителя методом спектрофотометрии при помощи оптоволоконного зонда спектрофотометра Thorlabs Transmission Dip Probe TP22. Предварительно проводили калибровку спектрофотометра по концентрации красителя метилового оранжевого (МО) степени чистоты "х.ч.". Измеряли оптическую плотность раствора при длине волны 464 нм. Для корректного измерения оптической плотности концентрированных растворов красителя применяли метод разбавления.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе исследований методом микрокалориметрии была изучена реакция окисления метилового оранжевого в присутствии реактива Фентона. Реактив Фентона является источником свободных радикалов — в процессе смешения его компонентов (раствора перекиси водорода и раствора соли железа (II)) происходит химическая реакция, продуцирующая радикалы-окислители [2]. На рис. 2 (врезка) представлена кривая тепловыделения, полученная при смешении компонентов реактива Фентона в ячейке калориметра при отсутствии красителя. Кривая тепловыделения имеет вид кривой с максимумом, типичный для тепловых эффектов, регистрируемых в калориметрии типа Кальве. Регистрируемый тепловой эффект составил –11.37 ± 0.57 Дж.

При смешении в ячейке калориметра реактива Фентона с раствором метилового оранжевого (MO) кривые тепловыделения имели аналогичный вид, но высота и площадь пиков тепловыделения увеличивались за счет теплового эффекта реакции окисления MO. На рис. 2 представлена зависимость регистрируемого интегрального теплового эффекта реакции окисления MO в присутствии реактива Фентона от исходной концентрации MO.

Видно, что в присутствии красителя МО экзотермический эффект реакции значительно возрастает тем в большей степени, чем выше концентрации МО. В то же время зависимость теплового эффекта от содержания МО не является линейной и демонстрирует тенденцию к насыщению. Было установлено, что краситель в калориметрическом опыте окислялся не полностью. Методом спектрофотометрии была измерена остаточная концентрация красителя после проведения калориметрического опыта. Установлено, что только при исходной концентрации красителя равной 1 мМ наблюдалось его полное окисление. В остальных случаях МО окислялся лишь частично. Согласно данным спектрофотометрии степень превращения МО составила 0.66 при исходной концентрации красителя равной 3 мМ и 0.46 при 6 мМ. Измеренные значения энтальпии окисления были скорректированы с учетом степени превращения МО. Рассчитанная таким образом энтальпия окисления красителя МО практически не зависела от исходной концентрации красителя и составила величину  $-(10.6 \pm 0.06) \times$ × 10<sup>6</sup> Дж/моль. Представляется уместным сравнить полученное значение энтальпии окисления красителя в присутствии реактива Фентона со стандартной энтальпией реакции полного окис-

ления МО кислородом ( $\Delta H_{crop}^0$ ) по реакции:

$$2C_{14}H_{14}N_3SO_3^- + 35.5O_2 \rightarrow$$
  
$$\rightarrow 28CO_2 + 13H_2O_2 + 3N_2 + 2HSO_4^-$$

Используя значение стандартных энтальпий образования приведенных в реакции веществ [14], по закону Гесса было рассчитано значение  $\Delta H_{\rm crop}^0$  (MO), которое составило величину –15.9 × × 10<sup>6</sup> Дж/моль (стандартная энтальпия образования иона C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> была рассчитана методом

молекулярного моделирования в программе CAChe 7.5 методом PM3 и составила величину – 300.8 кДж/моль). Полученное расчетное значение энтальпии полного окисления MO кислородом имеет тот же порядок величины, что и измеренное калориметрически значение энтальпии окисления MO реактивом Фентона. При этом последнее приблизительно в 1.5 раза меньше по абсолютной величине. Такое соотношение понятно, если предположить, что в присутствии реактива Фентона не наблюдалось полного окисления MO до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Вторым этапом работы было калориметрическое измерение энтальпии фотокаталитического окисления метилового оранжевого (МО) в присутствии частиц диоксида титана в водной среде. На рис. 3 представлено влияние исходной концентрации МО в растворе на тепловой эффект реакции фотокаталитического окисления красителя под действием УФ-облучения в течение 15 мин в присутствии частиц TiO<sub>2</sub> концентрации 1 г/л.

Из рис. 3 видно, что реакция окисления является экзотермической, а зависимость энтальпии реакции от концентрации МО в растворе имеет вид кривой с максимумом. При низких концентрациях МО тепловой эффект увеличивается пропорционально концентрации красителя. Начиная с концентрации 200 мкМ, происходит уменьшение теплового эффекта. Остаточная концентрация МО в ячейке была определена спектрофотометрически, что позволило рассчитать степень превращения красителя в калориметрической ячейке при разной исходной концентрации МО в растворе. Эти данные приведены в таблице 1. Там же представлены результаты расчета энтальпии фотокаталитического окисления МО в расчете на 1 моль при условии частичного превращения МО в процессе опыта. Видно, что величина энтальпии фотокаталитического окисления, рассчитанная на степень превращения МО практически не зависит от исходной концентрации красителя и составляет величину  $-(8.26 \pm 0.18) \times$  $\times 10^{6}$  Дж/моль.

Таким образом уменьшение теплового эффекта реакции ( $\Delta H_p$ ) связано с тем, что при высокой концентрации красителя не происходит его полного окисления. Мы предположили, что это связано с процессами агрегирования частиц TiO<sub>2</sub> в суспензии, что снижает их фотокаталитическую активность.

На рис. 4 представлены размер, а также величина дзета-потенциала частиц водной суспензии  $TiO_2$  в зависимости от концентрации красителя МО. Величина дзета-потенциала является характеристикой, определяющей стабильность водных суспензий.

Видно, что при увеличении концентрации красителя до 200 мкМ наблюдается рост размера



Рис. 3. Влияние исходной концентрации красителя на тепловой эффект реакции фотокаталитического окисления метилового оранжевого (МО) под действием УФ-облучения в течение 15 мин в присутствии частиц TiO<sub>2</sub> концентрации 1 г/л.

частиц от 150 до 250 нм, что обусловлено снижением величины дзета-потенциала суспензии по абсолютной величине. Дзета-потенциал частиц TiO<sub>2</sub> марки P25 в водной среде без использования специальных стабилизаторов положителен. Метиловый оранжевый — анионный краситель, поэтому он электростатически сорбируется на положительно заряженной поверхности частиц TiO<sub>2</sub>, снижая тем самым величину их дзета-потенциала вплоть до смены знака в изоэлектрической точке (ИЭТ). Следствием этого является агрегация частиц до размера более 3000 нм при концентрации красителя свыше 1000 мкМ.

Таким образом при концентрации красителя более 200 мкМ, отвечающей максимуму на зависимости энтальпии окисления от концентрации МО (рис. 3), наблюдается агрегация частиц TiO<sub>2</sub> в водной среде, что приводит к снижению их удель-

Таблица 1. Энтальпия реакции фотокаталитического окисления метилового оранжевого в водных растворах различной концентрации под действием УФ-облучения в течение 15 мин в присутствии частиц TiO<sub>2</sub>

<i>C<sub>исх</sub></i> (МО), мкМ	$-\Delta H_{\rm p},$ Дж	Степень превращения МО	$-\Delta H  imes 10^{6},$ Дж/моль
60	1.51	1.00	8.33
100	2.34	0.94	8.16
200	2.62	0.51	8.49
1000	2.01	0.08	8.33
2000	1.93	0.04	7.92
6000	1.54	0.01	8.33

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021



**Рис. 4.** Гидродинамический диаметр и величина дзета-потенциала частиц водной суспензии TiO<sub>2</sub> в зависимости от концентрации красителя метилового оранжевого.

ной поверхности. Это, в свою очередь, приводит к снижению фотокаталитической активности частиц  $TiO_2$ , что проявляется в снижении степени превращения молекул МО в результате их фотокаталитического окисления.

Как видно из табл. 1, среднее значение энтальпии реакции фотокаталитического окисления молекул красителя метилового оранжевого (МО) в присутствии частиц диоксида титана, рассчитанное с учетом степени превращения МО, составляет величину — $(8.26 \pm 0.18) \times 10^6$  Дж/моль. Полученный тепловой эффект меньше, чем при окислении МО с помощью реактива Фентона на 15%.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект химической реакции, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути ее протекания. В настоящей работе был изучен процесс окисления молекул красителя МО в водной среде радикалами-окислителями, индуцируемыми двумя путями: с помощью реакции Фентона и гетерогенного фотокатализа с использованием наночастиц TiO<sub>2</sub>. Еспредположить, что в обоих случаях ли продуцируются радикалы-окислители одного типа, то наблюдаемые различия в тепловых эффектах окисления МО в случае реакции Фентона и в случае гетерогенного фотокатализа, вероятно, обусловлены различиями в составе продуктов окисления красителя и их количественном соотношении. Следует отметить, что несмотря на значительное число публикаций по гетерогенному фотокатализу вообще и фотокаталитическому окислению красителей, в частности, вопрос детального механизма их окисления на поверхности фотокатализаторов остается открытым. Это обусловлено, прежде всего сложностью, многостадийностью процесса фотоиндуцирования радикалов-окислителей на поверхности наночастиц  $TiO_2$  в водной среде [10].

Таким образом, методом калориметрии измерена энтальпия реакции окисления молекул красителя метилового оранжевого (МО) в гомогенном водном растворе под действием реактива Фентона (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и в гетерогенной водной суспензии под действием УФ-облучения в присутствии фотокатализатора TiO<sub>2</sub>. В обоих случаях наблюдается выделение теплоты в процессе окисления МО. Установлено, что исходная концентрация красителя влияет на степень превращения метилового оранжевого как при его окислении реактивом Фентона, так и при фотокаталитическом окислении в присутствие частиц TiO<sub>2</sub> при УФ-облучении. С учетом степени превращения красителя были рассчитаны значения энтальпии окисления красителя MO, которые составили  $-(10.6 \pm$  $\pm 0.06$ )  $\times 10^{6}$  Дж/моль и  $-(8.26 \pm 0.18) \times 10^{6}$  Дж/моль в случае реактива Фентона и в случае фотокатализатора ТіО<sub>2</sub>, соответственно. По порядку величины оба значения согласуются с теоретически рассчитанной величиной энтальпии полного окисления красителя МО до углекислого газа и воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-60015.

Авторы выражают благодарность М.С. Валовой за помощь в измерении ширины запрещенной зоны образца TiO<sub>2</sub> с использованием оборудования центра коллективного пользования ИОС УрО РАН "Синтез и анализ органических соединений". Авторы также выражают благодарность А.М. Мурзакаеву, А.И. Медведеву и К.И. Шабановой за помощь в проведении измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Rauf M.A., Ashraf S.S.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 151. № 1–3. P. 10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026
- Zhang M. hui, Dong H., Zhao L., Wang D. xi, Meng D. // Sci. Total Environ. 2019. V. 670. P. 110. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180
- Konstantinou I.K., Albanis T.A. // Appl. Catal. B Environ. 2004. V. 49. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010
- Henderson M.A. //Surf. Sci. Rep. 2011. V. 66. № 6–7. P. 185.
  - https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001
- Li X. et al. //Appl. Catal. B Environ. 2016. V. 181. P. 79. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.036
- 6. *Nowicki L., Siuta D., Godala M.* // Thermochim. Acta. 2017. V. 653. № 1. P. 62. https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.04.006
- Li X. et al. // Appl. Catal. B Environ. 2017. V. 217. P. 591.
   https://doi.org/10.1016/j.apcath.2017.05.086
  - https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.086

- Mansurov R.R. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 2. P. 179. https://doi.org/10.1134/S1070427217020033
- 9. Mansurov R.R., Safronov A.P., Lakiza N.V., Beketov I.V.// Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 10. P. 1712. https://doi.org/10.1134/S1070427217100238
- Schneider J. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 19. P. 9919. https://doi.org/10.1021/cr5001892
- López R., Gómez R. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 61. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9
- Dutta K., Mukhopadhyay S. // J. of Hazardous Mat. 2001. V. 84. P. 57. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00202-3
- Youssef N.A., Shaban S.A., Ibrahim F.A., Mahmoud A.S. // Egypt. J. Pet. 2016. V. 25. № 3. P. 317. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.017
- 14. *Lide D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2640 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 10, с. 1609–1611

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.27

# МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ МОНО-*н*-(1, 1, 3, 3-ТЕТРАМЕТИЛБУТИЛ) ФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

## © 2021 г. О. А. Федяева<sup>а,\*</sup>, Е. Г. Пошелюжная<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Омский государственный технический университет, Омск, Россия \*e-mail: kosatine@mail.ru Поступила в редакцию 01.02.2021 г. После доработки 01.02.2021 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Методами оптической микроскопии и УФ-спектроскопии исследованы морфология и оптические свойства эмульсий на основе моно-*н*-(1,1,3,3-тетраметилбутил) фенилового эфира полиэтиленгликоля, содержащих наночастицы сульфида кадмия. Установлено, что наночастицы не изменяют эллипсоидальную форму микрокапель эмульсии. Они располагаются в кольцах из связанной оксиэтиленовыми цепочками воды, окружающих микрокапли. Сдвиг максимума оптического пропускания в УФ-спектре эмульсий подтвердил химическое взаимодействие мицелл с синтезированными частицами.

*Ключевые слова*: тритон X-100, эмульсии, сульфид кадмия, размер частиц, спектр пропускания **DOI:** 10.31857/S0044453721100071

При изучении морфологии мицелл неионогенного поверхностно-активного вещества монон-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенилового эфира полиэтиленгликоля (коммерческое название Тритон Х-100) в водных растворах и эмульсиях нами было установлено, что они имеют форму вытянутых эллипсоидов вращения, окруженных кольцом из связанной оксиэтиленовыми цепочками воды [1]. На поверхности капель основной эмульсии располагаются более мелкие капли в виде слоев, которые смыкаются на концах главной оси эллипсоидов. Капли эмульсии соединяются между собой перемычками, внутренняя часть которых заполнена н-гексном, а внешняя часть образована из связанной НПАВ воды.

Целью данной работы явилось исследование морфологии и оптических свойств эмульсий системы тритон Х-100/*н*-гексан/вода при введении в них наночастиц сульфида кадмия.

Водные растворы НПАВ в области концентраций (0.2–2.56) ×  $10^{-3}$  моль/л готовили из коммерческого препарата Triton X-100 фирмы SIGMA-ALDRICH и деионизованной воды, полученной на приборе "Водолей". Эмульсии с различной концентрацией НПАВ готовили добавлением 1 мл 0.1 М растворов Na<sub>2</sub>S или CdCl<sub>2</sub> к 0.5 мл *н*-гексана и 5 мл раствора НПАВ. Синтез частиц сульфида кадмия осуществляли слиянием двух эмульсий, содержащих растворы  $Na_2S$  и CdCl<sub>2</sub>, с последующим перемешиванием в экстракторе ПЭ-8000 со скоростью 3000 об./мин в течение 5 мин. Приготовленную эмульсию переносили в грушевидную делительную воронку для разделения эмульсионного и водного слоев.

Морфологию капель дисперсной фазы водного слоя изучали методом оптической микроскопии на монокулярном микроскопе Биомед 2. Фотосъемку изображений с окуляра выполняли с помощью фотокамеры с разрешением 3248 × 2448 пикселей.

Спектры пропускания водного слоя эмульсий регистрировали на спектрофотометре Specol 1500 с использованием кварцевой кюветы толщиной 1 см. Из спектров пропускания в области 235–260 нм определяли ширину запрещенной зоны и размеры синтезированных частиц с использованием формул [2]:

$$(\alpha E)^2 = A(E - E_R),$$
  

$$E = \hbar \omega = 2\pi \hbar c / \lambda,$$
  

$$\alpha = -\frac{\lg T}{l},$$
  

$$E_R = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* R^2},$$





**Рис. 1.** Водная эмульсия Тритона X-100 при концентрации  $1.6 \times 10^{-3}$  моль/л, содержащая частицы CdS: а – исходная эмульсия; б – эмульсия после разрушения крупных микрокапель. Увеличение микроскопа 1600 крат.

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения; T — пропускание в относительных единицах; l — толщина поглощающего слоя в сантиметрах; E — энергия фотона, эВ; A — коэффициент, не зависящий от частоты падающего излучения;  $E_R$  — ширина запрещенной зоны полупроводника с размером частиц R;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны объемного полупроводника;  $m^*$  — приведенная масса экситона,  $\hbar$  — постоянная Планка;  $\omega$  — частота падающего излучения;  $\lambda$  — длина волны; c — скорость света. Для CdS:  $E_g = 2.5$  эВ и  $m^* = 0.16m_e$  ( $m_e$  — масса электрона). Ширина запрещенной зоны и размер синтезированных частиц оказались равными 5.16 эВ и 9.4 Å соответственно.



**Рис. 2.** Спектры пропускания водного раствора Тритона X-100 при концентрации  $0.4 \times 10^{-3}$  моль/л (*1*) и его эмульсий: исходной эмульсии (*2*); эмульсии с частицами CdS (*3*).

Согласно полученным данным, в системе тритон X-100 / *н*-гексан / вода большая часть синтезированных частиц после расслоения фаз эмульсий оказывается в органическом слое. Микроскопические исследования капель дисперсной фазы эмульсий показали, что частицы CdS располагаются в кольцах из связанной оксиэтиленовыми цепочками воды, окружающих ядра мицелл из *н*гексана, а также находятся во внешнем слое перемычек, соединяющих кольца и ядра микрокапель (рис. 1а). После разрушения крупных микрокапель, содержащиеся в них частицы сульфида кадмия в виде агрегатов переходят в раствор (рис. 16), а мелкие капли продолжают удерживать в себе синтезированные частицы.

Анализ спектров пропускания водных растворов и эмульсий Тритона X-100 показал, что интенсивность прошедшего света в эмульсиях, содержащих в своем составе частицы сульфида кадмия выше, чем в эмульсиях, не содержащих эти частицы (рис. 2). Возможно, встраивание в структуру микрокапель синтезированных частиц приводит к укрупнению мицелл, последующему разрушению эмульсий и увеличению прозрачности дисперсионной среды.

О химическом связывании частиц CdS и эмульсии НПАВ указывает смещение максимума при  $\lambda = 246$  нм в спектрах пропускания, отвечающего светорассеянию на мицеллах в водных растворах и эмульсиях Тритона X-100 [2]. Так, при введении в эмульсию частиц CdS максимум светопропускания смещается в сторону больших длин волн и соответствует  $\lambda = 260$  нм. Сравнение размеров частиц сульфида кадмия (9.4 Å) с геометрическими параметрами эллипсоидальных мицелл Тритона X-100 (размеры полуосей a = b = 11.4 Å и c = 25.5 Å) позволяет заключить, что син-

тезированные частицы могут встраиваться в структуру мицелл НПАВ и изменять состояние связанной оксиэтиленовыми цепочками воды [3, 4].

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что в системе тритон X-100/*н*-гексан/ вода при слиянии эмульсий, содержащих эквимолярные растворы Na<sub>2</sub>S и CdCl<sub>2</sub>, образуются частицы сульфида кадмия размером 9.4 Å. Частицы располагаются в кольцах из связанной оксиэтиленовыми цепочками воды, окружающих эллипсоидальные капли эмульсии. Сдвиг максимума оптического пропускания в спектре эмульсий Тритона X-100 при введении в них частиц сульфида кадмия указывает на химическое взаимодействие мицелл НПАВ с синтезированными частицами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Гусев А.И. // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. № 12. С. 1621.
- 2. *Micellization, Solubilization, and Microemulsions /* Ed. by *K.L. Mittal.* Boston: Springer, MA, 1977.
- Baglione M., Poggi G., Ciolli G. et al. // Materials. 2018. V. 11. P. 7.
- Robson R.J. and Dennis E.A. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1075.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536:(539.196.6:547.466)

# ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ГЛИЦИЛ-L-ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. С. Н. Гридчин<sup>а,\*</sup>, В. М. Никольский<sup>b</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия <sup>b</sup> Тверской государственный университет, Тверь, Россия

> \*e-mail: sergei\_gridchin@mail.ru Поступила в редакцию 02.02.2021 г. После доработки 02.02.2021 г. Принята к публикации 22.02.2021 г.

Потенциометрическим методом определены константы ступенчатой диссоциации глицил-L-глутаминовой кислоты при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5 (KNO<sub>3</sub>). Полученные данные экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром, и рассчитаны величины термодинамических констант диссоциации.

*Ключевые слова*: глицил-L-глутаминовая кислота, константы диссоциации, ионная сила, потенциометрический метод

DOI: 10.31857/S0044453721100095

Ранее [1-3] в нашей лаборатории были исследованы равновесия кислотно-основного взаимодействия в водных растворах D.L-аланил-D.Lсерина, D,L-аланил-глицина, D,L-аланил-D,Lлейцина, L-аланил-L-изолейцина, D.L-аланил-D,L-валина, D,L-аланил-D,L-аланина, D,L-аланил-D,L-аспарагина, глицил-L-аспарагина, глицил-L-аспарагиновой кислоты, глицил-D,L-серина, глицил-D,L-треонина, глицил-D,L-валина, L-валил-L-валина, D,L-валил-D,L-лейцина, L-лейцил-L-лейцина, D,L-лейцил-глицина, глицил-D,L-лейцина, глицил-глицина, глицил-βаланина, β-аланил-β-аланина и β-аланил-глицина, проанализировано влияние ионной силы раствора на реализацию исследованных процессов, и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций. В настоящей работе объектом исследования является глицил-L-глутамииновая кислота (H<sub>2</sub>L):

 $H_{3}N^{+}-CH_{2}-CO-NH CH(CH_{2}CH_{2}COOH)-COO^{-}.$ (1)

В литературе отсутствует информация о влиянии ионной силы на протолитические равновесия указанного дипептида. В то же время эта информация имеет первостепенное значение для описания равновесий в растворах соединений с пространственным разделением зарядовых центров (амино- и карбоксилатных групп), поскольку большинство существующих схем теоретической оценки влияния концентрационных условий на

изменение термодинамических характеристик реакций основано на моделях электростатических взаимодействий в предположении геометрически правильной сферической или эллипсоидальной формы заряженных частиц, и приемлемые по точности результаты могут быть получены лишь после определения индивидуальных для каждой конкретной системы эмпирических параметров экстраполяционных уравнений. определение которых, в свою очередь, требует предварительного экспериментального исследования соответствующих равновесий в широком интервале значений ионной силы раствора. Поэтому целью настоящей работы является потенциометрическое исследование процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах глицил-L-глутаминовой кислоты при нескольких значениях ионной силы и определение значений термодинамических констант соответствующих реакций.

Протолитические равновесия в растворах глицил-L-глутаминовой кислоты исследованы методом потенциометрического титрования при 298.15 К и значениях ионной силы 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 и 1.5 моль/л. В качестве "фонового" электролита использован нитрат калия. Точный объем раствора дипептида помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Начальная концентрация дипептида варьировалась в интервале  $4 \times 10^{-3}$ — $6 \times 10^{-3}$  моль/л. Титрование проводили стандартными растворами гидроксида калия и азотной кислоты, содержащими "фоновый"

I(KNO <sub>3</sub> )	$H_3L^+ = H_2L + H^+$	$  H_2 L = H L^- + $ + $H^+ $	$HL^{-} = L^{2-} + H^{+}$
0	$2.87\pm0.04$	$4.59\pm0.04$	$8.77\pm0.04$
0.1	$2.87\pm0.04$	$4.39\pm0.04$	$8.36\pm0.03$
0.3	$2.90\pm0.04$	$4.35\pm0.03$	$8.31\pm0.03$
0.5	$2.92\pm0.04$	$4.37\pm0.03$	$8.29\pm0.04$
1.0	$2.96\pm0.04$	$4.43\pm0.03$	$8.38\pm0.04$
1.5	$3.01\pm0.04$	$4.47\pm0.04$	$8.49\pm0.04$

Таблица 1. Величины рК диссоциации глицил-L-глутаминовой кислоты при 298.15 К

электролит, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования за счет разбавления.

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-миливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла  $\pm 0.1$  мВ. Температуру потенциометрической ячейки и электродов поддерживали с точностью  $\pm 0.05$  К. Перед снятием каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали по стандартным растворам HNO<sub>3</sub> и КОН, содержащими "фоновый" электролит для создания необходимой ионной силы.

Обработку потенциометрических данных осуществляли по программе PHMETR, предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [4]. В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений рK:

$$F = \sum \left( \lg[\mathrm{H}^+]_{j, \Im \mathrm{KCH}} - \lg[\mathrm{H}^+]_{j, \operatorname{paccq}} \right)^2 \to \min, \quad (2)$$

где  $\lg[H^+]_{j,эксп}$ ,  $\lg[H^+]_{j,рассч}$  – логарифмы равновесных концентраций, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях *рК*. Для минимизации критериальной функции использован модифицированный алгоритм Хука–Дживса [5]. Расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу Бринкли [6]. Величины констант диссоциации исследуемого дипептида, найденные при 298.15 К и *I* = 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 и 1.5 (KNO<sub>3</sub>), представлены в табл. 1. В качестве примера на рис. 1 приведена диаграмма равновесий в водном растворе глицил-L-глутаминовой кислоты при *T* = 298.15 К и *I* = 0.5 (KNO<sub>3</sub>), рассчитанная с использованием определенных нами констант диссоциации дипептида.

Величины термодинамических констант ступенчатой диссоциации глицил-L-глутаминовой кислоты, также представленные в табл. 1, рассчитывали экстраполяцией данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу (рис. 2) по уравнению с одним индивидуальным параметром [7]:

$$pK + A\Delta z^2 I^{1/2} / (1 + 1.6I^{1/2}) = pK^{\circ} - bI, \qquad (3)$$

где рK и р $K^{\circ}$  — отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации соответственно при конечной и нулевой ионных силах, A — по-



Рис. 1. Диаграмма протолитических равновесий глицил-L-глутаминовой кислоты при 298.15 К и I = 0.5 (KNO<sub>3</sub>).



**Рис. 2.** Влияние ионной силы раствора на константы ступенчатой диссоциации глицил-L-глутаминовой кислоты при 298.15 К ("фоновый" электролит – нитрат калия).

стоянная теории Дебая–Хюккеля,  $\Delta z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц, *I* – ионная сила раствора, *b* – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [7]. Найденные значения рК позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий с участием глицил-L-глутаминовой кислоты как в солевых растворах, так и при стандартных условиях (I=0). Полученные константы ионизации, в частности, могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования с участием исследуемого дипептида.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рам-

ках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0009).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gorboletova G.G., Kochergina L.A.* // J. Term. Anal. Cal. 2007. V. 87. № 2. P. 561.
- 2. Гридчин С.Н. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1649.
- 3. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутова О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 6. С. 69.
- 4. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. //* Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С.10.
- 5. *Химмельблау Д*. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 417 с.
- 6. *Бугаевский А.А., Дунай Б.А.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
- 7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.353

# ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ ПРИ 293 К

© 2021 г. В. В. Сергеев<sup>*a*,\*</sup>

<sup>а</sup> Национальный университет "Львовская политехника", Львов, Украина \*e-mail: valentyn.v.sergeyev@lpnu.ua, vsergeev14@gmail.com Поступила в редакцию 09.03.2021 г. После доработки 09.03.2021 г. Принята к публикации 23.03.2021 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии смешения бинарных растворов бутилметакрилата с гексаном, бензолом, ацетонитрилом, 1,2-дихлорэтаном и уксусной кислотой при 293 К и атмосферном давлении. Установлено, что во всем диапазоне концентраций энтальпия смешения для растворов гексана, ацетонитрила и уксусной кислоты принимает положительные значения, а для бензола и 1,2-дихлорэтана имеет знакопеременный характер.

*Ключевые слова*: энтальпия смешения, бутилметакрилат, ацетонитрил, бензол, гексан, 1,2-дихлорэтан, уксусная кислота

DOI: 10.31857/S004445372110023X

Метакриловая кислота и ее эфиры являются важными исходными веществами, как для существующих, так и для перспективных технологий производства различных полимеров с широким спектром свойств. Бутилметакрилат (БМК) один из самых широко используемых эфиров метакриловой кислоты в химической технологии. Ацетонитрил, бензол, гексан, 1,2-дихлорэтан и уксусная кислота — растворители, которые часто используют в технологии для проведения полимеризации и других химических процессов.

Избыточным свойствам растворов метакриловой кислоты и ее эфиров посвящено большое количество опубликованных работ. Джордж и др. [1] определили значения теплоты смешения и избыточные объемы смесей метилметакрилата с бензолом, толуолом, *n*-ксилолом, циклогексаном и простыми эфирами. В работах [2–5] определены плотность и избыточный мольный объем растворов бутилметакрилата, аллилметакрилата и метакриловой кислоты в бензоле, толуоле, циклогексане и тетрагидрофуране. В [6, 7] определены избыточный объем и вязкость для растворов эфиров акриловой и метакриловой кислот.

Вместе с тем, публикации, посвященные прямому калориметрическому определению энтальпии смешения бутилового эфира метакриловой кислоты с органическими растворителями, в доступной нам литературе не были найдены. Эта работа продолжает серию наших публикаций [8– 13], посвященных определению характеристик молекулярных взаимодействий между растворителями и мономерами акрилового ряда, в частности, определению влияния свойств растворителя на термодинамические параметры растворов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества, используемые для определения энтальпии смешения, произведены MERCK (Германия) и дополнительно очищены многократной перегонкой, а бензол и уксусная кислота, кроме того – перекристаллизацией. Вещества идентифицировали по значениям показателя преломления и плотности, а чистоту веществ определяли хроматографически. Определенные нами значения показателей преломления, плотностей веществ и содержание основного компонента, а также литературные данные приведены в табл. 1.

Энтальпии смешения определяли на дифференциальном микрокалориметре МИД-200 с использованием ампульной методики. Ячейку для смешивания и боек изготавливали из стекла, а уплотняющую прокладку — из тефлона. Объем ячейки, в которой происходило смешивание, составлял 15.870 см<sup>3</sup>. Один из компонентов смеси (растворитель) заливали непосредственно в ячейку, а второй (бутилметакрилат) запаивали в стеклянную ампулу, общая масса компонентов составлял 3-4 г. Ячейку и ампулу до и после заполнения веществом взвешивали с точностью  $5 \times 10^{-5}$  г. Затем заполненную ячейку с ампулой загружали в микрокалориметр, который термостатировали с

#### СЕРГЕЕВ

Вещество	$n_{\rm D}^{20}$		ρ, Γ	/см <sup>3</sup>	μ, D	С, мас. %	
	Ι	II	Ι	II			
Ацетонитрил	1.3437 [15]	1.3441	0.7828 [15]	0.7821	3.94	99.8	
Бензол	1.5011 [15]	1.5011	0.8790 [15]	0.8787	0	99.9	
Гексан	1.3750 [15]	1.3751	0.6594 [15]	0.6593	0	99.9	
1,2-Дихлорэтан	1.4448 [16]	1.4445	1.2530 [16]	1.2538	1.27	99.8	
Уксусная кислота	1.3715 [17]	1.3716	1.0492 [17]	1.0493	1.7	99.9	
Бутилметакрилат	1.4240 [16]	1.4241	0.8948 [16]	0.8941	—	99.9	

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики компонентов исследованных растворов (I – литературные данные, II – наши результаты)

Обозначения: µ – дипольный момент, С – содержание основного компонента.

точностью 0.1 К при температуре 293.0 К. После установления теплового равновесия в системе ампулу разбивали при помощи стеклянного бойка. Мощность теплового потока между ячейками микрокалориметра фиксировали вольтметром, с точностью 1 мкВ, что соответствовало тепловому потоку в  $8 \times 10^{-6}$  Вт. После каждого эксперимента калориметр калибровали с помощью внутренней системы калибровки.

Для уменьшения суммарного количества теплоты, которое выделяется в результате частичной конденсации компонента, находящегося непосредственно в ячейке, и частичного испарения компонента из разбитой ампулы, в ампулу заливали компонент с меньшим давлением насыщенного пара, в нашем случае — бутилметакрилат.

Для проверки надежности представленной методики проводили серию экспериментов по определению энтальпии смешения эквимолекулярного раствора бензол — гексан. Полученное значение 884.3 ± 3.4 Дж/моль отличается от опубликованного в справочнике [14] значения 883.4 Дж/моль не более, чем на ошибку эксперимента.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 для каждого эксперимента приведены масса бутилметакрилата  $m_{9}$ , масса растворителя  $m_{p}$ , мольная доля x более легколетучего компонента раствора, в данном случае — растворителя (в табл. 2 указан первым), количество теплоты, выделившейся или поглотившейся в ходе эксперимента Q и энтальпия смешения исследованных растворов  $\Delta_{mix}H$ .

На рис. 1 представлены зависимости энтальпии смешения исследованных растворов от концентрации растворителя. Экспериментально полученные энтальпии смешения при разных значениях концентрации аппроксимировали степенными полиномами:

$$\Delta_{\rm mix}H = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4$$

Для оценки степени доверия к аппроксимационным полиномам концентрационной зависимости энтальпии смешения рассчитана среднеквадратичная дисперсия *Sn* экспериментальных точек от значений, рассчитанных при помощи полинома. Коэффициенты полиномов и значения дисперсии приведены в табл. 3.

С использованием зависимости энтальпии смешения  $\Delta_{mix}H$  исследованных систем от концентрации были рассчитаны значения парциальных мольных энтальпий компонентов, при помощи уравнений:

$$\overline{H}_1 = \Delta_{\min} H + x_2 (d\Delta_{\min} H/dx_1),$$
  
$$\overline{H}_2 = \Delta_{\min} H - x_1 (d\Delta_{\min} H/dx_1).$$

Значения парциальных мольных энтальпий компонентов растворов приведены в табл. 4.

Для систем уксусная кислота-БМК и гексан-БМК концентрационная зависимость энтальпии смешения представляет собой симметричную параболу с максимумом, соответствующим эквимолекулярному составу. Поэтому можно предположить, что в данных системах ассоциация разноролных молекул или отсутствует, или соответствует эквимолекулярному составу [14]. Для системы ацетонитрил-БМК максимум концентрационной зависимости энтальпии смешения соответствует 60 мол. % растворителя, а для систем бензол-БМК и 1,2-дихлорэтан-БМК минимум концентрационной зависимости энтальпии смешения соответствует 33 мол. % растворителя, что указывает на возможные ассоциации разнородных молекул в данных системах при указанных концентрациях.

Знак и величина теплоты смешения определяется соотношением энергий межмолекулярного взаимодействия разнородных молекул в растворе и однородных в чистых компонентах.

Энтальпия смешения бутилметакрилата с 1,2дихлорэтаном принимает отрицательные значения во всем исследованном диапазоне концен-

## ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

т. т.	т <sub>р</sub> , г	$x_1$	<i>Q</i> , Дж	$\Delta_{\rm mix} H$ , Дж/моль	т <sub>э</sub> , г	т <sub>р</sub> , г	$x_1$	<i>Q</i> , Дж	$\Delta_{\rm mix} H$ , Дж/моль
	Ацет	гонитрил-І	5MK			Γ	ексан-БМ	К	
3.55690	0.25689	0.2001	8.02	256.3	1.71430	1.57180	0.6021	17.37	573.4
2.77735	0.41670	0.3420	12.49	420.7	2.24710	3.19760	0.7013	26.14	494.1
2.07580	0.61895	0.5081	17.48	588.9	1.53690	3.78956	0.8027	19.82	361.8
2.03260	0.90760	0.6073	23.24	638.3		1,2-Д	ихлорэтан–	БМК	1
1.66125	1.95555	0.8031	31.08	523.9	3.24950	0.59320	0.2078	-6.61	-229.2
Бензол–БМК				1	2.95035	1.05965	0.3404	-8.46	-269.0
3.51236	0.53691	0.2177	-1.21	-38.2	2.19330	1.52955	0.5005	-7.02	-227.4
3.08575	0.76860	0.3120	-1.56	-49.4	1.43390	2.32870	0.7000	-3.89	-115.7
2.17935	1.22070	0.5049	-1.37	-44.4	1.84825	5.10100	0.7986	-3.94	-61.0
2.08670	1.18390	0.5081	-1.29	-43.2		Уксусн	ая кислота	–БМК	1
1.65895	2.05230	0.6925	-0.44	-11.6	2.86890	0.31256	0.2051	5.56	218.9
1.76540	3.96120	0.8033	0.22	3.5	1.89870	0.38510	0.3245	5.24	265.2
Гексан–БМК			1.84695	0.81120	0.5099	7.57	285.7		
3.68515	0.53250	0.1925	11.40	355.1	1.78980	1.78060	0.7021	11.20	265.2
2.89625	0.76650	0.3040	14.51	495.9	1.51355	2.52369	0.7980	11.87	225.3
2.69190	1.70550	0.5111	23.25	600.4					

Таблица 2. Теплоты смешения для систем бутилметакрилат-растворитель при 293 К

траций, что свидетельствует об образовании более энергетически сильных связей между разнородными молекулами в растворе по сравнению с индивидуальными веществами. Энтальпия смешения с бензолом также отрицательна почти во всем диапазоне концентраций и принимает относительно небольшие значения (до -50 Дж/моль), что показывает практически равноценность связей между однородными и разнородными молекулами в растворе. Для остальных исследованных растворителей энтальпия смешения с бутилметакрилатом имеет положительные значения, что



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости энтальпии смешения растворов бутилметакрилата при 293 К в ацетонитриле (*1*), бензоле (*2*), гексане (*3*), 1,2-дихлорэтане (*4*) и уксусной кислоте (*5*).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

#### СЕРГЕЕВ

Растворитель	$a_0$	<i>a</i> <sub>1</sub>	<i>a</i> <sub>2</sub>	<i>a</i> <sub>3</sub>	$a_4$	<i>Sn,</i> Дж/моль
Ацетонитрил	0.79	1187.63	449.19	-353.76	-1284.47	4.15
Бензол	0.11	-177.05	-250.06	1281.30	-854.49	0.99
Гексан	0.19	2072.01	-769.21	-2586.91	1283.76	0.86
1,2-Дихлорэтан	0.23	-1724.00	3213.00	-1234.26	-255.17	1.47
Уксусная кислота	-0.02	1749.15	-4256.81	5099.71	-2592.04	0.24

Таблица 3. Коэффициенты полиномов концентрационной зависимости энтальпии смешения растворов бутилметакрилата

демонстрирует образование более слабых связей между разнородными молекулами в растворе по сравнению с однородными.

**Таблица 4.** Парциальные мольные энтальпии компонентов растворов бутилметакрилата, Дж/моль

<i>x</i> <sub>1</sub>	$\overline{H}_1$	$\overline{H}_2$	$\overline{H}_1$	$\overline{H}_2$
	ацетонитр	ил – БМК	бензол	– БМК
0.10	1259.1	-2.6	-191.7	0.3
0.20	1278.4	-5.4	-156.9	-6.3
0.30	1233.6	10.7	-99.2	-25.8
0.40	1121.2	72.8	-39.1	-58.3
0.50	947.0	217.8	9.1	-97.5
0.60	726.1	491.3	37.2	-131.2
0.70	482.7	948.6	43.2	-140.8
0.80	250.4	1653.9	31.0	-101.9
0.90	72.0	2681.0	11.1	16.4
	гексан	– БМК	1,2-дихлорэ	тан – БМК
0.10	1858.4	12.7	-1148.8	-29.4
0.20	1561.2	66.2	-702.4	-107.3
0.30	1228.6	177.9	-373.1	-216.1
0.40	899.4	355.8	-147.6	-336.3
0.50	603.0	598.5	-10.9	-446.6
0.60	359.8	895.5	54.1	-524.0
0.70	180.7	1227.0	66.1	-543.6
0.80	67.5	1564.0	45.8	-478.6
0.90	12.8	1868.1	15.6	-300.5
	уксусная кис	лота – БМК		
0.10	1073.5	33.1		
0.20	676.5	101.1		
0.30	462.7	170.7		
0.40	355.4	227.4		
0.50	296.4	275.3		
0.60	246.3	337.1		
0.70	184.4	454.5		
0.80	108.5	687.3		
0.90	35.3	1114.5		

Для исключения влияния концентрации при сопоставлении энтальпии смешения бутилметакрилата с различными растворителями проанализируем энтальпии смешения эквимолекулярных растворов. В порядке увеличения теплоты смешения эквимолекулярного раствора растворители можно расположить в ряд: 1,2-дихлорэтан < бензол < уксусная кислота < ацетонитрил < гексан.

Для полярных растворителей величина энтальпии смешения возрастает с увеличением их дипольного момента, возможно, вследствие того, что энергия межмолекулярных взаимодействий между разнородными молекулами не в состоянии компенсировать энергию разрыва межмолекулярных связей между молекулами растворителя, которая возрастает с увеличением их дипольного момента.

Особый интерес вызвали значения теплот смешения с неполярными бензолом и гексаном, если с первым из упомянутых растворителей теплота смешения близка к нулю, то теплота смешения эквимолекулярного раствора гексана с бутилметакрилатом имеет наибольшее из исследованных растворов значение (более 600 Дж/моль). Для систем такого типа теплота смешения в большей степени определяется изменениями энергии ориентационного взаимодействия, сопровождающими образование раствора и, по всей видимости, относительно компактные молекулы бензола тратят значительно меньше энергии на ориентационные взаимодействия по сравнению с практически линейными молекулами гексана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *George J., Sastry N.V., Prasad D.H.L.* // Fluid Phase Equilibria.2003. V. 214. P. 39.
- 2. Peralta R.D., Infante R., Cortez G., Wisniak J. // Physics and Chemistry of Liquids. 2005. V. 43 (3). P. 249.
- 3. Wisniak J., Peralta R.D., Infante R. et al. // Thermochimica Acta. 2005. V. 437 (1–2). P. 1.
- Wisniak J., Cortez G., Peralta R.D. et al. // J. Sol. Chem. 2007. V. 36 (8). P. 997.
- Peralta R.D., Infante R., Cortez G., Wisniak J. // Chem. Engng. Comm. 2007. V. 194 (5). P. 635.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 10 2021

1618

- 6. *Sastry N.V.* // Intern. J. Thermophys. 1996. V. 17. № 6. P. 1289.
- 7. Sastry N.V. // Ibid. 1997. V. 18. № 6. P. 1387.
- Serheyev V. // Chem. & Chem. Technol. 2012. V. 6. № 1. P. 15.
- 9. *Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я.* // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 4. С. 684.
- 10. Сергеев В.В., Дибривний В.Н., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 2. С. 205.
- Сергеев В.В. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 3. С. 370.

- 12. *Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я.* // Там же. 2015. Т. 89. № 3. С. 409.
- 13. Сергеев В.В., Дибривний В.Н., Ван-Чин-Сян Ю.Я. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 5. С. 869
- 14. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 256 с.
- 15. Справочник химика / Под общ. ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1966. Т. 2. 448 с.
- Химический энциклопедический словарь / Глав. ред. И.Л. Кнунянц, М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
- 17. Свойства органических соединений. Справочник / Под. ред. А.А. Потехина, Л.: Химия, 1984. 520 с.

# ПАМЯТИ ОЛЕГА ЯКОВЛЕВИЧА САМОЙЛОВА (1921–1980)

DOI: 10.31857/S0044453721100228



Исполнилось 100 лет со лня рожления вылающегося ученого, автора открытия явления отрицательной гидратации, предложившего новый молекулярно-кинетический подход к жидким растворам. Этот подход основан на физике жидкого состояния конденсированной, но подвижной фазы. В этом подходе подчеркивалось, что подвижность частиц в жидкости зависит не от полной энергии взаимодействия частиц, а от изменения этой энергии на малых расстояниях от частицы. Самойлов смог объяснить такие экспериментальные факты, как уменьшение вязкости растворов солей больших однозарядных ионов по сравнению с чистой водой и увеличение подвижности молекул воды в этих растворах. Важным было то, что увеличивается подвижность воды именно вблизи иона, несмотря на большую энергию взаимодействия его с водой. Это явление названо отрицательной гидратацией.

Термодинамика не могла этого объяснить. В 36 лет Самойлов написал свой основной труд – книгу "Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов" (М.: Изд-во АН СССР, 1957. 179 с.), которая была сразу переведена на японский язык, потом – на немецкий, затем – на английский. В 1957 г. О.Я. Самойлов был приглашен на Discussion Faraday Society, но не поехал и послал тезисы доклада. Против Самойлова выступил Henry Frank, предлагая свою модель гидратации, согласно которой, увеличение подвижности воды в растворах больших однозарядных ионов происходит во второй гидратной сфере иона. 24 года не было ясно, кто прав. Шли бурные научные дискуссии. За Самойлова были H.G. Hertz и ЯМРщики, которые исследовали ядерную магнитную релаксацию в водных растворах солей на центральных ионах (<sup>7</sup>Li<sup>+</sup>, <sup>133</sup>Cs<sup>+</sup>). Термодинамики были за H. Frank'a. Спор решил Alfons Geiger, опубликовав в 1981 г. в Berichte der Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie расчеты методом молекулярной динамики подвижности молекул воды в первой и второй гидратных сферах модельной частицы размера ксенона с разными зарядами, показав, при каком отношении заряда к радиусу частицы прав Самойлов, а при каком – прав Фрэнк. Это было в 1981 году, а О.Я. Самойлов умер в 1980 г.

Но его книга была уже широко известна. Именно им был сформулирован новый молекулярно-динамический подход к исследованию растворов и поставлен ряд очень важных научных вопросов: молекулярный механизм подвижности частиц в жидких растворах, связь структуры раствора с подвижностью частиц, образующих раствор, зависимость физико-химических свойств раствора от подвижности частиц жидкости и т.д. Этот подход нашел живой отклик и применение в молекулярной биологии, в геологических исследованиях, в фундаментальной и прикладной науке — физической химии.

Появилась масса работ — теория и компьютерный эксперимент, рассеяние холодных нейтронов и динамическое рассеяние света, ядерно-магнитная и диэлектрическая релаксация, спектральные методы — работы мировой научной мысли, поддерживающие и развивающие идеи О.Я. Самойлова.

После выхода его книги в Москву в ИОНХ СССР потянулись ученые со всего Советского Союза. Был необходим семинар, где можно было обсуждать научные проблемы, и О.Я. Самойлов создал такой семинар: "Всесоюзный (Всероссийский) семинар по изучению структуры жидкостей и растворов", который до сих пор продолжает работать и, следуя О.Я. Самойлову, поддерживать и развивать фундаментальную науку.

Научные труды и имя Олега Яковлевича Самойлова неразрывно связаны с наукой о жидкостях и растворах.

Сотрудники, коллеги и ученики О.Я. Самойлова М.Н. Родникова, Г.Г. Маленков, А.К. Лященко, А. Geiger